

- Hoang N., Uto K. 2003. Geochemistry of Cenozoic basalts in the Fukuoka district (northern Kyushu, Japan): implications for asthenosphere and lithospheric mantle interaction. *Chemical Geology* **198**: 249-268.
- Kawabata H., Shuto Kenji 2005. Magma mixing recorded in intermediate rocks associated with high-Mg andesites from the Setouchi volcanic belt, Japan: implications for Archean TTG formation. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**: 241-271.
- Lugmair, G.W., Carlson, R.W. 1978. The Sm–Nd history of KREEP. In: *Proc. 9th Lunar Planet. Sci. Conf.* pp. 689–704.
- Ohara Y., Fujioka K., Ishizuka O., Ishii T. 2002. Peridotites and volcanics from the Yap arc system: implications for tectonics of the southern Philippine Sea Plate. *Chemical Geology* **189**: 35-53.
- Piercey S.J., Mortensen J.K., Creaser R.A. 2003. Neodymium isotope geochemistry of felsic volcanic and intrusive rocks from the Yukon-Tanana Terrane in the Finlayson Lake region, Yukon, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* **40**: 77-97.
- Shuto Kenji, Hirahara Yuka, Ishimoto Hiroyuki, Aoki Atsushi, Jinbo Akira, Goto Yoshihiko. 2004. Sr and Nd isotopic compositions of the magma source beneath north Hokkaido, Japan: comparison with the back -arc side in the NE Japan arc. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **134**: 57-75.
- Skuf P.K., Theart H.F.J. 2005. Geochemical and tectono-magmatic evolution of the volcano-sedimentary rocks of Pechenga and other greenstone fragments within the Kola Greenstone Belt, Russia. *Precambrian Research* **141**: 1-48.
- Tamura Y., Tani K., Ishizuka O., Chang Q., Shukuno H., Fiske R.S. 2005. Are arc basalts dry, wet, or both? Evidence from the Sumisu caldera volcano, Izo-Bonin arc, *Japan Journal of Petrology* **46**: 1769-1803.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C. 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* **168**: 279–281.

Table 2- Nd isotopic compositions of the Jndi-1 standard.

Date	run#	Filament current [mA]	¹⁴⁶ Nd intens (V)	¹⁴² Nd/ ¹⁴⁴ Nd	2σ St Error (abs)	¹⁴³ Nd / ¹⁴⁴ Nd	2σ St Error (abs))	¹⁴⁵ Nd / ¹⁴⁴ Nd	2σ St Error (abs))	¹⁴⁸ Nd / ¹⁴⁴ Nd	2σ St Error (abs))	¹⁵⁰ Nd / ¹⁴⁴ Nd	2σ St Error (abs))	¹⁴⁶ Nd / ¹⁴⁴ Nd	2σ St Error (abs))	Nd loaded (ng)	# cycles
13-Sep-05	36	2200	1,927	1,141803	6	0,512097	3	0,348412	2	0,241592	3	0,236456	3	0,722983	7	90	100
13-Sep-05	38	2213	2,205	1,141819	6	0,512093	4	0,348405	2	0,241590	2	0,236457	3	0,722655	1	90	100
13-Sep-05	40	2300	3,715	1,141821	6	0,512096	3	0,348404	1	0,241594	2	0,236462	2	0,722679	2	90	100
13-Sep-05	41	2133	1,054	1,141815	6	0,512093	4	0,348408	3	0,241590	3	0,236452	6	0,722732	3	90	100
13-Sep-05	42	2210	2,089	1,141828	8	0,512098	2	0,348408	2	0,241597	2	0,236457	5	0,722334	1	90	100
13-Sep-05	43	2210	1,866	1,141834	7	0,512097	3	0,348403	2	0,241592	3	0,236455	3	0,722429	1	90	100
13-Sep-05	44	2220	1,847	1,141829	12	0,512094	3	0,348405	2	0,241586	3	0,236449	4	0,722514	1	90	100
10-Oct-05	64	2120	1,719	1,141840	8	0,512090	2	0,348410	2	0,241589	2	0,236466	4	0,723979	2	90	100
10-Oct-05	65	2310	0,780	1,141756	14	0,512090	3	0,348406	4	0,241597	4	0,236438	5	0,724016	4	90	100
28-Nov-05	69	4500	1,075	1,141730	21	0,512087	4	0,348411	2	0,241580	3	0,236477	5	0,724441	17	90	100
5-Dec-06	355	2200	6,149	1,141788	7	0,512089	3	0,348411	1	0,241590	2	0,236445	2	0,723682	2	30	100
5-Dec-06	356	2000	1,921	1,141874	22	0,512110	5	0,348406	3	0,241584	4	0,236463	4	0,720952	13	30	50
5-Dec-06	356b	2000	2,695	1,141802	7	0,512092	4	0,348406	2	0,241592	4	0,236458	5	0,722514	9	30	50
5-Dec-06	357	2100	0,939	1,141835	18	0,512111	6	0,348407	7	0,241593	7	0,236448	12	0,721269	10	30	50
5-Dec-06	357b	2100	0,955	1,141833	14	0,512106	3	0,348410	7	0,241575	5	0,236444	4	0,722050	8	30	50
5-Dec-06	358	2000	1,022	1,141888	22	0,512121	8	0,348408	5	0,241592	5	0,236487	8	0,719713	3	30	50
5-Dec-06	358b	2000	0,904	1,141880	22	0,512113	14	0,348407	6	0,241579	10	0,236469	13	0,720118	2	30	50
5-Dec-06	359	2100	1,795	1,141801	11	0,512093	8	0,348402	7	0,241587	2	0,236451	4	0,722253	11	30	50
12-Dec-06	360	2250	6,345	1,141811	27	0,512119	14	0,348410	9	0,241576	4	0,236424	10	0,723696	1	120	40
12-Dec-06	360b	2500	1,324	1,141828	19	0,512100	9	0,348408	6	0,241581	5	0,236431	8	0,723440	2	120	40
Average				1,141821		0,512099		0,348407		0,241588		0,236454		0,722523			
2σ Std Dev (abs)				0,000037		0,000010		0,000003		0,000007		0,000015		0,001255			
2σ Std Err (abs)				0,000008		0,000002		0,000001		0,000001		0,000003		0,000281			

Síntese petrográfica e geoquímica da fácies de borda do albite granito Madeira e caracterização química do pirocloro e columbita associados.

Luiz Alberto Vedana, Vitor Paulo Pereira, Evandro Fernandes de Lima, Artur Cezar Bastos Neto.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Abstract

The granites of Mapuera Suite (1.89 - 1.87Ga) and Madeira Suite (1.82 - 1.79Ga) are intrusives in volcanic rocks of Iricoumé Group in the Pitinga Province (AM – Brazil). The Madeira granite contains important tin ore mineralization. It is divided in four facies: biotite-amphibole sienogranite, biotite-alkaline feldspar granite, feldspar alkaline granite (*hipersolvus* porphyritic granite) and albite granite. The albite granite facies is subdivided in albite granite of nucleus (AGN) and albite granite of border (AGB). In this work is presented some petrographic and geochemistry aspects of AGB and the pyrochlore and columbite chemistry. Data of MEV and electronic microprobe make possible verify that pyrochlore of AGB presents a compositional transformation with the hydrothermal alteration. With the advance of this process the U/Pb pyrochlore is transformed to Pb/U pyrochlore, and after to U pyrochlore, and finally to columbite.

Key words : Pitinga, pyrochlore, albite granite.

Introdução

A Província Pitinga situa-se na porção sul do Escudo das Guianas, no Cráton Amazônico e abrange parte dos municípios de Presidente Figueiredo e Urucará, com as coordenadas geográficas centrais entre 0°45'S e 60°00'W (Fig. 1).

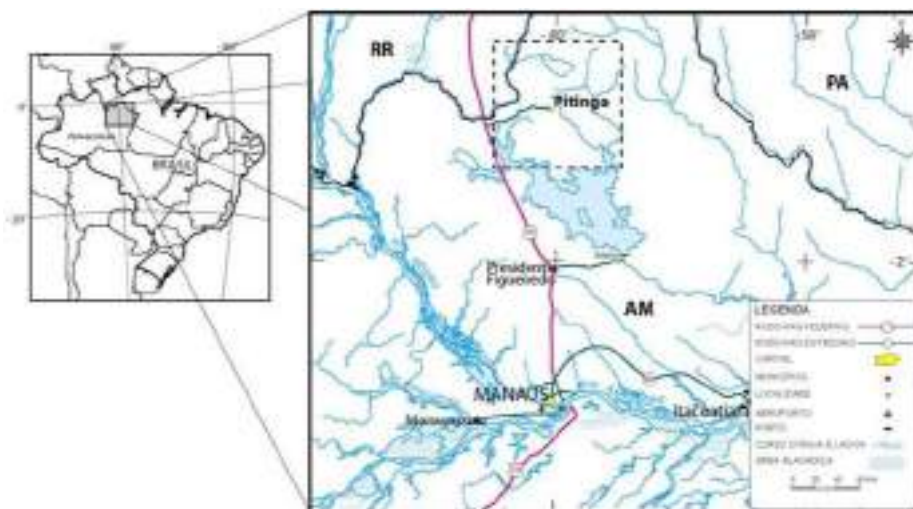


Figura 1. Mapa de localização da mina de Pitinga.

Esta província é formada, na maior parte, por rochas com idade paleoproterozóica, que são constituídas por granitóides e vulcanitos ácidos e intermediários e por rochas básicas e rochas sedimentares. As unidades graníticas são as Suítes Mapuera (1,89 e 1,87Ga) e Madeira (1,82 e 1,79Ga), esta última representada por corpos graníticos (Madeira, Água Boa e Europa, segundo Costi *et al.*, 2000), que são intrusivos em rochas vulcânicas ácidas e intermediárias do Grupo Iricoumé (1,89 e 1,88Ga, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Costi *et al.*, 2000), conforme ilustrado na figura 2.

A importância econômica da província está vinculada à descoberta de cassiterita aluvionar pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, através da realização de mapeamento geológico básico (Veiga Jr. *et al.* 1979). O ciclo produtivo de estanho data de 1982, com a definição de reservas aluvionares e a descoberta de minério primário associado a granitos da Suíte Madeira. O granito homônimo possui uma superfície de exposição de cerca de 60km² divididos em quatro fácies, descritas por Costi (2000) como fácies precoces (anfíbólio-biotita-sienogranito e biotita-feldspato alcalino-granito) e como fácies tardias (feldspato alcalino-granito *hipersolvus* porfirítico e albite granito). A fácies albite granito foi subdividida por este autor em albite granito de núcleo (AGN) e albite granito de borda (AGB), contendo ainda um termo transicional entre as duas subfácies (Fig. 3).

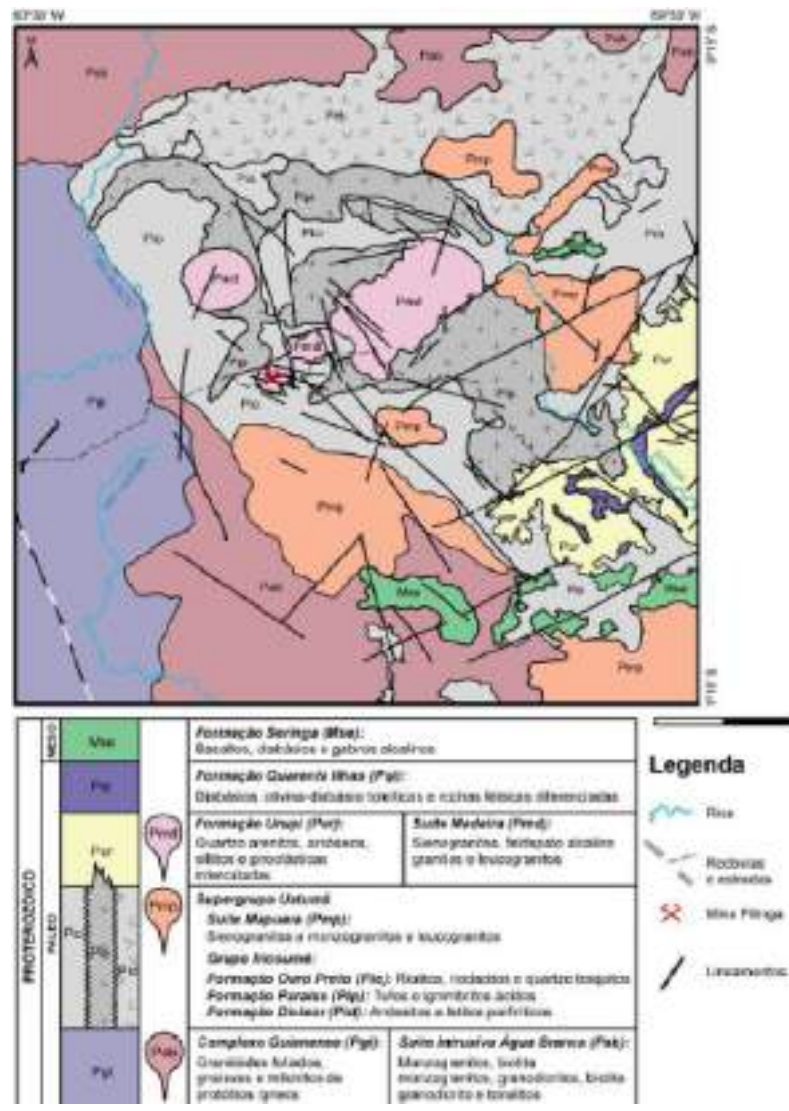


Figura 2. Mapa geológico da província de Pitinga (modificado de Ferron, 2006).

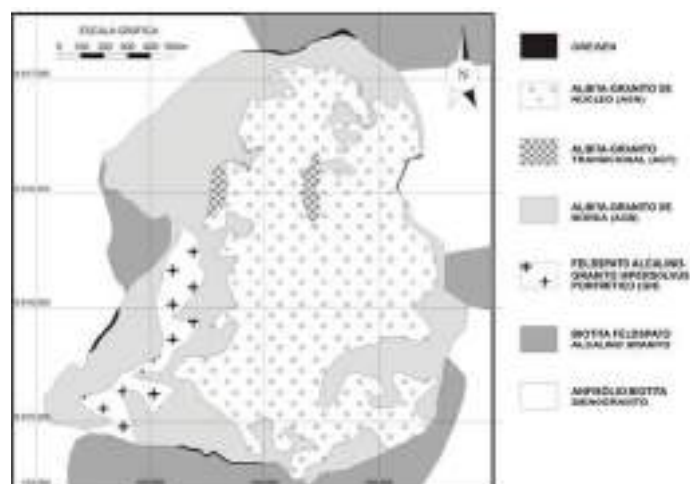


Figura 3. Granito Madeira. Modificado de Minuzzi 2005.

Em 1986 foi identificada criolita disseminada e, a partir de sondagens realizadas em 1989, corpos de criolita maciça, além de minério de Nb e Ta (Pirocloro) restrito à fácies albita granito. Neste trabalho, o AGB é caracterizado geoquimicamente, a partir de análises de 14 amostras de rocha total por fluorescência de raios X (FRX). Também são apresentados os dados de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de microsonda eletrônica do pirocloro. A fácies albita granito possui uma geometria alongada com direção N-S, sendo as relações de campo sugestivas de contemporaneidade com a fácies granito *hipersolvus*. Estas fácies tardias são intrusivas nas demais e formam pegmatitos e greisens nas porções de borda. Na fácies albita granito a subfácies AGN é a predominante, possui cor cinza-clara, sendo composta por albita, quartzo, feldspato potássico e, subordinadamente, por criolita, zircão, gagarinita, xenotima, polilitionita, riebeckita, pirocloro, mica escura rica em ferro, cassiterita e magnetita. Os contatos entre o AGN e o AGB são transicionais, constatando-se um aumento da oxidação, que destaca a cor avermelhada, no AGB (Costi 2000). A textura porfirítica é dominante, sendo que a matriz fina e oxidada é responsável pela tonalidade avermelhada da fácies. Mineralogicamente o AGB é constituído por quartzo anédrico, com inclusões de albita, definindo uma textura poiquilítica, e por pertitas. O quartzo apresenta extinção ondulante e feições de recuperação; a albita possui grãos com dimensões variadas, sendo, em geral, subédricos como as pertitas, cujas dimensões são inferiores a 0,5mm. Os minerais máficos são a polilitionita, que ocorre como palhetas de até 3mm e envolvendo feldspatos, a biotita, a clorita e o zircão, além de cassiterita, pirocloro, columbita e fluorita; esta última geralmente preenchendo clivagens e fraturas. As fases opacas são a galena, a esfalerita e a pirita.

De acordo com Costi (2000), fluidos residuais do sistema (autometassomatismo) foram responsáveis pela transformação da composição peralcalina original do AGB para metaluminosa a peraluminosa. De acordo com esse autor, os contrastes geoquímicos decorrentes do extremo enriquecimento em flúor e em outros elementos, que atuaram como despolimerizadores, determinaram uma acentuada redução de viscosidade dos líquidos graníticos residuais e devem ter influenciado o processo de cristalização do albita granito.

Dados de química de rocha total obtidos recentemente (ACTLAB-Canadá), aliados a investigação da columbita pelo uso de microsonda eletrônica (UNB) acompanhado de EDS-MEV (UFRGS), permitiram uma caracterização preliminar do AGB e do minério associado.

A distribuição dos elementos maiores no AGB mostra uma variação de 67,09% a 79,82% nos teores de SiO_2 e de 8,51% a 13,91% nos de Al_2O_3 , onde o conteúdo molar deste óxido excede o conteúdo molar de álcalis e cálcio, na maioria das análises, caracterizando uma condição predominantemente peraluminosa. Esta fácies tem conteúdos muito baixos de MgO , próximo a zero, aliados aos teores de FeO da ordem de 1,89% a 5,70%. A concentração de alguns elementos traços é atípica, se consideramos os sistemas magmáticos conhecidos, e dá sustentabilidade à hipótese de participação de fenômenos hidrotermais ricos em flúor na evolução do AGB. Esta hipótese explica também a associação mineral de temperatura mais baixa: clorita + fluorita + columbita. Os conteúdos de Zr variam de 3.503 a 8.589ppm, os valores de Nb situam-se entre 821 e 1.726ppm e os de Y entre 74 e 434ppm. Os teores de Sr e Ba são, em média, de 25ppm e 1 80ppm, enquanto os conteúdos de Rb variam de 1009 até 4475ppm. Dados obtidos no MEV indicam que o pirocloro do AGB apresenta uma transformação composicional com o avanço da alteração hidrotermal, onde a composição U/Pb pirocloro transiciona para a variedade Pb/U pirocloro, após para U pirocloro e, finalmente, a transformação para columbita (fig. 4). Este tipo de transformação foi também observado por Minuzzi (2005) no AGN.

Dados preliminares obtidos através de microsonda eletrônica confirmam esta modificação composicional no pirocloro.

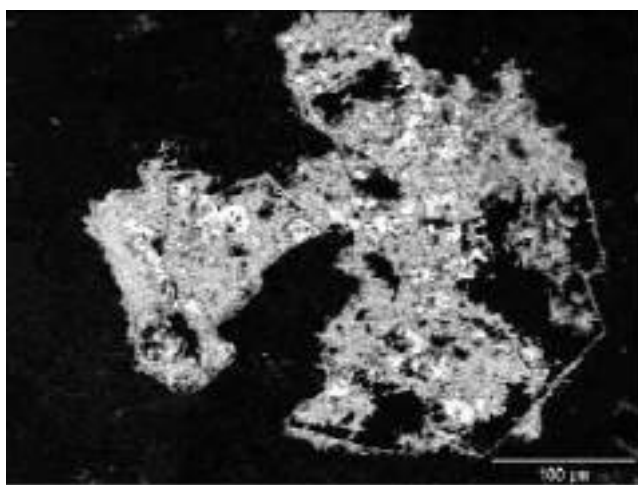


Figura 4. Fotomicrografia de pirocloro columbitizado ao MEV.

Conclusões

O Granito Madeira pertence à suíte homônima com idade (1,82 e 1,79Ga). Esta intrusão é constituída pelas fácies anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino-granito, alcalino-granito *hipersolvus* porfirítico e albita granito. A fácies albita granito foi subdividida, em estudos anteriores, em albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB). Este litotipo é porfirítico, com megacrístais de quartzo, que incluem albita, caracterizando uma textura poiquilítica. Raramente ocorrem fases máficas além de grãos euédricos de zircão, micas ferro litiníferas e cassiterita, sendo que a fluorita também ocorre de forma freqüente. Uma avaliação dos dados de litoquímica, especialmente dos elementos traços, dá sustentabilidade à hipótese de transformação da composição original do AGB por ação de fluidos ricos em flúor, que determinam também uma mudança da condição peralcalina para peraluminosa. Dados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica constituem uma nova contribuição na investigação do AGB, constando-se, tanto nas análises por MEV, como nos resultados de química mineral, a mudança composicional do pirocloro com o avanço da alteração hidrotermal. A ação dos processos hidrotermais gerou diferentes variedades de pirocloro, que culminaram na cristalização de columbita. Comparando os resultados das análises de pirocloro do AGN de Minuzzi (2005), com as análises do AGB, verifica-se que as composições são similares.

Referências bibliográficas

- Costi, H.T. 2000. *Petrologia de granitos alcalinos com alto Flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do albita-granito da mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. Tese de Doutorado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 345 p.
- Costi, H.T., Dall'Agnol, R. & Moura, C. A. V. 2000. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic Rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. *International Geology Review*. **42**: 832-849.
- Ferron, J. M. T. M. 2006. *Geologia regional, geoquímica e geocronologia Pb-Pb de rochas graníticas e vulcânicas paleoproterozóicas da Província Pitinga, Craton Amazônico*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 331p.
- Minuzzi, O. 2005. *Gênese e evolução da mineralização de criolita, pirocloro e columbita da subfácies albita granito de núcleo, mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. 182 f. Tese de Doutorado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Veiga Jr., J. P., Nunes, A. C. B., Fernandes, A. S., Amaral, J. E., Pessoa, M. R., Cruz, S. A. S. 1979. *Projeto Sulfetos de Uatumã*. Relatório Final, Manaus, DNPM/CPRM, 7 v.

CARACTERIZAÇÃO E EVOLUÇÃO QUÍMICA DE ANFIBÓLIOS EM GRANITOS PERALCALINOS DO COMPLEXO MORRO REDONDO (PR/SC), PROVÍNCIA GRACIOSA

Frederico C. J. Vilalva⁽¹⁾ & Silvio R. F. Vlach

Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

1: fredcjr@igc.usp.br

Abstract

Amphiboles are the main mafic minerals in peralkaline granites from the Morro Redondo Complex, an important occurrence of A-type granites from the Graciosa Province in southern Brazil. They appear as interstitial crystals, corresponding mainly to riebeckite-arfvedsonite, as well as richterite. Amphibole compositions in the less evolved granites vary from sodic-calcic to riebeckite, while in the more evolved granites compositional trends towards arfvedsonite are seen. In the first case, the compositional evolution indicates crystallization conditions in progressively more oxidizing environments, while in the second a reducing trend is usually inferred. This later reducing trend is, however, apparent. The inferred presence of Li in arfvedsonite indicates that crystallization developed under oxidizing conditions as high as or even higher than those found in the less evolved rocks.

Keywords: amphiboles, microanalysis, peralkaline granites

Introdução

O Complexo Morro Redondo (Góis, 1995), com cerca de 250 Km², é uma das maiores ocorrências de granitos de tipo-A da Província Graciosa (Gualda & Vlach, *no prelo*), uma importante província pós-colisional com idade neoproterozóica (ca. 580 Ma, Vlach et al., 2006), formada por mais de uma dezena de plútons graníticos e sieníticos de ambas as associações alcalina e aluminosa de granitos de tipo-A, na região sul-sudeste do Brasil.

O complexo aflora nas proximidades das cidades de Tijucas do Sul (PR) e Garuva (SC). É formado por dois plútons, um em que aparecem granitos *moderadamente peraluminosos* (Plúton Quiriri) e outro com termos *peralcalinos* (Plúton Papanduva). Rochas ácidas e básicas constituem uma associação vulcânica bimodal contemporânea.

As rochas que formam o Plúton Papanduva estão entre as mais evoluídas da Província Graciosa, com IA $[(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3] > 1,0$ (Kaul & Cordani 2000). Sua mineralogia inclui egirina e anfibólios essencialmente sódicos, contrastando com as composições mais cálcicas encontradas em outros plútons da província (*e.g.* granitos e sienitos da Serra da Graciosa - Gualda & Vlach, 2007; Plúton Corupá - Garin, 2003).

Neste trabalho apresenta-se uma caracterização química dos anfibólios presentes nas rochas do Pluton Papanduva e discute-se algumas implicações para a evolução petrogenética.

Aspectos geológicos e petrográficos gerais

O Plúton Papanduva aflora na porção norte do Complexo Morro Redondo. É constituído por álcali-feldspato granitos hipersolvus leucocráticos a hololeucocráticos, de granulação média a fina. De acordo com suas estruturas e texturas, são individualizadas quatro unidades distintas, denominadas informalmente de A, B, C e D.

As Unidades A e B são caracterizadas por teores mais elevados de quartzo (50-60 % modal) e por texturas deformacionais desde cataclásticas (Unidade B) até protomiloníticas (Unidade A), resultantes de eventos deformacionais tardi a pós-magmáticos. A Unidade C agrupa as rochas menos evoluídas do plúton. As estruturas são maciças e os teores de quartzo próximos de 20 %. A Unidade D compreende diques de álcali-feldspato microgranitos interpretados como o último evento magmático.

Ao microscópio as texturas são dominadas por uma trama de feldspato alcalino mesopertítico e quartzo, com anfibólios, egirina e minerais acessórios intersticiais. Os acessórios incluem zircão, fluorita, astrofilita, ilmenita, chevkinita e titanita. Nas rochas mais evoluídas da Unidade A, as texturas são marcadas por porfiroclastos de anfibólio sódico e feldspato potássico, em matriz granoblástica de quartzo, albita, feldspato potássico, egirina, e acessórios raros que conferem um caráter “agpaítico” às rochas (Vilalva & Vlach, 2006), como narsarsukita, britholita, nacareniobsita, zirconossilicatos de (Na, K) e ekanita, além de neptunita e enigmatita em amostras com ilmenita ausente.

Materiais e Métodos

Análises quantitativas pontuais (WDS) e imagens de elétrons retro-espalhados em modo composicional (BEI-Compo) de cristais representativos das diferentes variedades texturais de anfibólio do Plúton Papanduva foram obtidas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGC-USP, que conta com o equipamento JEOL-8600S. As condições

analíticas empregadas foram 15 keV, 20 nA, 5 µm e 15 keV, 20 nA e 1 µm para a voltagem de aceleração, corrente e diâmetro do feixe eletrônico para as análises pontuais e para as imagens BEI-Compo, respectivamente. As correções dos efeitos de matriz e redução dos valores de intensidades para porcentagens em peso de óxidos foram efetuadas utilizando o programa PROZA (Bastin & Heijligers 1990). As análises foram feitas ao longo de perfis núcleo-borda, com as variações composicionais mais relevantes evidenciadas pelas imagens eletrônicas.

As proporções catiônicas e a partição $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ foram calculadas de acordo com os procedimentos descritos em Gualda & Vlach (2005), uma variação do método de Schumacher (1997). O Li pode ser um componente significativo em anfibólios sódicos, com valores que podem superar 1,0 % em peso de Li_2O (cf. Hawthorne et al., 1993), ocasionando problemas no cálculo das fórmulas estruturais, particularmente em arfvedsonita (e.g., excesso de Si, deficiência no sítio C). Uma vez que a microsonda não o detecta, os seus teores foram estimados com o método de Oberti et al. (2003).

Aspectos texturais e quimismo mineral

Os anfibólios sódicos são predominantes no Plúton Papanduva. Aparecem como cristais isolados intersticiais, em agregados de 3 ou mais grãos ou como porfiroclastos alongados a estirados em amostras protomiloníticas. Sobrecrescimentos pós-magmáticos de cristais de egrina são relativamente comuns.

Nas rochas de estrutura **maciça** da Unidade C, o anfibólio é mais cálcico. Cristaliza-se como cristais subédricos isolados ou em aglomerados de 2 ou 3 cristais. Variedades tardias mais sódicas aparecem como sobrecrescimentos ao longo das bordas e planos de fratura/clivagem ou como pequenos cristais sobre quartzo.

O padrão pleocróico é variável: os tipos mais cálcicos são caracterizados por tons de verde, variando para azul-esverdeado e azul-escuro nos tipos mais sódicos. Zonamentos composicionais concêntricos, irregulares a setoriais são bem marcados nos anfibólios sódicos (Fig. 1).

Os dados químicos obtidos (Tab. 1, Fig. 2) mostram que os anfibólios sódicos correspondem a arfvedsonita na Unidade A e a riebeckita nas Unidades B e D. As variedades sódico-cálcicas da Unidade C são tipicamente Fe-richterita, enquanto os sobrecrescimentos sódicos classificam-se como riebeckita. Em amostras próximas às bordas da unidade, com foliação subsolidus incipiente, o anfibólio corresponde a uma arfvedsonita. (análises 9 e 10, Tab.1).

As variações químicas sistemáticas núcleo → borda (Fig. 1) estão relacionadas ao aumento de Si, Na_B , Fe^{3+} , e diminuição de Al, Ca_B , Ti e Fe^{2+} . A somatória $(\text{Na}+\text{K})_A$ aumenta junto às bordas dos anfibólios sódicos, e diminui nas variedades sódico-cálcicas.

Na Unidade C, os anfibólios evoluem desde Fe-richterita até riebeckita (Fig. 2), com razão a $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ variando de 0,1 até 0,3-0,5. A evolução acompanha, aproximadamente, o aumento nos teores modais de quartzo, com aumento de Si e diminuição de $(\text{Na}+\text{K})_A$. Nas Unidades A, B e D a cristalização se dá em direção a composições mais ricas em Na, K e Si, em detrimento de Ca e Al (Fig. 2), com razões $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ entre 0,2 e 0,4 (Tab. 1).

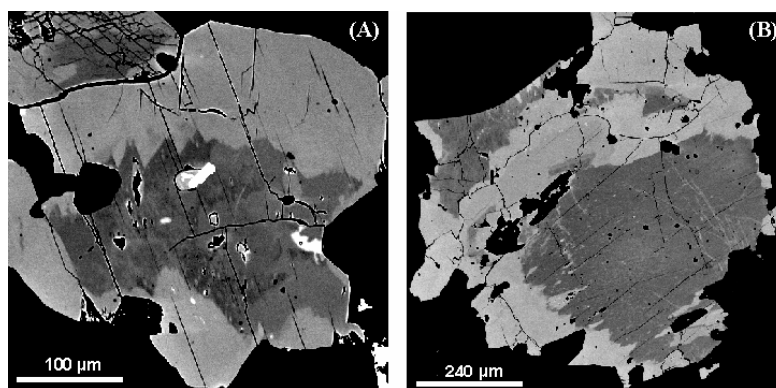


Figura 1: Imagens de elétrons retro-espalhados em modo composicional de anfibólios sódicos com zonamento composicional concêntrico irregular (A) e setorial (B) do Plúton Papanduva, Complexo Morro Redondo (PR-SC). Alternam-se núcleos/porções escuras mais ricas em Ca, Fe^{2+} , Al e Ti, com bordas/porções mais claras, ricas em Na, Fe^{3+} e Si.

Implicações e Considerações Finais

A trajetória evolutiva observada nos anfibólios da Unidade C indica condições progressivamente mais oxidantes, como observado em outros plútons da Província Graciosa e em diversas ocorrências descritas na literatura (e.g. Gualda & Vlach, 2007, Strong & Taylor, 1984), enquanto as tendências observadas para os anfibólios das Unidades A, B e D sugerem condições redutoras (Strong & Taylor, 1984). Entretanto, tais condições são aparentes, uma vez que a arfvedsonita pode conter quantidades apreciáveis de Li, elemento incorporado através da substituição

acoplada $\text{LiFe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})_{-2}$ e, de fato, razões $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ superiores a 0,3 calculados para estes últimos indicam cristalização em condições tão ou mais oxidantes do que aquelas atuantes na Unidade C.

A presença de arfvedsonita nas amostras com foliação subsolidus das Unidades A e C sugere que a deformação tardi a pós-magmática teve papel importante na infiltração e/ou remobilização de fluidos mais sódicos.

Tabela 1. Análises químicas (% peso) representativas para anfibólios do Plúton Papanduva, Complexo Morro Redondo (PR-SC). * Valores estimados pelo método de Oberti et al. (2003); a.l.d.: valores abaixo do limite de detecção

Anfibólio	Fe-richerita		riebeckita				arfvedsonita			
	1		3		5		7		9	
	borda	núcleo	borda	núcleo	borda	núcleo	borda	núcleo	borda	núcleo
Localização	C		B		D		A		C	
Unidade										
SiO ₂	48,29	48,17	50,55	49,73	50,50	50,14	50,36	50,22	50,60	48,83
ZrO ₂	a.l.d.	a.l.d.	0,35	0,19	0,06	0,08	0,09	a.l.d.	0,11	0,06
TiO ₂	1,66	1,52	0,79	0,24	0,73	1,07	0,60	0,88	1,16	1,82
Al ₂ O ₃	1,61	1,62	0,67	1,10	0,42	0,82	0,17	0,71	0,27	1,24
FeO ^T	33,82	33,24	35,80	36,77	35,65	35,11	32,40	32,87	33,84	33,02
MnO	0,76	0,74	0,53	0,66	0,60	0,59	0,71	0,62	0,45	0,68
ZnO	0,17	0,28	0,12	0,18	0,34	0,29	0,43	0,37	0,39	0,36
MgO	0,73	0,67	0,33	0,31	0,09	0,06	0,05	0,05	0,46	0,33
CaO	3,08	3,25	0,18	1,66	0,28	1,42	0,20	1,41	0,59	1,47
Na ₂ O	6,21	6,09	6,57	6,01	6,54	6,01	7,73	8,50	7,09	6,82
K ₂ O	1,60	1,57	0,56	0,14	1,19	1,63	3,48	1,59	1,85	1,83
F	0,13	0,27	0,05	0,08	0,44	0,72	1,12	1,15	0,46	0,52
Cl	0,03	0,03	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	0,03	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.	a.l.d.
Li ₂ O*	0,00	0,00	0,08	0,00	0,13	0,23	0,73	0,70	0,30	0,26
O=F=Cl	0,06	0,12	0,02	0,03	0,18	0,31	0,47	0,48	0,19	0,22
Total	98,55	97,75	98,06	98,41	98,14	99,00	98,30	99,16	98,28	97,74

Proporções catiônicas com base nas modificações sugeridas por Gualda & Vlach (2005) para o método de Schumacher (1997)										
Si	7,697	7,744	7,876	7,798	7,924	7,847	7,966	7,865	7,949	7,768
Al	0,302	0,307	0,123	0,203	0,077	0,150	0,032	0,131	0,050	0,232
Ti	0,199	0,184	0,092	0,028	0,086	0,126	0,072	0,104	0,137	0,218
Fe ³⁺	0,598	0,493	1,840	1,610	1,748	1,564	1,702	1,472	1,426	1,150
Zr	0,000	0,000	0,027	0,015	0,005	0,006	0,007	0,000	0,008	0,005
Zn	0,020	0,033	0,014	0,021	0,039	0,033	0,050	0,042	0,045	0,043
Mg	0,174	0,162	0,077	0,073	0,022	0,015	0,012	0,012	0,107	0,077
Li	0,000	0,000	0,055	0,000	0,088	0,149	0,480	0,457	0,196	0,170
Fe ²⁺	3,910	3,976	2,827	3,213	2,931	3,032	2,585	2,834	3,022	3,245
Mn	0,103	0,100	0,069	0,087	0,080	0,078	0,095	0,082	0,059	0,092
Ca	0,525	0,560	0,031	0,279	0,047	0,237	0,033	0,237	0,099	0,250
Na	1,918	1,900	1,985	1,827	1,990	1,824	2,370	2,580	2,158	2,104
K	0,324	0,323	0,110	0,027	0,237	0,326	0,702	0,317	0,372	0,371
F	0,067	0,136	0,023	0,038	0,216	0,358	0,562	0,570	0,228	0,263
Cl	0,009	0,007	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
Soma cátions	15,846	15,924	15,149	15,217	15,491	15,753	16,667	16,702	15,856	15,988
mg# [Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0,043	0,039	0,027	0,022	0,007	0,005	0,005	0,004	0,034	0,023
[Fe ³⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	0,133	0,110	0,394	0,334	0,374	0,340	0,397	0,342	0,321	0,262

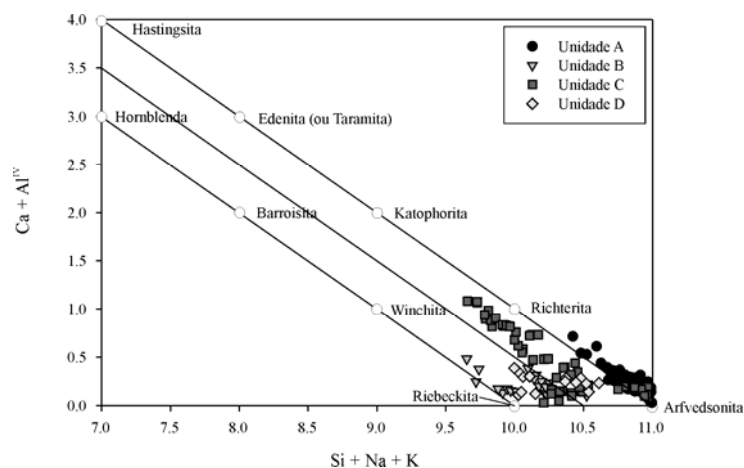


Figura 2: Correlação entre as proporções de Si+Na+K x Ca+Al^{IV} para os anfibólios do Plúton Papanduva, Complexo Morro Redondo (PR-SC).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo continuado suporte ao Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGc-USP e os técnico Marcos Mansueto pelo auxílio na obtenção das análises e imagens. F. Vilalva agradece à CAPES pela bolsa de mestrado concedida durante a realização deste trabalho.

Referências

Bastin G.F. & Heijligers H.J.M. 1990 Progress in electron-probe micro-analysis. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **21**: 90-92.

Garin Y. 2002. *Mineralogia e petrologia da associação alcalina de sienitos e granitos de Tipo-A do Maciço Corupá (SC)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 168p.

Góis J.R. de. 1995. *Contribuição à petrografia e geoquímica da parte setentrional do Complexo Vulcano-Plutônico Morro Redondo, divisa do Paraná com Santa Catarina*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 86p.

Gualda G.A.R. & Vlach S.R.F. 2005. Stoichiometry-based estimates of ferric iron in calcic, sodic-calcic and sodic amphiboles, a comparison of various methods. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **77**: 521-534.

Gualda G.A.R. & Vlach S.R.F. 2007. The Serra da Graciosa A-type granites and syenites, southern Brazil Part 2: Petrographic and mineralogical evolution of the alkaline and aluminous associations. *Lithos*, **93**: 328-339.

Gualda G.A.R. & Vlach S.R.F. *no prelo*. The Serra da Graciosa A-type granites and syenites, southern Brazil Part 1: Regional setting and geological characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Bottazzi P., Czamanske G. 1993. Li: An important component in igneous alkali amphiboles. *American Mineralogist*, **78**: 733-745.

Kaul P.F.T. & Cordani U.G. 2000. Geochemistry of the Serra do Mar granitoid magmatism and tectonic implications, southern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30**(1): 115-119.

Oberti R., Câmara F., Ottolini L., Caballero J.M. 2003. Lithium in amphiboles: detection, quantification, and incorporation mechanisms in the compositional space bridging sodic and ⁶Li-amphiboles. *European Journal of Mineralogy*, **15**: 309-319.

Schumacher J.C. 1997. Appendix 2, the estimate of ferric iron in electron microprobe analysis of amphiboles. *Canadian Mineralogist*, **35**: 238-246.

Strong D.F. & Taylor R.P. 1984. Magmatic-subsolidus and oxidation trends in composition of amphiboles from silica-saturated peralkaline igneous rocks. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **32**: 211-222.

Vilalva F.C.J. & Vlach S.R.F. 2006. Petrography and mineralogy of the peralkaline granites from the Morro Redondo Complex (PR-SC), south Brazil, and some constraints for the development of rare minerals. *In: Workshop on A-type granites and related rocks through time (IGCP-510)*. Belém, p.76.

Vlach S.R.F., Siga Jr. O., Gualda G.A.R., Basei M.A.S., Hyppolito T., Vilalva F.C.J. 2006. Precise zircon U-Pb (TIMS) dating of dioritic rocks and implications for the age of the Graciosa Province of A-type granites and syenites, southern Brazil. *In: Workshop on A-type granites and related rocks through time (IGCP-510)*. Belém, p.77.

Análises isotópicas preliminares do Pb no padrão NBS981 por TIMS no Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos –LAGIR, da Faculdade de Geologia da UERJ

Mauro CesarGerald^{1,2}, Claudio de Morisson Valeriano^{1,2}, Miguel Tupinambá¹, Gilberto da Silva Vaz³, Celia Diana Ragatky¹, Silvia Regina de Medeiros¹

¹ Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier 524, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. 20559-900.

² Bolsista de Produtividade do CNPq

³ Bolsista de Apoio Técnico do CNPq.

ABSTRACT

This work presents 28 lead isotope analyses by TIMS in the NBS981 standard, using a Finnigan Triton mass spectrometer. Between 35 and 100 ng of lead was deposited on Rhenium filaments and analysed in multi-collector static mode. The following averages for isotope ratios are: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9027 \pm 0.0011$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4446 \pm 0.0014$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.5544 \pm 0.0044$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.91374 \pm 0.00002$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.9134 \pm 0.0001$. The calculated mass fractionation averages 0.07%/a.m.u.

Key words: Reference material, mass spectrometry, Lead.

INTRODUÇÃO

O Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos -LAGIR está instalado na Faculdade de Geologia da UERJ, contando com salas limpas para procedimentos químicos e um espectrômetro de massa termo-iônico Finnigan Triton. O laboratório apresenta condições de desenvolver os métodos de datação Sm-Nd, Pb-Pb, Rb-Sr, U-Pb e Re-Os sendo que os dois primeiros encontram-se em fases finais de operacionalização.

Este trabalho tem por objetivo apresentar resultados iniciais da análises de isótopos de Pb realizadas em padrão NBS 981 no LAGIR. A comparação destes resultados com os valores de referência tem o objetivo de se efetuar cálculos de fracionamento de massa para a correção dos resultados futuros em amostras.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

A amostras foram depositadas em filamento de rênio previamente degasado, com a utilização de gel de sílica e de H₃PO₄ 1N. As análises espectrométricas foram realizadas em modo estático com um arranjo de 4 coletores Faraday, segundo a disposição da Tabela 1. Foram depositadas quantidades de Nd variando entre 35 e 100 ng.

Tabela 1- Configuração de coletores para análise de chumbo natural.

Coletor	C	H1	H2	H3
Isótopo	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb

RESULTADOS

Na Tabela 2 são apresentados os resultados analíticos de 28 medições do padrão NBS 981, incluindo a temperatura, o sinal em Volts e os erros associados a cada medição. Os resultados indicam variações nas abundâncias medidas decorrente do fracionamento isotópico. Os valores médios e respectivos Standard Error (absoluto, 1 σ) para as

razões isotópicas são: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.9027 \pm 0.0011$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.4446 \pm 0.0014$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.5544 \pm 0.0044$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.91374 \pm 0.00002$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.9134 \pm 0.0001$.

Tabela 2. Resultados analíticos das abundâncias isotópicas de Pb para o padrão NBS 981.

Temp	Pb	^{208}Pb	$^{206}\text{Pb}/$	(1 σ)	$^{207}\text{Pb}/$	(1 σ)	$^{208}\text{Pb}/$	(1 σ)	$^{207}\text{Pb}/$	(1 σ)	$^{208}\text{Pb}/$	(1 σ)	$^{208}\text{Pb}/$	(1 σ)
°C	ng	V	^{204}Pb	Std error	^{204}Pb	Std error	^{204}Pb	Std error	^{206}Pb	Std error	^{206}Pb	Std error	^{207}Pb	Std error
1258	35	2.754	16.8934	7	15.4323	6	36.5137	153	0.9135	1	2.1614	1	2.3661	1
1251	35	0.805	16.9045	59	15.4447	56	36.5472	131	0.9136	1	2.1620	4	2.3664	6
1329	70	0.629	16.9015	54	15.4434	47	36.5531	111	0.9137	4	2.1627	10	2.3669	7
1253	35	0.931	16.9042	30	15.4455	29	36.5524	70	0.9137	1	2.1623	4	2.3665	3
1309	70	1.028	16.9057	27	15.4487	18	36.5678	77	0.9138	4	2.1629	15	2.3669	10
1280	35	1.496	16.8978	18	15.4382	9	36.5316	24	0.9136	3	2.1619	4	2.3663	5
1314	35	1.385	16.9145	23	15.4596	23	36.6043	58	0.9140	4	2.1641	7	2.3678	8
1351	35	2.690	16.8993	48	15.4401	43	36.5443	102	0.9137	2	2.1625	3	2.3668	4
1315	50	2.825	16.8953	35	15.4344	33	36.5201	93	0.9135	1	2.1615	12	2.3662	10
1374	35	2.339	16.9114	9	15.4540	7	36.5872	17	0.9138	1	2.1635	2	2.3675	2
1217	35	0.618	16.8989	39	15.4412	38	36.5422	69	0.9137	4	2.1626	10	2.3668	4
1381	35	1.138	16.9005	14	15.4412	12	36.5465	20	0.9137	2	2.1624	6	2.3667	6
1389	35	2.406	16.9079	8	15.4503	13	36.5768	16	0.9138	1	2.1633	3	2.3673	2
1313	35	0.561	16.9082	59	15.4492	55	36.5649	13	0.9137	1	2.1625	6	2.3668	7
1242	70	3.173	16.8991	11	15.4410	10	36.5400	24	0.9137	2	2.1622	4	2.3664	2
1276	35	2.102	16.9036	15	15.4464	24	36.5588	58	0.9138	2	2.1628	13	2.3670	7
1269	35	3.063	16.8956	6	15.4352	5	36.5225	10	0.9136	1	2.1616	2	2.3661	1
1334	35	1.313	16.9067	16	15.4491	17	36.5710	46	0.9138	4	2.1631	12	2.3672	5
1331	35	4.187	16.8979	5	15.4389	3	36.5355	12	0.9137	1	2.1621	2	2.3665	4
1259	35	2.825	16.8993	12	15.4405	10	36.5380	25	0.9137	1	2.1621	1	2.3664	3
1259	100	4.145	16.8967	16	15.4377	15	36.5306	36	0.9136	2	2.1620	5	2.3663	1
1309	70	1.585	16.9110	33	15.4563	33	36.5923	70	0.9140	1	2.1638	9	2.3675	6
1259	70	1.817	16.9143	27	15.4597	24	36.5974	58	0.9140	2	2.1637	8	2.3673	1
1298	35	0.901	16.9037	50	15.4443	49	36.5523	132	0.9137	4	2.1625	18	2.3669	10
1362	64	0.5372	16.8939	53	15.4386	50	36.5561	116	0.9139	4	2.1641	1	2.3678	10
1417	32	0.1975	16.9093	75	15.4533	63	36.5845	148	0.9139	4	2.1639	1	2.3678	10
1365	32	3.3487	16.9014	9	15.4425	8	36.5477	19	0.9137	1	2.1624	0	2.3667	1
1304	90	2.3583	16.9010	11	15.4421	10	36.5442	24	0.9137	1	2.1623	0	2.3666	1
Média			16.9027		15.4446		36.5544		0.91374		2.1627		2.3668	
1 σ Std Err (abs)			0.0011		0.0014		0.0044		0.00002		0.0001		0.0001	

Fracionamento de massa

A discrepância entre a média dos resultados obtidos e aqueles aceitos como de referência para o padrão NBS 981 reflete o fracionamento isotópico, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Fracionamento calculado para as razões isotópicas de Pb.

Razão Isotópica	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Fracionalmento/u.m.a.	0.00065	0.00067	0.00061	0.00069	0.00070	0.00070

DISCUSSÃO

Observa-se que o fracionamento de massa depende, dentre outros fatores, da temperatura do filamento (Fig. 1) e da intensidade do sinal obtido (Fig. 2). Este fracionamento tende a diminuir a temperaturas mais altas e a sinais menos intensos. De maneira geral, observa-se uma temperatura ideal de análise por volta de 1250°C, definida como preferencial para a leitura de Pb no LAGIR em função das especificidades do espectrômetro de massa utilizado. Nesta temperatura, o sinal do ^{208}Pb tem intensidade ao redor de 1,0 V para depósitos de 60 ng.

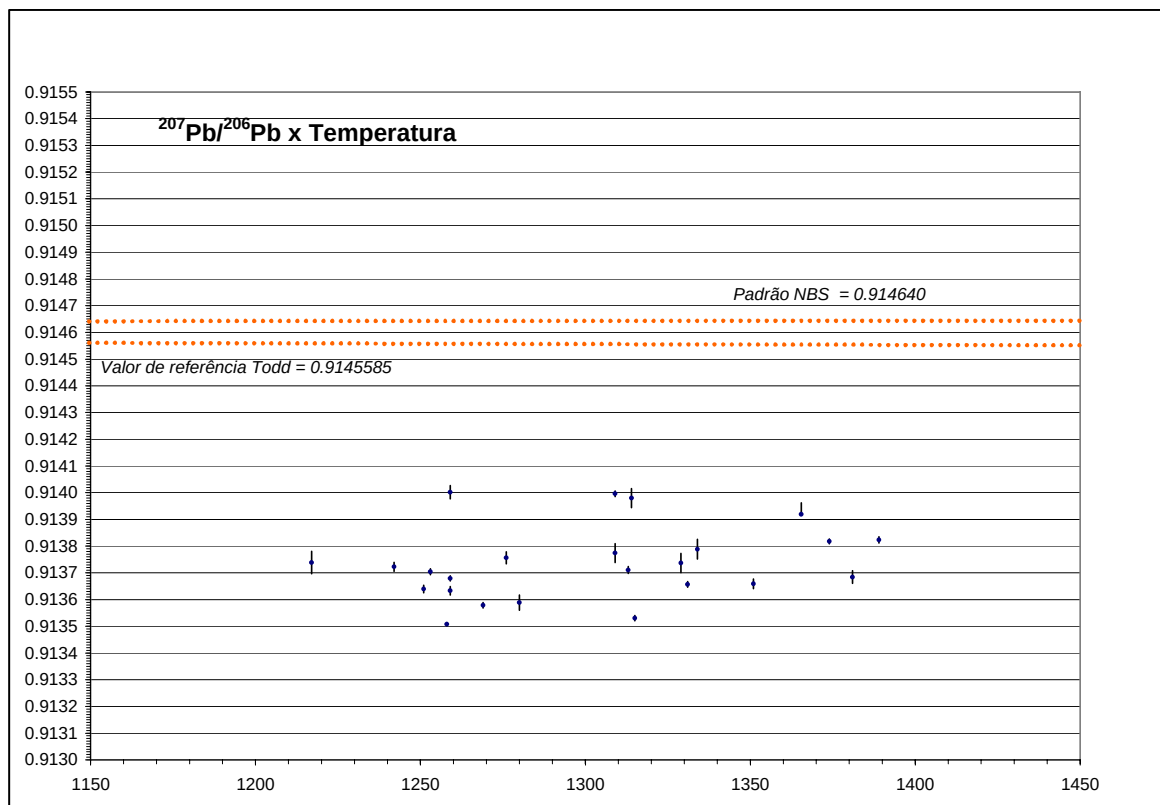


Figura 1. Diagrama de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus Temperatura para os resultados do padrão NBS 981.

CONCLUSÃO

Os primeiros dados isotópicos de Pb do LAGIR obtidos através da análise do padrão NBS 981 indicam um bom desempenho do espectrômetro de massa TRITON de forma a obter resultados estatisticamente confiáveis com medições em curtos espaços de tempo de integração. Os resultados analíticos das abundâncias isotópicas de Pb para o padrão NBS 981 mostram concordância com os valores reportados na literatura, apresentando diferenças resultante do fracionamento de massa característica do equipamento utilizado. Este fracionamento mostra uma correlação positiva com sinais de ^{208}Pb (em Volts) e valores médios ao redor de 0,0007. Este valor poderá ser melhor avaliado periodicamente através de novas leituras do padrão utilizado de forma a dar mais precisão ao fator de fracionamento.

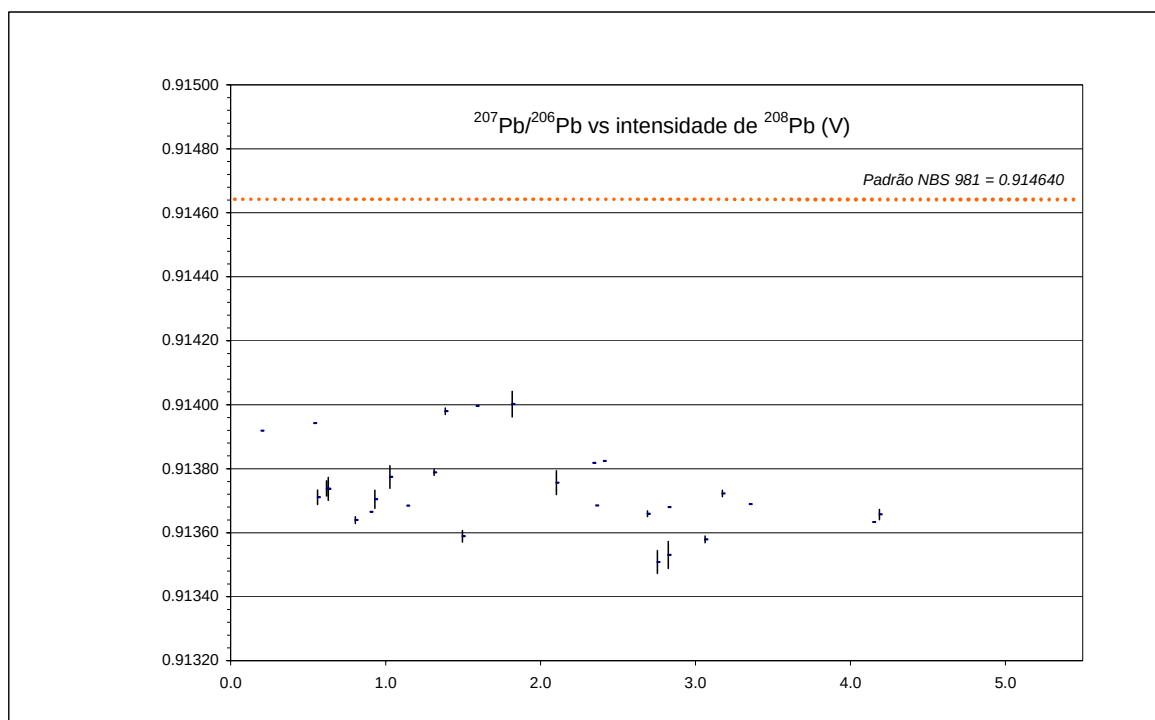


Figura 2. Diagrama de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus Sinal do ^{208}Pb (em volts) para os resultados do padrão NBS 981.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem o apoio financeiros da FINEP (CT-Mineral Proc. 3648/05), CNPq (Edital Universal Proc. 471200/2003-4), CNPq (CT-Mineral Proc. 501727/2005-1) e CNPq (Bolsa de Apoio Técnico Proc. 502006/2005-6)

REFERÊNCIAS

Weis, D.; Kieffer, B.; Maerschalk, C.; Barling, J.; Jong, J.; Williams, G. A.; Hanano, D.; Pretorius, W.; Mattielli, N.; Scoates, J. S.; Goolaerts, A.; Friedman, R. M. & Mahoney, J. B. 2006 High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems* (Published by AGU and the Geochemical Society). Volume 7, Number 8: 1-30.

MINERAIS DO GRUPO DA ROSENBUSCHITA EM NEFELINA SIENITOS E FONÓLITOS APGAÍTICOS DA ILHA DOS BÚZIOS (SP)

Enrich, G.E.R., Ruberti, E. e Gomes, C.B.

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. e-mail: gastonenrich@hotmail.com; exrubert@usp.br

ABSTRACT

Rosenbuschite and kochite minerals were found in nepheline syenite and phonolite dykes from Búzios Island alkaline suite. Rosenbuschite is the main primary accessory phase in one of the characterized agpaite facies, and have prismatic to subhedral shape. Its composition is marked by small chemical variations in Zr, Ca, Na and F, relative to ideal formula. In contrast, kochite is rarer and belongs to a hydrothermal assemblage, with characteristic high Mn+Fe content.

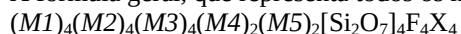
Keywords: rosenbuschita, sorossilicatos, rochas agpaíticas

INTRODUÇÃO

A primeira descrição da rosenbuschita foi feita por Brögger em 1887. O nome do mineral foi dado em homenagem ao Prof. Carl Harry F. Rosenbusch (1836-1914), um dos pais do uso do microscópio petrográfico. Esse mineral ocorre preferencialmente como acessório em rochas alcalinas insaturadas em Si, e em rochas cálcio-alcálicas (Christiansen et al. 2003). No Brasil, a hainita, mineral do grupo da rosenbuschita, foi descrita por Atêncio et al. (1999) em rochas do maciço alcalino de Poços de Caldas.

De acordo com Christiansen et al. (2003), o grupo da rosenbuschita é composto por sorossilicatos de Zr e Ti com Ca e Na, além de poder conter Mg, Mn, Fe, Y, Nb e ETR. A estrutura é formada por camadas de octaedros com coordenação 6 e 8, que compartilham vértices ou lados com os grupos de sorossilicatos situados entre elas.

A fórmula geral, que representa todos os membros do grupo, é dada por:



onde $M=Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Y, Zr, Nb$ e os ETR, e $X=O$ e F . Levando-se em consideração a complexa distribuição dos cátions nas diferentes posições M e as variações topológicas no grupo, Christiansen et al. (2003) e Bellezza et al. (2004) sugerem as seguintes fórmulas para os seis membros do grupo:

götzenita	$Ca_2(Ca,Na)_2Ca_2NaTi(Si_2O_7)_2F_2F_2$,
hainita	$(Ca,Zr,Y)_2(Na,Ca)_2Ca_2NaTi(Si_2O_7)_2F_2F_2$,
kochita	$Zr_2(Mn,Zr)_2(Na,Ca)_4Ca_4Na_2Ti_2(Si_2O_7)_4F_4O_4$,
rosenbuschita	$Zr_2Ca_2(Na,Ca)_4Ca_4Na_2ZrTi(Si_2O_7)_4F_4O_4$,
seidozerita	$Zr_4Na_2Mn_2Na_4Na_2Ti_2(Si_2O_7)_4F_4O_4$ e
grenmarite	$(Zr,Mn)_2(Zr,Ti)(Mn,Na)(Na,Ca)_4(Si_2O_7)_4(F,O)_4$.

O presente trabalho descreve, pela primeira vez, a ocorrência da rosenbuschita em diques de nefelina microssienito agpaíticos da Ilha dos Búzios, situada no litoral norte paulista, distante cerca de 8 km a oeste da Ilha de São Sebastião. Além disso, é apresentada uma caracterização química de rosenbuschitas de outras localidades.

METODOLOGIA

Análises quantitativas pontuais (WDS) e imagens de elétrons retroespalhados em modo composicional (BEI-COMPO) de rosenbuschitas foram realizadas na microsonda do IGC-USP, utilizando-se instrumental JEOL-8600, com sistema de automação Voyager-NORAN. As condições analíticas empregadas foram de 15kV para o potencial de aceleração e de 20nA para a corrente do feixe eletrônico.

A fórmula estrutural dos grãos analisados foi calculada na base de 8 átomos de Si, de forma similar à efetuada por Christiansen et al. (2003). Alternativamente, foi testado o cálculo da fórmula estrutural com base em 36 (O,F), que, no entanto, resultou em excesso de cátions.

Com relação à fórmula estrutural, é importante destacar que a rosenbuschita e a kochita possuem um ordenamento dos cátions nos sítios ($M1$) e ($M5$) que leva à duplicação de sua estrutura em relação à götzenita. Entretanto, face à complexa distribuição dos cátions nos diferentes sítios M desse grupo, é proposta uma fórmula estrutural simplificada, baseada nos estudos estruturais de Christiansen et al. (2003), e válida apenas para a rosenbuschita e a kochita, onde:

- Todo Ti, Fe, Mg, Nb e Ta são locados em ($M5$); parte do Zr completa o sítio.
- O excesso de Zr, juntamente com todo o Hf, Mn, Y, REE, Th e U são locados em ($M1$). Uma pequena parte do Ca completa o sítio.
- O restante do Ca e todo o Na são locados nos sítios ($M2$), ($M3$) e ($M4$), indiscriminadamente.

CONTEXTO GEOLÓGICO

As rochas alcalinas que ocorrem na Ilha dos Búzios pertencem ao magmatismo alcalino Mesozóico a Cenozóico da Plataforma Brasileira (Comin-Chiaramonti & Gomes 2005), mais especificamente ao setor norte da Província Alcalina da Serra do Mar (Riccomini et al. 2005), de idade Cretáceo Superior.

Nas suas vizinhanças, existem outras seis ocorrências alcalinas igualmente incluídas nessa província: a Ilha do Monte de Trigo, a Ilha de Vitória, a Ilha de São Sebastião, esta última contando com três maciços sieníticos (São Sebastião, Serraria e Mirante), e corpos máficos associados. Uma grande quantidade de diques alcalinos também ocorre por toda a província, com predomínio dos lamprófiros.

A geologia da ilha é formada pela parte emersa de um *stock* sienítico miaskítico alcalino que intrude charnoquitos pré-cambrianos (Björnberg e Ellert 1955, Alves 1996, Alves & Gomes 2001). A sua idade de aproximadamente 81 Ma foi determinada por meio dos métodos K/Ar e Rb/Sr (Alves 1996, Alves & Gomes 2001). A litologia do *stock* varia continuamente entre um nefelina sienito e um álcali feldspato sienito com quartzo, apresentando textura variada (foiaítica, hipidiomórfica ou alotriomórfica). Esse corpo é cortado por uma grande quantidade de diques, de direção preferencial NE, que variam composicionalmente de félsicos - fonólitos a traquitos e riólitos (microgranitos) - a máfico-ultramáficos - estes consistindo principalmente de diabásios, microdioritos e lamprófiros. Ressalta-se que parte dos diques félsicos localizados na porção leste e sudeste da ilha correspondem a fonólitos e nefelina microssienitos agpaíticos, portadores de minerais raros de Zr, Ti, Nb e ETR.

De fato, minerais silicáticos complexos de Zr, Ti, Nb e ETR foram descritos na Ilha dos Búzios já no trabalho pioneiro de Björnberg & Ellert (1955). Posteriormente, Alves (1996) e Alves & Gomes (2001) noticiaram a presença de enigmatita, lamprofilita, astrofilita e eudialita, além de alguns “silicatos não identificados”.

FACIOLOGIA DOS DIQUES AGPAÍTICOS

Os diques agpaíticos encontrados na porção oriental da Ilha dos Búzios foram subdivididos neste trabalho segundo a textura, as características dos minerais essenciais e a paragénese das fases acessórias em: wöhlerita-nefelina microssienito (WNS), rosenbuschita-nefelina microssienito (RNS), lâvenita-sodalita fonólito (LSF), lâvenita-eudialita fonólito (LEF) e mosandrita-astrofilita-eudialita fonólito (MAEF). Vale destacar que a identificação dos minerais raros contou com o auxílio de imagens de elétrons retroespalhados em modo composicional (BEI-COMPO) e de determinações quantitativas pontuais na microsonda com as técnicas do WDS e EDS.

O WNS é a variedade faciológica predominante. Compõe-se de rochas com textura fanerítica, granulação média a fina, e coloração cinza a creme, onde freqüentemente ocorrem porções pegmatíticas e venulações finas. A textura é granular hipidiomórfica, onde se destacam abundantes cristais euedrais a subedrais de nefelina (20 a 50% em volume), envoltos por cristais anedrais, às vezes intersticiais, de feldspato alcalino mesopertítico, anfibólio (verde escuro/azul/amarelo), egirina e magnetita. Em algumas amostras aparecem dois feldspatos na matriz (albita e feldspato potássico). Sodalita, analcima e biotita são raras. O principal mineral acessório é a wöhlerita, embora não ultrapasse 1% em volume. Também estão presentes lâvenita, pirocloro, britholita e, mais raramente, hiortdahlita e apatita.

O RNS é fanerítica fina, granular e de coloração cinza médio. Possui textura hipidiomórfica a alotriomórfica, similar à textura ofítica, com as pequenas palhetas ripiformes de albita envoltas ou parcialmente envoltas por todos os demais minerais. Feldspato potássico e nefelina ocorrem preferencialmente como grãos intersticiais, às vezes poiquilíticos. Finos agregados intersticiais de zeólitas completam a massa félsica da matriz. A egirina subedral é o máfico predominante, juntamente com grãos anedrais de anfibólio (marrom escuro), biotita e magnetita. O principal acessório é a rosenbuschita, sendo acompanhada por wöhlerita, lâvenita, mosandrita, fluorita, pirocloro, apatita e britholita.

Os LSF e LEF são rochas faneríticas finas, granulares, onde se distinguem ripas de feldspato alcalino em meio a uma massa cinza. A textura é traquítica a hipidiomórfica e equigranular. Caracterizam-se pelo arranjo do feldspato alcalino mesopertítico prismático em meio à nefelina granular, sodalita intersticial, egirina e biotita, além de rara magnetita e anfibólio (marrom escuro). Os acessórios lâvenita e pirocloro estão presentes em ambas as fácies. A eudialita (amarela/rosa/incolor) aparece apenas no LEF. Apatita e fluorita intersticiais completam a paragénese.

O MAEF é formado de rochas faneríticas finas, com algumas ripas de feldspato branco em matriz cinza a preta. Em um único dique observou-se também venulação branca com eudialita de coloração rosa ao centro. No geral, apresenta textura traquítica, fortemente inequigranular. Compõe-se de uma trama de feldspato alcalino mesopertítico prismático, abundante nefelina granular (até 30% em volume), sodalita e analcima. Egirina euedral, anfibólio (azulado em Z) anedral e rara biotita, juntamente com os acessórios, ocorrem por entre esta trama como grãos menores, isolados ou em pequenos agregados. A eudialita é o principal acessório, acompanhada de astrofilita, mosandrita, enigmatita, apatita e fluorita. Os minerais opacos estão ausentes, à exceção de pequeníssimos grãos euedrais de galena.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA ROSENBUSCHITA

A maioria das análises foi realizada em grãos de rosenbuschita da amostra BZ161B do RNS. Nela, a rosenbuschita aparece como o principal acessório, apresentando hábito subedral a prismático (Fig. 1). O restante corresponde a uma análise em um grão encontrado no LSF (BZ163D), junto a um agregado de alteração hidrotermal. Neste, a composição obtida sugere tratar-se da variedade kochita, conforme discutido a seguir.

Nas rosenbuschitas do RNS, o sítio (*M5*) é em grande parte ocupado por Ti (1,315 a 1,456 *apfu*), com contribuições menores de Nb (0,205 a 0,347 *apfu*), Zr (0,065 a 0,289 *apfu*), Fe (0,080 a 0,178 *apfu*), além de quantidades traços de Mg (até 0,076 *apfu*) e Ta (até 0,015 *apfu*). O sítio (*M1*) encontra-se principalmente dividido entre o Zr (1,451 a 1,645 *apfu*) e o Ca (1,778 a 1,917 *apfu*), que se distribuem preferencialmente no (*M1a*) e (*M1b*). Este sítio se completa com Mn (0,390 a 0,467 *apfu*), ETR+Y (0,119 a 0,173 *apfu*), Hf (até 0,019 *apfu*), Th (até 0,010 *apfu*) e U (0,008 *apfu*). Nos

sítios (M2), (M3) e (M4), distribuem-se o restante do Ca (5,071 a 5,323 *apfu*) e o Na (4,500 a 4,836 *apfu*). Entre os ânions, F ocupa entre 4,312 e 5,472 *apfu*.

A kochita do LSF diferencia-se pela maior quantidade de Mn (0,883 *apfu*) e Fe (0,211 *apfu*) que entram preferencialmente no sítio (M1b). Deve-se ressaltar que, pela definição da kochita, esses devem ser os cátions predominantes no sítio, *i.e.* devem preencher mais de uma das 2 posições. Entretanto, a soma de Mn e Fe é pouco maior que 1 *apfu* (Fig. 2), o que gera certa dúvida, dado que uma pequena parte desses cátions pode ocupar o sítio (M5). Outras diferenças incluem uma maior quantidade de Na (5,296 *apfu*) e menor de Ca (4,237 *apfu*) distribuídas nos sítios (M2), (M3) e (M4), além da menor quantidade de Ca (1,205 *apfu*) no (M1) e Nb (0,176 *apfu*) no (M5).

Baseado nas variações químicas e estruturais, Christiansen et al. (2003) sugerem a existência de solução-sólida entre as composições da götzenita e rosenbuschita, e um “gap” composicional entre a rosenbuschita e seidozerita. Além disso, esses autores mostram que a solução-sólida pode ser dividida em duas séries, uma entre a götzenita e kochita, onde o Zr^{4+} substitui o Ca^{2+} na posição (M1), e outra entre a kochita e a rosenbuschita, onde o Zr^{4+} substitui o Ti^{4+} na posição (M5). As variações químicas encontradas nos sítios (M1) e (M5) das rosenbuschitas da Ilha dos Búzios (Figs. 2B, C) indicam que os dois mecanismos de substituição estão presentes, mas a principal variação do Zr^{4+} se dá pela substituição do Ca^{2+} no sítio (M1). Vale destacar que nessa substituição o balanço de cargas é feito pela substituição acoplada do Ca^{2+} pelo Na^+ (Fig. 2D) e do O^{2-} pelo F^- .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As associações agpaíticas, de forma geral, caracterizam-se pela presença de minerais complexos de Zr, Nb, Ti e ETR. Isto se deve, segundo Sørensen (1997), ao enriquecimento desses elementos no magma, juntamente com o grau de insaturação de Al em relação aos álcalis para a formação de feldspato e feldspatóides.

Entre as centenas de minerais que podem ocorrer nesse tipo de rochas, os diques agpaíticos encontrados na Ilha dos Búzios caracterizam-se pela presença de sorossilicatos sódico-cálcicos dos grupos da cuspidina-wöhlerita, rosenbuschita e rinkita. Esta paragênese parece ser uma tendência regional, dadas às similaridades com relação aos diques de nefelina microssienito da Ilha Monte de Trigo (Enrich & Ruberti 2004, Enrich 2005), sempre associados à alta atividade de Na, Ca e F e baixa de Al.

De fato, a presença da rosenbuschita como principal acessório primário em uma das fácies, em detrimento a outros sorossilicatos nas demais, é resultante de diferenças relativas ao enriquecimento do Zr, Ti, ETR e Nb, ou às condições físico-químicas (e.g. fO_2 , fF e fH_2O) presentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp pelo suporte financeiro (Procs. 01/10714-3 e 06/01459-3), ao Prof. Dr. Francisco R. Alves pelas amostras cedidas e aos colegas Rogério G. Azzone e Lucelene Martins pelas valiosas discussões.

BIBLIOGRAFIA

- Alves F.R. 1996. *Contribuição ao conhecimento geológico e petrológico das rochas alcalinas da Ilha dos Búzios, SP*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 274 p.
- Alves F.R. & Gomes C.B. 2001. Ilha dos Búzios, litoral norte do Estado de São Paulo: aspectos geológicos e petrográficos. *Geologia USP Sér. Cient.*, **1**:101-114.
- Atêncio D., Coutinho J.M.V., Ulbrich M.N.C., Vlach S.R.F., Rastsvetaeva R.K. & Pushcharovsky D.Y. 1999. Hainite from Pocos de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Can. Mineral.*, **37**: 91-98.
- Bellezza M., Franzini M., Larsen A.O., Merlino S. & Perchiazzi N. 2004. Grenmarite, a new member of the götzenite-seidozerite-rosenbuschite group from the Langesundsfjord district, Norway: definition and crystal structure. *Eur. J. Mineral.*, **16**: 971-978.
- Björnberg A.J.S. & Ellert R. 1955. Observações geológicas e petrológicas sobre a Ilha dos Búzios. *An. Acad. Bras. Ci.*, **27**: 169-182.
- Christiansen C.C., Johnsen O. & Makovicky E. 2003. Crystal chemistry of the rosenbuschite group. *Can. Mineral.*, **41**: 1203-1224.
- Comin-Chiaramonti P. & Gomes C.B. 2005. *Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. Edusp/Fapesp, São Paulo, 752 p.
- Enrich G.E.R. 2005. *Petrogênese da suíte alcalina da Ilha Monte de Trigo, SP*. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 229 p.
- Enrich G.E.R. & Ruberti E. 2004. Hiortdahlite, låvenite and wöhlerite from nepheline microsyenite dykes of Monte de Trigo Island alkaline complex, Brazil. In: 32nd International Geological Congress, 2004, Florence. *Abstracts Volume*. CD-ROM.
- Riccomini C., Velázquez V.F. & Gomes C.B. 2005. Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in central-southeastern Brazilian Platform. In: Comin-Chiaramonti, P. & Gomes, C.B. (eds.) *Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. Edusp/Fapesp, São Paulo, pp. 31-55.
- Sørensen H. 1997. The agpaite rocks; an overview. *Mineral. Mag.*, **61**: 485-498.

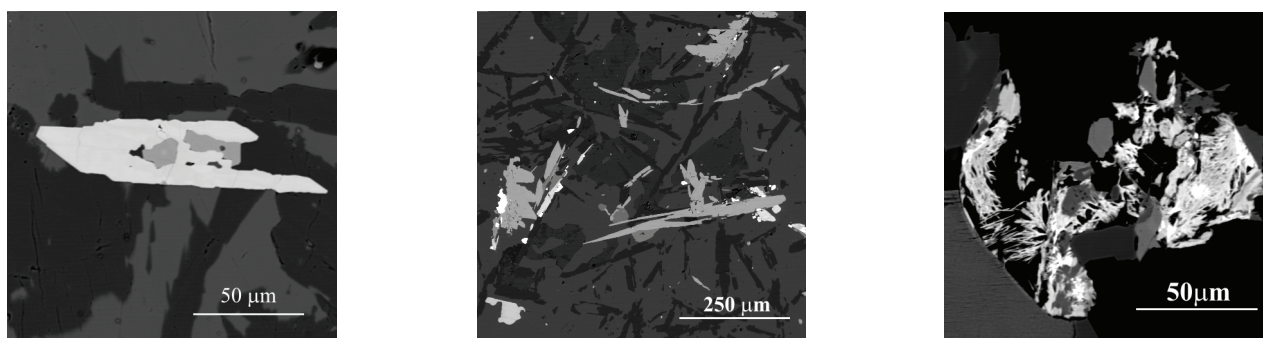


Figura 1. Imagens BEI-COMPO de rosenbuschitas da Ilha dos Búzios. Esquerda: grão subedral de rosenbuschita (mais claro) com inclusão anedral de fluorita em meio a feldspatos (albita e potássico). Centro: diversos grãos prismáticos de rosenbuschita (cinza médio) associados a pequenos grãos de tons mais claros de britholita-(Ce) e picrocloro, além de grãos com tons cinza médio de egerina, fluorita, wöhlerita, mosandrita e titanita, em meio a uma matriz mais escura de feldspatos (albita e potássico) e nefelina. Direita: agregado hidrotermal composto de synchysita (fibroso, mais claro), kochita (cinza médio arredondado ao centro), e uma fase de K, Na, Zr e Si desconhecida (cinza mais escuro junto à synchysita).

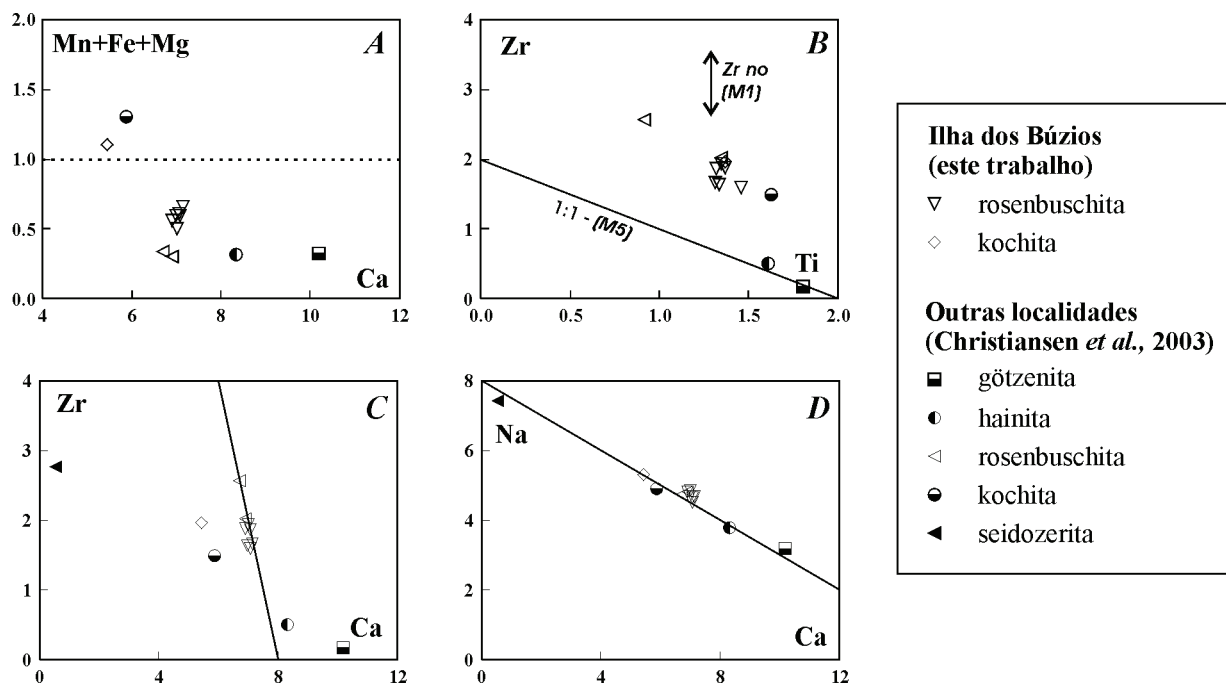


Figura 2. Diagramas de variação química para os minerais do grupo da rosenbuschita da Ilha dos Búzios.

KAERSUTITA-ÓXIDO-APATITA CLINOPIROXENITOS DO MACIÇO ALCALINO MÁFICO-ULTRAMÁFICO PONTE NOVA (SP)

Rogério Guitarrari Azzone, Excelso Ruberti & Celso de Barros Gomes

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562, São Paulo, Brasil. E-mail: rgazzone@usp.br

ABSTRACT

Kaersutite-oxide-apatite clinopyroxenites found in the Ponte Nova alkaline mafic-ultramafic massif show very especial petrographic and geochemical compositions and their origin seems to be related to late stage volatile-rich fluids, which are responsible for the redistribution of the different chemical elements.

Keywords: kaersutite-oxide-apatite clinopyroxenites; late stage fluids; ultramafic alkaline rocks.

INTRODUÇÃO

O maciço Ponte Nova, multi-intrusivo, é caracterizado pela presença de rochas de composição máfica-ultramáfica, de tendência alcalina, em sua maioria cumuláticas. Algumas dessas rochas, de ocorrência restrita, apresentam características texturais, petrográficas e geoquímicas pouco comuns, principalmente o enriquecimento em determinadas fases minerais, que levam à sua classificação como kaersutita-óxido-apatita clinopyroxenitos.

Diversas explicações são sugeridas na literatura para a gênese de litotipos com feições similares, como a ação de processos de imiscibilidade líquida, de acumulação, de migração de fluidos exsolvidos durante os estágios finais de cristalização, ou mesmo de atividade hidrotermal.

O objetivo deste trabalho visa uma melhor caracterização dessas litologias, bem como discutir a sua formação e as possíveis implicações relacionadas à petrologia do maciço.

CONTEXTO GEOLÓGICO

O maciço Ponte Nova situa-se na zona limítrofe entre os estados de São Paulo e Minas Gerais, mais especificamente entre as localidades de Sapucaí-Mirim e Santo Antônio do Pinhal, e não muito distante da cidade de Campos do Jordão.

No contexto regional, o maciço está incluído no Setor Norte da Província Alcalina Serra do Mar (cf. Riccomini et al., 2005), que reúne ocorrências alcalinas do Cretáceo Superior, com o seu desenvolvimento se dando na região continental da borda oeste da Bacia de Santos. Essas ocorrências estão relacionadas a um regime extensional e condicionadas tectonicamente à reativação de antigas zonas de fraqueza, particularmente as de cisalhamento de idade Proterozóica paralelas à atual linha costeira.

O maciço apresenta duas áreas de exposição: uma principal, maior (~5,5 km²), de forma elíptica e com grande variedade de litotipos, e uma menor (~1 km²), localizada a sul da primeira, estando ambas separadas por rochas do embasamento pré-cambriano.

A evolução geológica do maciço pode ser assim resumida: 1) pulso principal consistindo em uma *seqüência inferior*, cumulática, caracterizada pela presença de cumulos ultramáficos e melagábricos (e.g. olivina piroxenitos e melagabros com olivina – fácies UMFc, MLGc e MLGc-C), e uma *seqüência superior*, com rochas gábricas e monzogábricas porfiríticas (GBPf), equigranulares (GBEq) e bandadas (GB-Bnd). As rochas de matriz fina presentes no extremo sul e sudeste da área principal (GB-MF) são interpretadas como sendo uma fácies de borda desse pulso. Já a área satélite a sul, separada pelo embasamento, guarda identificação com as rochas da seqüência superior (GB-Sul) e mesmo com tipos petrográficos ainda mais evoluídos (MZ-Sul), sugerindo, assim, uma continuidade desse mesmo pulso; 2) pulsos satélites a norte (Gb-PN) e leste (Gb-PL) mostrando diferentes feições em relação ao principal; 3) brecha magmática (BRCH), posterior às diversas fácies anteriormente descritas e 4) diques máficos e félsicos cortando as demais rochas do maciço.

Os kaersutita-óxido-apatita clinopyroxenitos (Umf-PO) estão intimamente relacionados com as rochas do pulso principal, mais especificamente com as cumuláticas da seqüência inferior.

CARACTERIZAÇÃO FACIOLÓGICA

Esses clinopyroxenitos estão presentes na porção oeste do maciço associados com variedades melagábricas (fácies MLGc), que são típicas da região sudoeste. A sua ocorrência está limitada a uma área subcircular de aproximadamente 16 km², que inclui um pequeno morro de topografia mais acentuada em relação às rochas melanocráticas ao redor. No topo desse morro estão os principais afloramentos.

Eles se distinguem pela concentração elevada de anfibólio poiquilítico (com biotita subordinada), opacos (óxidos de Fe-Ti e sulfetos) e apatita, sendo plagioclásio o único félsico presente. A forma da ocorrência, a densidade maior dessas

rochas quando comparadas aos demais tipos petrográficos do maciço e as características texturais são sugestivas de sua natureza peculiar de formação.

PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL

De modo especial, chama a atenção a proporção modal dos minerais presentes nesses clinopiroxenitos: 39% de clinopiroxênio, 32% de anfibólio e biotita, 17% de opacos (óxidos de Fe-Ti e sulfetos subordinados), 7% de apatita e 5% de plagioclásio.

O clinopiroxênio é um diopsídio zonado, com as bordas dos grãos correspondendo a uma titanoaugita. Os cristais são subédricos a euédricos, de granulação fina a média, e ocasionalmente corroídos por anfibólio e biotita. Não foi registrada a presença de olivina ou mesmo de qualquer indício de sua presença.

Os óxidos de Fe-Ti são titanomagnetita e ilmenita. Estes minerais possuem granulação fina, com cristais de dimensões submilimétricas a milimétricas, formas euédricas a subédricas, e por vezes estão envolvendo grãos de apatita. As composições químicas das ilmenitas variam entre Hem₀₁-Ilm₉₉ e Hem₁₅-Ilm₈₅ e das titanomagnetitas, obtidas em amostras sem evidências de exsolução, entre Mt₇₉-Ulv₂₁ e Mt₆₁-Ulv₃₉. Estas últimas são mais ricas na molécula Fe₃O₄ em relação às rochas cumuláticas do pulso principal, indicando, assim, uma maior fugacidade de O₂ para a formação dos minerais pós-cumulus. Disseminados na matriz estão ainda presentes microcristais de sulfetos, principalmente de Fe. Quando comparados às demais rochas do maciço, esses clinopiroxenitos apresentam maior riqueza em sulfetos, exceção feita a uma fácies igualmente restrita que envolve a interação entre diferentes pulsos. A apatita mostra também granulação fina, submilimétrica, sendo os cristais predominantemente euédricos ou mesmo arredondados.

O anfibólio presente é uma kaersutita poiquilítica, definida quimicamente como uma kaersutita com K segundo Leake (1997). A biotita, uma fase poiquilítica subordinada, é enriquecida em TiO₂. As composições desses minerais estão situadas dentro dos campos de variação definidos para as rochas do pulso principal do maciço.

O único félsico presente, ainda que em proporção muito pequena, é o plagioclásio que forma, na maioria dos casos, grãos anédricos incluídos nos cristais de biotita e anfibólio. O seu teor de anortita é variado, An₆₇₋₇₄, porém, dentro do intervalo obtido para as rochas da suíte do pulso principal.

LITOGEOQUÍMICA

As diferenças modais apresentadas refletem a composição química desses clinopiroxenitos, caracterizada pelas baixas concentrações de SiO₂ (~34%), as menores de todo o maciço, e elevadas de TiO₂ (~8%), FeO_T (~19%) e MnO (acima de 0,2%), as maiores de todo o maciço (Fig. 1). Os teores de P₂O₅ não ultrapassam 1,5% e estão associados à presença de apatita. O Mg# dessas rochas, ainda que ultramáficas, é de ~45,5, indicando que elas são mais evoluídas que os litotipos ultramáficos e melanocráticos do maciço.

Dos elementos traços destaca-se o V (Fig. 1), cujos teores são os mais altos (superiores a 600 ppm) das rochas do maciço. Os teores de Sc (em torno de 40 ppm) são compatíveis com os das rochas melagábricas cumuláticas (MLGc) e sugestivos de seu controle pelo clinopiroxênio. Zn e Co estão também presentes em concentrações elevadas (153 e 55 ppm, respectivamente), provavelmente devido à grande presença de opacos nessas rochas.

A distribuição dos elementos traços nesses clinopiroxenitos assemelha-se em geral ao dos melagabros, com destaque para as anomalias positivas de Nb, Ti e P (Fig. 2A), explicadas pela grande concentração de opacos e apatita nas primeiras rochas.

Quanto às terras raras (Fig. 2B), verifica-se que os clinopiroxenitos, ao lado também do comportamento similar ao dos melagabros, exibem um padrão de enriquecimento maior para todos os elementos. A distribuição dos ETR normalizados em relação ao condrito C1 de McDonough & Sun (1995) indica ainda um maior enriquecimento dos elementos leves em relação aos pesados.

DISCUSSÃO

Do ponto de vista geoquímico, os kaersutita-óxido-apatita clinopiroxenitos de Ponte Nova são muito semelhantes aos óxido-apatita gabronoritos que aparecem associados a nelsonitos em maciços anortosíticos proterozóicos. Esses óxido-apatita gabronoritos foram interpretados por Dymek & Owens (2001) como sendo originados a partir da segregação (cumulatos) de magmas jotuníticos.

Contudo, apesar das semelhanças geoquímicas, as evidências petrográficas sugerem uma gênese diferente para as rochas de Ponte Nova, uma vez que os seus opacos e a apatita estão identificados com as fases mineralógicas intersticiais finais, além de incluídos poiquiliticamente em cristais de anfibólio e biotita. Parecem também confirmar essa sugestão a formação de outros minerais dos estágios finais de cristalização magmática, como carbonatos e analcima, que ocorrem na forma de inclusões em cristais poiquilíticos de anfibólio. Além disso, a presença de textura de corrosão associada à principal fase cumulus é indicativa da ação de fluidos pós-cumuláticos, ricos em voláteis, que teriam reagido com essas rochas.

Líquidos ricos em voláteis poderiam estar relacionados à existência de fluidos residuais tardi-magmáticos ou mesmo pós-magmáticos, em estágios hidrotermais. Meurer et al. (1999) associam a gênese de depósitos minerais ricos em sulfetos em intrusões acamadadas à ação de fluidos exsolvidos a partir da cristalização do líquido intersticial. Esses fluidos, enriquecidos em voláteis e formados durante os estágios finais de cristalização, seriam os agentes responsáveis pelo transporte tanto de metais de base quanto de sulfetos, com a sua migração para um determinado horizonte levando à redistribuição de uma série de elementos químicos. Nos kaersutita-óxido-apatita clinopiroxenitos do maciço, a presença de fase microgranulares de sulfetos disseminados nos cristais poiquilíticos de anfibólio e biotita parecem endossar essa interpretação.

Assim, esse processo deve ter ocorrido em várias regiões do maciço. Por exemplo, rochas ultramáficas cumuláticas (olivina-kaersutita clinopiroxenitos a biotita-kaersutita clinopiroxenitos com olivina) com alta concentração de anfibólio e biotita (anfibólio e biotita <20% modal) estão presentes na porção norte-nordeste do pulso principal. Embora elas não exibam características petrográficas e geoquímicas tão discrepantes quanto os karsutita-óxido-apatita clinopiroxenitos elas apresentam também concentração mais elevada em sulfetos associados às fases máficas hidratadas, indicando, assim, uma correlação entre a abundância destas últimas com os sulfetos.

A composição química dos minerais dos kaersutita-óxido-apatita clinopiroxenitos dentro do campo composicional obtido para as fases intersticiais das demais fácies do pulso principal é interpretada como uma evidência indicativa de que os clinopiroxenitos fazem parte do contexto geral associado ao magmatismo do maciço, o que dificultaria a aceitação de uma idéia relacionada com processos de alteração hidrotermal.

Dessa forma, entende-se que a formação dos kaersutita-óxido-clinopiroxenitos do maciço esteja ligada a fluidos tardi-magmáticos, ricos em voláteis, que teriam reagido com os cumulos de composição clinopiroxenítica cristalizados previamente.

AGRADECIMENTOS

Estes são devidos à Fapesp pelo auxílio financeiro (Procs. 03/00626-5 e 01/10714-3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dymek R.F. & Owens B.E. 2001. Petrogenesis of apatite-rich rocks (nelsonites and oxide-apatite gabbro-norites) associated with massif anorthosites. *Economic Geology*, **96**:797–815.
- Leake B. E. 1997. Nomenclature of amphiboles, Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Minerals Names. *Eur. J. Mineral.*, **9**: 623-651.
- McDonough W. F. & Sun S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**: 223-253.
- Meurer W.P., Willmore C.C. & Boudreau A.E. 1999. Metal redistribution during fluid exsolution and migration in the middle banded series of the Stillwater Complex, Montana. *Lithos*, **47**:143-156.
- Riccomini C., Velázquez V.F. & Gomes C.B. 2005. Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the central-southeastern Brazilian Platform. In: P. Comin-Chiaramonti & C.B. Gomes (eds.) *Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Edusp/Fapesp, pp. 31-56.

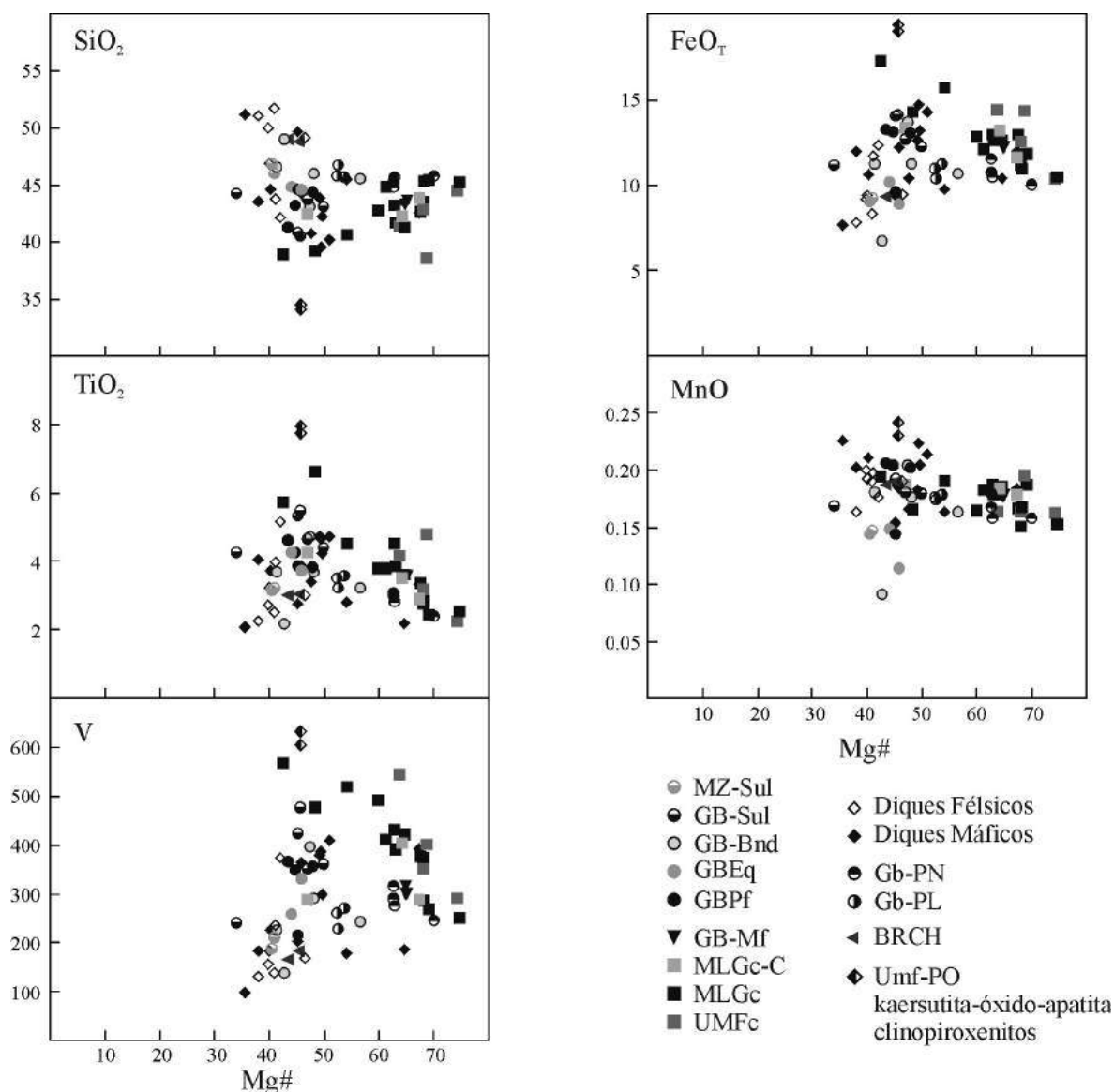


Figura 1. Diagramas Mg# $\{MgO \cdot 100 / (MgO + FeO_T)\}$ vs. elementos maiores, menores (% em peso) e traços (ppm) para as rochas do maciço Ponte Nova e diques associados.

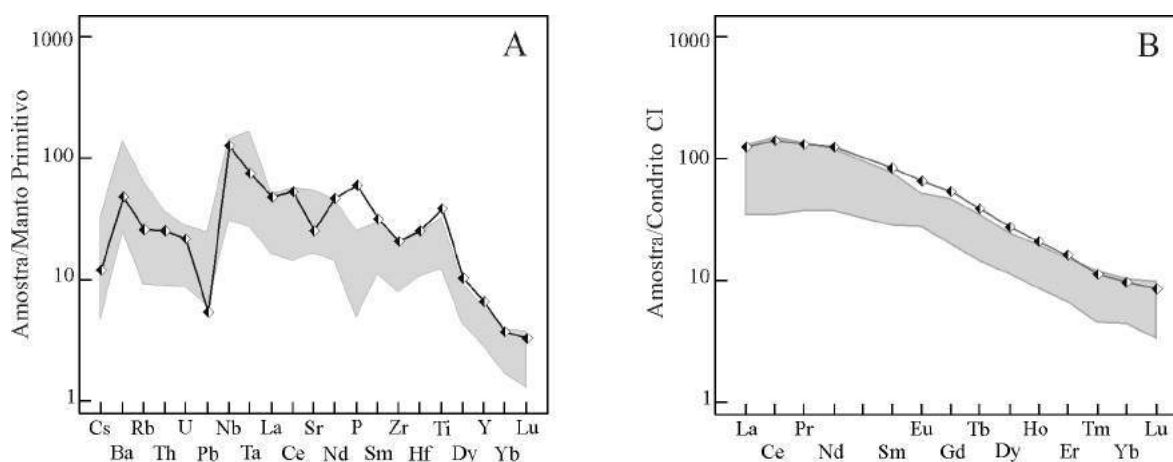


Figura 2. Diagrama multi-elementar para elementos traços dos kaersutita-óxido-apatita clinopiroxenitos do maciço Ponte Nova. A) Elementos normalizados segundo o manto pirólítico (Silicate Earth) de McDonough & Sun (1995). B) Elementos normalizados segundo o condrito CI de McDonough & Sun (1995). Para fins de comparação, o campo das rochas melagábricas cumuláticas (MLGc) é mostrado.

OCORRÊNCIA DE NARSARSUKITA, BRITHOLITA-(Ce) E NACARENIOSITA-(Ce) EM GRANITOS PERALCALINOS DO COMPLEXO MORRO REDONDO (PR/SC), PROVÍNCIA GRACIOSA

Silvio R. F. Vlach¹ & Frederico C. J. Vilalva

Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

1. srfvlach@usp.br

Abstract

Detailed petrographic studies in peralkaline granites from the Morro Redondo Complex, Graciosa Province, southern Brazil, have revealed the occurrence of several rare accessory minerals. Among them, narsarsukite, britholite and nacareniobsite are of great mineralogical and petrological interest, and are described for the first time in granitic rocks from Brazil. They occur as interstitial isolated crystals or associated with arfvedsonite and aegirine. Narsarsukite is a late-magmatic phase, being characterized by high ZrO_2 and Al_2O_3 contents. Britholite and nacareniobsite are late- to post-magmatic phases with higher REE and lower CaO contents than other occurrences around the world. We suggest that deformational events played an important role in the development and circulation of late- to post-magmatic alkali- and REE-rich fluids leading to the precipitation of these rare phases.

Keywords: narsarsukite, britholite, nacareniobsite

Introdução

Granitos e sienitos de tipo-A de natureza peralcalina são caracterizados por altas concentrações de álcalis, elementos de alto potencial iônico (HFSE), elementos terras-raras e F. Minerais acessórios comuns incluem zircão, chevkinita, fluorita e thorita. Variedades mais diferenciadas podem apresentar, por outro lado, minerais raros como astrofilita, enigmatita, neptunita, elpidita, entre outros, que lhes conferem um caráter “agpaítico”. Na Província Graciosa (Gualda & Vlach *in prelo*), região sul-sudeste do Brasil, estudos petrográficos detalhados em granitos peralcalinos do Complexo Morro Redondo (ver Vilalva & Vlach, este volume) têm revelado a ocorrência de diversos acessórios raros, com destaque para narsarsukita $[Na_2(Ti, Fe^{3+})Si_4(O, F)_{11}]$, britholita $[(Ce, Ca, Th, La, Nd)_5(SiO_4, PO_4)_3(OH, F)]$ e nacareniobsite $[NbNa_3Ca_3(Ce, La)(Si_2O_7)_2(O, F)_3]$, descritos pela primeira vez na província. Aspectos texturais e alguns resultados químicos obtidos para estes minerais são apresentados e discutidos neste trabalho.

Materiais e Métodos

Análises quantitativas pontuais (WDS) e imagens de elétrons retro-espalhados em modo composicional (BEI-Compo) para cristais de narsarsukita, britholita e nacareniobsite do Plúton Papanduva foram obtidas no equipamento JEOL-8600S do Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGC-USP. As condições analíticas empregadas nas análises pontuais de narsarsukita e nacareniobsite foram 15 keV, 20 nA e 5 μm para a voltagem de aceleração, corrente e diâmetro do feixe eletrônico. Para a britholita, as condições empregadas foram 15 keV, 20 nA e 10 μm , com a interferência da linha Th My sobre a linha U M β minimizada através da escolha de posições para leitura de background para o U. As interferências das linhas Ce Mz sobre a linha F K α e de Ba L β sobre Ce L α foram corrigidas através de procedimento similar ao proposto por Fialin et al. (1997). Nas análises de nacareniobsite, os teores de F medidos foram corrigidos para a interferência com o Ce. As correções dos efeitos de matriz e redução dos valores de intensidades para porcentagens em peso de óxidos foram efetuadas utilizando o programa PROZA (Bastin & Heijligers, 1990).

Para as imagens BEI-Compo, utilizou-se 15 keV, 20 nA e 1 μm para voltagem de aceleração, corrente e diâmetro do feixe eletrônico.

Aspectos texturais

Álcali-feldspato granitos peralcalinos afloram na porção norte do Complexo Morro Redondo. As variedades mais diferenciadas são tipicamente protomiloníticas a miloníticas, com porfiroclastos de arfvedsonita e feldspato potássico em matriz quartzo-feldspática. A mineralogia acessória inclui, além dos minerais aqui apresentados, enigmatita, neptunita, astrofilita, zirconossilicatos de (Na, K), bastnäsite e ekanita, entre outros.

Narsarsukita ocorre em duas gerações principais. A primeira, mais precoce, aparece intersticialmente como cristais incolores subédricos a euédricos entre 1,0 e 2,0 mm, por vezes acompanhando a foliação. Em imagens BEI-Compo, alguns cristais exibem um zonamento composicional dado por zonas intermediárias poiquilíticas mais escuras, ricas em microinclusões de zirconossilicatos de (Na, K), alternadas com núcleos e bordas mais límpidas e claras (Fig. 1A). A segunda geração, mais tardia, cristaliza-se ao longo de bordas e planos de fraqueza de arfvedsonita e egrina, ou como pequenos cristais (< 1,0 mm) euédricos na matriz.

A **britholita** forma pequenos cristais euédricos (< 1,0 mm) intersticiais na matriz, ou junto às bordas de egirina. Os cristais são incolores, límpidos e em geral fraturados. Zonamentos composicionais são discretos e irregulares (Fig. 1B).

Nacarenioibsite aparece como cristais euédricos isolados ou como agregados fibro-radiados intersticiais em meio a quartzo. Padrões de zonamento composicional, quando presentes, são bastante complexos, como revela a Figura 1C.

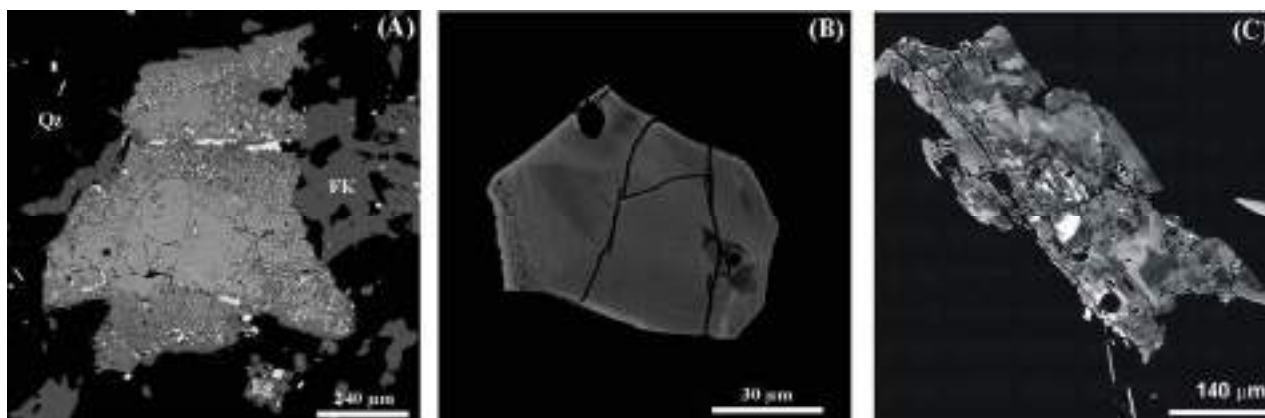


Figura 1: Imagens de elétrons retro-espalhados em modo composicional em amostras de álcali-feldspato granitos peralcalinos do Complexo Morro Redondo. **(A):** Narsarsukita em meio a quartzo (Qz), feldspato potássico (FK) e egirina (Eg) com zonas intermediárias mais escuras, poiquilíticas, com microinclusões de zirconossilicatos de (Na, K) (branco), alternadas com núcleos límpidos e mais claros ricos em ZrO_2 e bordas externas límpidas pobres em ZrO_2 . **(B):** Cristal subédrico de britholita substituído por bastnäsita junto à borda. Apresenta zonamento composicional discreto e irregular, onde as áreas mais escuras possuem maior teor de $(ETR)_2O_3$. **(C):** Cristal subédrico intersticial de nacarenioibsite com zonamento composicional complexo. Áreas brancas representam uma fase mineral distinta, mais rica em Nb_2O_5 , não identificada.

Quimismo Mineral

Análises químicas representativas de narsarsukita, britholita e nacarenioibsite são apresentadas na Tabela 1.

A **narsarsukita** apresenta grande variabilidade química. Os cristais maiores da *primeira geração* (Tab. 1, análise 1) possuem teores elevados de ZrO_2 (1,0 – 6,0 % peso) e TiO_2 (11,0 – 16,0%), enquanto os cristais da *segunda geração* (Tab.1, análises 2) são mais ricos em Al_2O_3 (0,4 – 3,0%), Fe_2O_3 (3,0 – 8,0%) e F (ca. 1,5%).

Os dados químicos para a **britholita** indicam tratar-se de uma britholita-(Ce) (Tab. 1, análise 3). As composições são homogêneas, com teores elevados de $(ETR)_2O_3$ (68,0 – 74,0% peso), Na_2O (ca. 2,0%) e baixos de CaO (3,0 – 5,0%) e P_2O_5 (<0,1 – 2,6%). Os padrões de ETR observados revelam fracionamento menor na região dos terras raras leves e médios, quando comparados aos de outras ocorrências (Fig. 2A).

A **nacarenioibsite** apresenta teores elevados de Nb_2O_5 (13,0 – 15,0% peso), Ta_2O_5 (ca. 1,0%) e Na_2O (ca. 11,0%), e baixos de TiO_2 (0,1 – 1,0%) e CaO (15,0 – 19,0%) (Tab. 1, análise 4). Corresponde a uma nacarenioibsite-(Ce). Os padrões de ETR revelam também fracionamento distinto quando comparados aos descritos na literatura (Fig. 2B).

Considerações Finais

Narsarsukita, britholita-(Ce) e nacarenioibsite-(Ce) são descritos pela primeira vez em granitos peralcalinos do Brasil. Estes minerais se formaram nos estágios tardi- a pós-magmáticos de cristalização e indicam que os líquidos e/ou fluidos residuais dos magmas peralcalinos se enriqueceram relativamente em Na, Ti, Nb e ETR, entre outros elementos. A ocorrência desses minerais apenas nos granitos peralcalinos com graus variáveis de deformação tardi- a pós-magmática sugere que esta deformação teve papel importante na introdução e/ou circulação de líquidos/fluidos ricos naqueles elementos.

Tabela 1: Análises químicas representativas para narsarsukita, britholita e nacareniobsita do Complexo Morro Redondo (PR/SC). MgO abaixo do limite de detecção em todas as análises. *: Fe total calculado como Fe₂O₃. a.l.d.: teores abaixo do limite de detecção; -: elemento não analisado. b: borda; n: núcleo; i: zona intermediária do cristal

Mineral	narsarsukita		britholita	nacareniobsita
Análise	1, n*	2, n*	3, b	4, i
SiO ₂	60,79	62,43	20,12	28,00
ZrO ₂	5,95	0,13	-	a.l.d.
ThO ₂	-	-	0,33	a.l.d.
TiO ₂	12,95	11,74	-	0,29
UO ₂	-	-	0,08	-
Al ₂ O ₃	0,42	1,09	a.l.d.	0,02
La ₂ O ₃	-	-	14,14	2,70
Ce ₂ O ₃	-	-	32,76	10,14
Pr ₂ O ₃	-	-	3,81	1,73
Nd ₂ O ₃	-	-	13,64	6,26
Sm ₂ O ₃	-	-	2,68	1,25
Gd ₂ O ₃	-	-	1,83	0,70
Dy ₂ O ₃	-	-	0,61	0,08
Yb ₂ O ₃	-	-	0,05	a.l.d.
Y ₂ O ₃	-	-	1,56	0,22
FeO ^T	4,08	7,17	0,06	a.l.d.
MnO	0,11	0,03	0,05	0,04
CaO	a.l.d.	a.l.d.	3,79	18,43
SrO	-	-	-	0,11
BaO	0,09	a.l.d.	0,19	a.l.d.
Na ₂ O	14,90	16,25	1,95	11,02
K ₂ O	0,15	0,03	-	-
Nb ₂ O ₅	0,48	0,49	-	15,16
Ta ₂ O ₅	-	-	-	0,52
P ₂ O ₅	-	-	1,01	-
F	1,09	1,31	2,04	6,80
O=F	0,46	0,55	0,86	2,86
Total	100,56	100,14	99,84	100,61
ETR ₂ O ₃	-	-	69,52	22,86

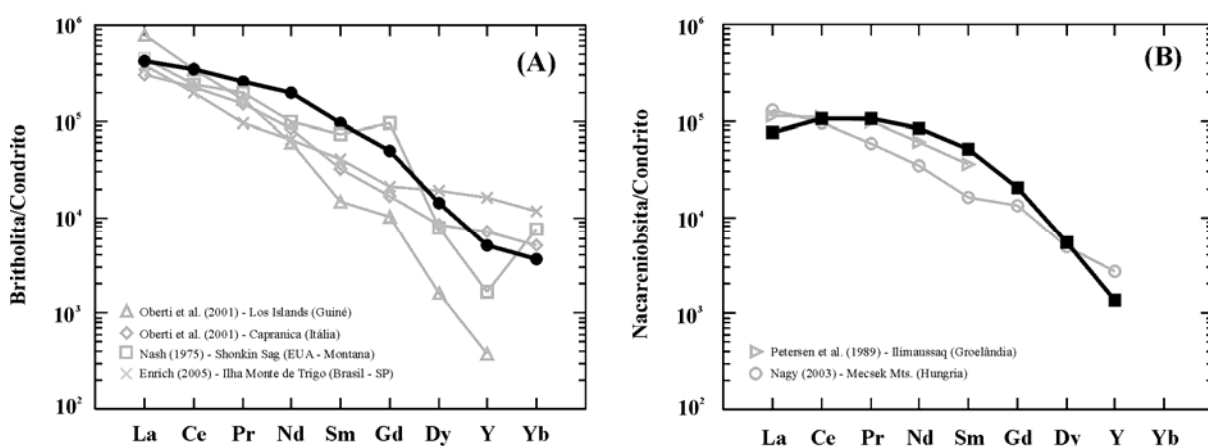


Figura 2: Padrão de ETRs (parcial) normalizado ao condrito para as composições médias de britholita-(Ce) (A) e nacareniobsita-(Ce) (B), com algumas composições de ocorrências descritas na literatura para comparação. Normalização de acordo com Boynton (1984)

Agradecimentos

Os autores estendem agradecimentos à FAPESP pelo continuado suporte ao Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGc-USP. F. Vilalva agradece à CAPES pela bolsa de mestrado concedida durante a realização deste trabalho, e à Lucelene Martins pelas sugestões na interpretação dos dados químicos.

Referências

- Bastin G.F & Heijligers H.J.M. 1990. Progress in electron-probe micro-analysis. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **21**: 90-92.
- Boynton W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: P. Henderson (ed). *Rare earth element geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp.63-114.
- Gualda G.A.R. & Vlach S.R.F. *no prelo*. The Serra da Graciosa A-type granites and syenites, southern Brazil Part 1: Regional setting and geological characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*.
- Enrich G.E.R. 2005. *Petrogênese da Suíte Alcalina da Ilha Monte de Trigo, SP*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 229p.
- Fialin M., Outrequim M., Staub P.F. A new tool to treat peak overlaps in electron-probe microanalysis of rare-earth element L-series X-ray. *European Journal of Mineralogy*, **9**: 965-968.
- Nagy G. 2003. Nacareniobsite in phonolites in the Mecsek Mts. (Hungary) – Second occurrence in the world? *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series*, **1**: p.75.
- Nash W.P. 1975. Apatite chemistry and phosphorous fugacity in a differentiated igneous intrusion. *American Mineralogist*, **57**: 877-886.
- Petersen O.V., Rønsbo J.G., Leonardsen E.S. 1989. Nacareniobsite-(Ce), a new mineral species from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland, and its relation to mosandrite and the rinkite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, **2**: 84-96.
- Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G.C. 2001. On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data. *American Mineralogist*, **86**: 1066-1075.
- Vilalva F.C.J. & Vlach S.R.F. *Este volume*. Caracterização e evolução química de anfibólios em granitos peralcalinos do Complexo Morro Redondo (PR-SC), Província Graciosa.

MINERAIS ENRIQUECIDOS EM BÁRIO NO MACIÇO ALCALINO MÁFICO-ULTRAMÁFICO PONTE NOVA (SP)

Rogério Guitarrari Azzone, Excelso Ruberti, Celso de Barros Gomes, Gaston Eduardo Enrich Rojas
Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562, São Paulo, Brasil. E-mail: rgazzone@usp.br

ABSTRACT

Hialophane and Ba-enriched biotites are described for the Ponte Nova alkaline mafic-ultramafic massif. Their compositions are correlated with the whole-rock geochemistry and indicate for these minerals an origin related to the residual magmatic liquid after the crystallization of the cumulus phases.

Keywords: Ba-enrichment; hialophane; Ba-enriched biotites.

INTRODUÇÃO

Minerais enriquecidos em Ba em rochas ígneas são descritos em sua grande maioria associados a magmas tipicamente alcalinos como os nefelinitos, basanitos, leucititos, lamproítos e carbonatitos. Porém, poucos dados são disponíveis para rochas gabróides. O maciço alcalino máfico-ultramáfico Ponte Nova (SP), de tendência alcalina, apresenta variedades minerais enriquecidas nesse elemento. O objetivo deste trabalho visa a caracterizar as fases ricas em Ba, discutir as suas formações e as possíveis implicações relacionadas à petrologia do maciço.

CONTEXTO GEOLÓGICO

O maciço Ponte Nova situa-se na zona limítrofe entre os estados de São Paulo e Minas Gerais, mais especificamente entre os limites das cidades de Sapucaí-Mirim e Santo Antônio do Pinhal, nas proximidades da cidade de Campos do Jordão.

Em seu contexto regional, ele está enquadrado no Setor Norte da Província Alcalina Serra do Mar (cf. Riccomini et al., 2005), reunindo ocorrências do Cretáceo Superior, e desenvolvido na região continental da borda oeste da Bacia de Santos. Essas ocorrências estão associadas a um regime extensional e condicionadas tectonicamente à reativação de antigas zonas de fraqueza, particularmente as de cisalhamento proterozóicas paralelas à atual linha de costa da região.

O maciço apresenta duas áreas de exposição: uma principal, maior (~5,5 km²), de forma elíptica e contendo grande variedade de litotipos, e uma menor (~1 km²), localizada a sul da primeira. Elas estão separadas por afloramentos do embasamento pré-cambriano presente na região.

A evolução geológica do maciço Ponte Nova pode ser assim resumida: 1) pulso principal consistindo em uma *seqüência inferior*, cumulática, caracterizada pela presença de cumulos ultramáficos e melagábricos (e.g. olivina piroxenitos e melagabros com olivina – fácies UMFc, MLGc e MLGc-C), e uma *seqüência superior*, com rochas gábricas e monzogábricas porfíricas (GBPf), equigranulares (GBEq) e bandadas (GB-Bnd). As rochas de matriz fina encontradas no extremo sul e sudeste da área principal (GB-MF) são tidas como representantes mais próximos de uma fácies de borda desse pulso. Já a área satélite a sul, separada pelo embasamento, guarda correlação com as rochas da seqüência superior (GB-Sul) e mesmo com rochas ainda mais evoluídas (MZ-Sul), sugerindo, assim, uma continuidade desse mesmo pulso; 2) pulsos satélites a norte (Gb-PN) e leste (Gb-PL) mostrando diferentes feições em relação ao principal; 3) brecha magmática, posterior às diversas fácies anteriormente descritas e 4) diques máficos e félsicos cortando as demais rochas do maciço.

De acordo com a classificação de Wager et al. (1960), que se baseia na composição do material intercumulus, as rochas cumuláticas da *seqüência inferior* seriam definidas na sua grande maioria como “ortocumulos” e em alguns poucos casos como “mesocumulos”. Segundo Irvine (1982), que redefine essa classificação usando aspectos estritamente ligados à quantidade de material intercumulus, a maior parte das rochas do maciço está enquadrada entre ortocumulos e mesocumulos. Mais comumente os minerais enriquecidos em bário estão associados à assembléia intercumulus.

PETROGRAFIA E QUÍMICA MINERAL

Feldspatos enriquecidos em Ba

Os feldspatos alcalinos ocorrem sempre como fase intersticial desde as rochas melanocráticas até as variedades mais félsicas do maciço. Nas rochas inequigranulares mais evoluídas, cristais poiquilíticos estão presentes envolvendo o plagioclásio de granulação fina, submilimétrica. Os feldspatos alcalinos estão em geral associados à assembléia intercumulus formada nos estágios pós-cumuláticos finais. O mineral não foi observado nas variedades cumuláticas ultramáficas.

As características distintivas entre os feldspatos enriquecidos em bário e os tipicamente sódico-potássicos são mínimas, com os primeiros apenas identificados por meio de imagens de elétrons retroespalhados e por análises de WDS. Geralmente, os cristais de hialofânio presentes possuem estrutura zonada, variando principalmente a concentração de Ba e K, com maior enriquecimento em Ba encontrado nas porções intermediárias dos grãos.

A presença de feldspatos alcalinos com teor de BaO superior a 1,5% é reconhecida em diferentes fácies, tanto da *seqüência inferior* cumulática (MLGc), quanto da *seqüência superior* (GBPf, GB-Bnd, GB-Sul e MZ-Sul), chegando mesmo a atingir mais de 9% nos casos mais extremos (Fig. 1A). A fórmula estrutural encontrada para esses minerais é a seguinte: $(\text{Ba}_{0,02-0,17}\text{K}_{0,41-0,61}\text{Na}_{0,27-0,45}\text{Ca}_{0,04-0,07}\text{Sr}_{0,01-0,03})(\text{Si}_{2,73-2,92}\text{Al}_{1,07-1,24})\text{O}_8$.

Biotitas enriquecidas em Ba

A biotita exibe coloração predominantemente avermelhada, com o pleocroísmo variável até laranja claro. Ocorre comumente na forma de cristais intersticiais anédricos, muitas vezes poiquilíticos, englobando pequenos grãos de opacos, piroxênio, olivina, plagioclásio e apatita. Aparece também como produto de substituição do piroxênio, apresentando textura de corrosão, ou ainda envolvendo cristais de opacos nas variedades melanocráticas, mostrando textura coronítica.

Em algumas rochas mais félsicas, como os monzodioritos com nefelina bandados (GB-Bnd), os cristais de biotita estão bem desenvolvidos e não apenas associados à massa intersticial. Nos monzonitos com nefelina (MZ-Sul), a biotita é o principal constituinte máfico, com o anfibólio ocorrendo subordinadamente. Nesse litotipo ela forma cristais subédricos a euédricos.

Quanto ao quimismo, os cátions Ba (até 0.226 apfu) e Na (até 0.131 apfu) substituem o K nos sítios interfoliares. Em praticamente todas as rochas os cristais se mostram mais enriquecidos em Na que em Ba. As maiores exceções são dadas pelas rochas do pulso leste (Gb-PL), e especialmente as de matriz fina (GB-Mf) e da área sul (GB-Sul, MZ-Sul), onde o teor de BaO pode alcançar valores de até 7,35%.

Como admitido por Shaw & Penczak (1996), a substituição de K por Ba na estrutura das micas implica numa compensação de carga que é obtida por meio da presença de vacâncias na estrutura ($\text{Ba} + \square = 2\text{K}$) ou por complexas substituições acopladas envolvendo cátions tanto do sítio tetraédrico como do sítio interfoliar ($\text{Ba} + \text{Al} = \text{K} + \text{Si}$).

Nas amostras do maciço Ponte Nova, as vacâncias no sítio interfoliar não excedem a 0.1 apfu, estando ele na maioria dos casos quase que totalmente preenchido, o que parece favorecer a segunda alternativa. Considerando a proporção aproximada entre Al e Si e entre Ba e K, os dados de BaO acima de 1% mostram uma correlação próxima a 1:1, sugerindo, assim, ser a substituição acoplada o principal mecanismo atuante.

Todas as micas do maciço Ponte Nova são ricas em Ti, com $\text{TiO}_2 > 5\%$ em todas as amostras analisadas. Por outro lado, as litologias de ocorrência mais restrita à área sul (GB-Sul e MZ-Sul) são aquelas onde o mineral apresenta os teores máximos de TiO_2 e BaO, respectivamente, 12,01% e 7,35%. São as micas mais ricas nesses elementos até então conhecidas em associações gabróides (Fig. 1B).

LITOGEOQUÍMICA

Do ponto de vista geoquímico, praticamente todas as rochas plutônicas analisadas do maciço Ponte Nova pertencem à série alcalina de Irvine & Baragar (1971), variando de ultrabásicas a básicas. A tendência alcalina da suíte é também demonstrada pela sua mineralogia normativa, como indicado pela presença de nefelina em todas as análises, além de leucita nas amostras ultramáficas cumuláticas e em alguns melagabros.

Entre os LILE, Rb e Sr parecem acompanhar a seqüência evolutiva do maciço, exibindo enriquecimento linear e progressivo desses elementos em direção às rochas mais evoluídas (e.g. Sr: 902-2156 ppm para GBPf, GBEq, GB-Bnd e diques, e 182-1161 ppm para UMFc, MLGc e MLGc-C). Essa mesma tendência é observada para o Ba, embora teores mais elevados desse elemento, com enriquecimentos muito acima do padrão de evolução linear, estejam presentes nas rochas da área sul (Gb-Sul), onde chegam a alcançar valores superiores a de 7000 ppm, como no caso da amostra rga178a (Fig. 2).

Além disso, as rochas do maciço apresentam afinidade transicional a potássica (conforme classificação de Comin-Chiaromonti et al., 1997), com as variedades mais ricas em Ba (GB-Sul e MZ-Sul) e aquelas portadoras de minerais enriquecidos em Ba (que incluem ainda outras fácies) ocupando seja o campo da série potássica, seja a sua zona de limite com o campo da série transicional. Por sua vez, a amostra rga178a (GB-Sul), a mais rica em Ba de todo o maciço, situa-se no limite dos campos da série potássica e série de alto potássio.

Com relação ao modelo de manto primitivo (Bulk Earth) de McDonough & Sun (1995), as rochas do maciço e os diques associados mostram padrão de enriquecimento entre 10 e 600 vezes para os LILE (Rb, Sr, Ba e Pb). Para a quase totalidade das amostras, esse enriquecimento está ligado ao bário. Particularmente as rochas melamonzoníticas e melamonzodioríticas da área de exposição sul (Gb-Sul) possuem valores de Ba muito elevados, 1000 vezes acima em relação ao manto pirolítico, além de maior que o de todas as outras rochas analisadas, inclusive os monzonitos com nefelina (MZ-Sul) a elas associados.

DISCUSSÃO

Para a formação desses minerais em rochas gabróides, as hipóteses aventadas na literatura incluem tanto origem magmática quanto por assimilação, e mesmo ainda metassomática ou hidrotermal.

Conforme Deer et al. (2001), nos exemplos conhecidos em rochas ígneas a presença de hialofânio está geralmente associada às variedades de natureza alcalina, como fonolitos, minetes e carbonatitos. Já as micas ricas em Ba e Ti são comuns em litologias alcalinas potássicas (e.g. lamproitos, leucititos e basanitos), porém, relativamente mais raras nos tipos gabróides. Nestas últimas associações, de tendência marcadamente alcalina, elas foram descritas no complexo de Coldwell, Canadá (Shaw & Penczak, 1996), especificamente em gabros cumuláticos acamadados, e na suíte da ilha Monte de Trigo (Enrich, 2000), em associação com rochas cumuláticas (teralitos). Outra ocorrência mencionada na literatura, ainda que de natureza cálcio-alcalina, com origem na crosta inferior, é a da Zona Ivrea, Itália (Bigi et al., 1993).

No maciço Ponte Nova, a característica geoquímica das rochas (enriquecidas em incompatíveis) associada a mecanismos de cristalização fracionada (em que esses elementos tendem a se concentrar nos líquidos residuais pós-cumuláticos) indicam para os seus minerais ricos em Ba uma origem magmática.

Essa hipótese é reforçada pela petrografia de alguns litotipos (e.g. GB-Sul e MZ-Sul), onde esses minerais mostram maior desenvolvimento, e por evidências de natureza química. Assim, para as biotitas, o padrão de zoneamento indica que os núcleos dos cristais são mais enriquecidos em Ba, com as suas bordas contendo apenas traços desse elemento. Para os feldspatos, as estruturas zonadas apontam para um maior enriquecimento em Ba nas porções intermediárias dos grãos e para composições quase que unicamente sódico-potássicas junto às suas bordas (Fig. 3).

Dessa forma, a formação desses minerais no maciço é devida à concentração de Ba no líquido residual gerado após a acumulação das fases clinopiroxênio e olivina. Porém, as proporções envolvidas indicam que o magma inicial dessas rochas já se mostrava também enriquecido nesse elemento, o que implicaria na existência de uma fonte mantélica igualmente enriquecida. Nesse sentido, um manto litosférico enriquecido, possivelmente pela ação de fluidos ricos em H₂O e CO₂ e tendo flogopita como produto desse metassomatismo, permitiria explicar essas ocorrências.

AGRADECIMENTOS

Estes são devidos à Fapesp pelo auxílio financeiro (Procs. 03/00626-5 e 01/10714-3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bigi S., Brigatti M.F., Mazzucchelli M., Rivalenti G. 1993. Crystal chemical variations in Ba-rich biotites from gabbroic rocks of lower crust (Ivrea Zone, NW Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **113**: 87-99.
- Comin-Chiaramonti P., Cundari A., Piccirillo E.M., Gomes C.B., Castorina F., Censi P., De Min A., Marzoli A., Speziale S. & Velázquez V.F. 1997. Potassic and sodic igneous rocks from Eastern Paraguay: their origin from the lithospheric mantle and genetic relationships with the associated Paraná flood tholeiites. *J. Petrol.*, **38**: 495-528.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 2001. *Rock-forming minerals Vol. 4A. Framework silicates: feldspars*. 2ª ed. Longman Scientific & Technical, 972p.
- Enrich G.E.R. 2000. *Geologia e química mineral da Ilha Monte de Trigo, litoral norte do Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 227p.
- Irvine T.N. & Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canad. J. Earth Sci.*, **8**: 523-548.
- Irvine T. N. 1982. Terminology for layered intrusions. *J. Petrol.*, **23**: 127-162.
- McDonough W. F. & Sun S. 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**: 223-253.
- Riccomini C., Velázquez V.F. & Gomes C.B. 2005. Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the central-southeastern Brazilian Platform. In: P. Comin-Chiaramonti & C.B. Gomes (eds.) *Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Edusp/Fapesp, pp. 31-56.
- Shaw C.S.J. & Penczak R.S. 1996. Barium- and titanium-rich biotite and phlogopite from the western and eastern gabbro, Coldwell alkaline complex, northwestern Ontario. *Can. Mineral.*, **34**: 967-975.
- Wager L.R., Brown G.M. & Wadsworth W.J. 1960. Types of igneous cumulates. *J. Petrol.*, **1**: 73-85.

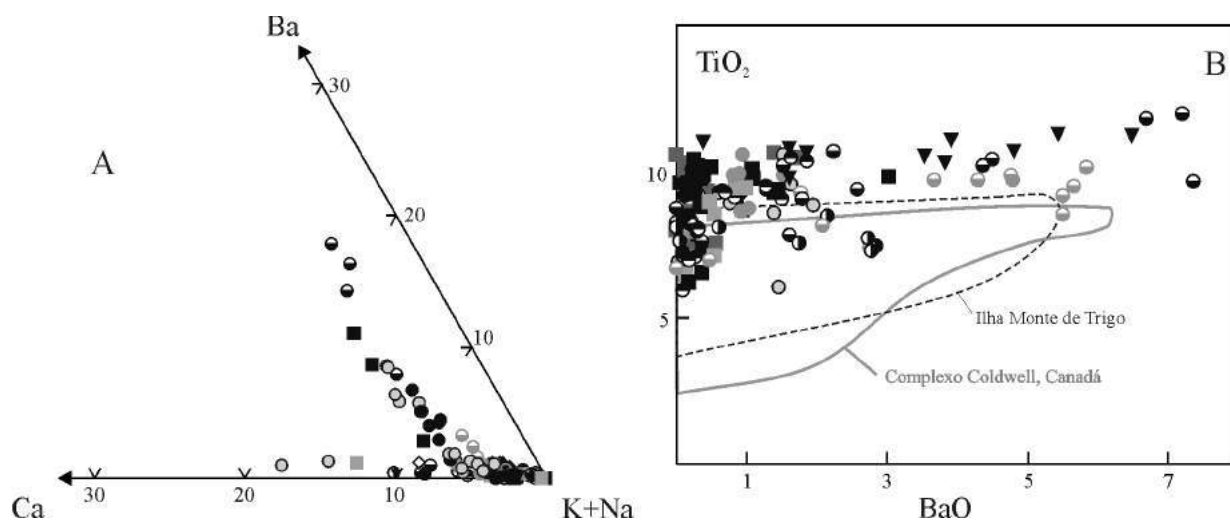


Figura 1. Química mineral de minerais enriquecidos em bário do maciço Ponte Nova. A) Diagrama ternário Ca-K+Na-Ba para os feldspatos alcalinos. B) Diagrama TiO₂ vs. BaO para as biotitas, incluindo os campos composicionais para as demais associações gabróides de tendência alcalina onde esse tipo de enriquecimento é encontrado.

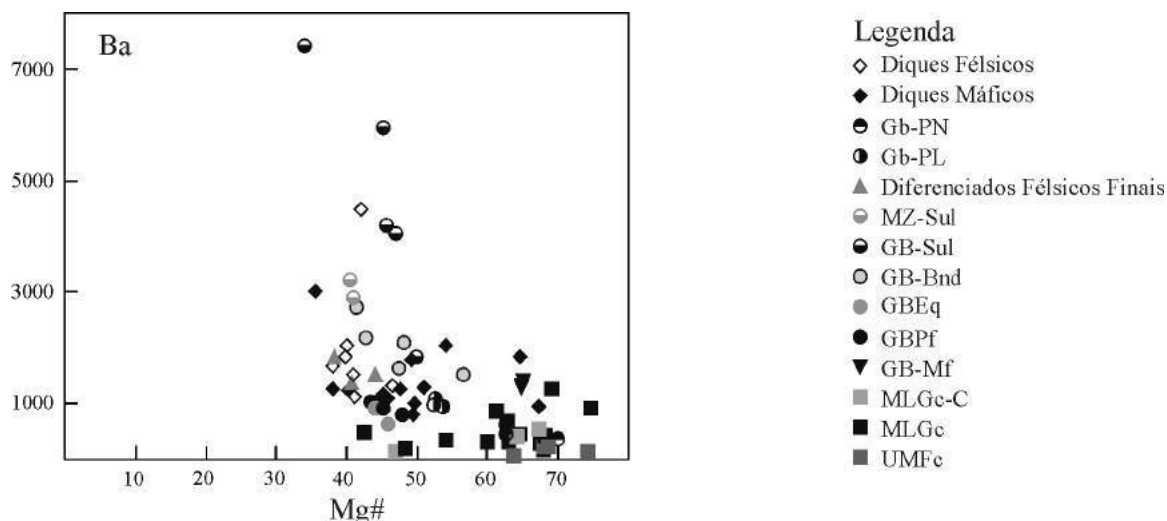


Figura 2. Diagramas Mg# $\{MgO \cdot 100 / (MgO + FeO_T)\}$ vs. Ba (ppm) para as rochas do maciço Ponte Nova e diques associados.

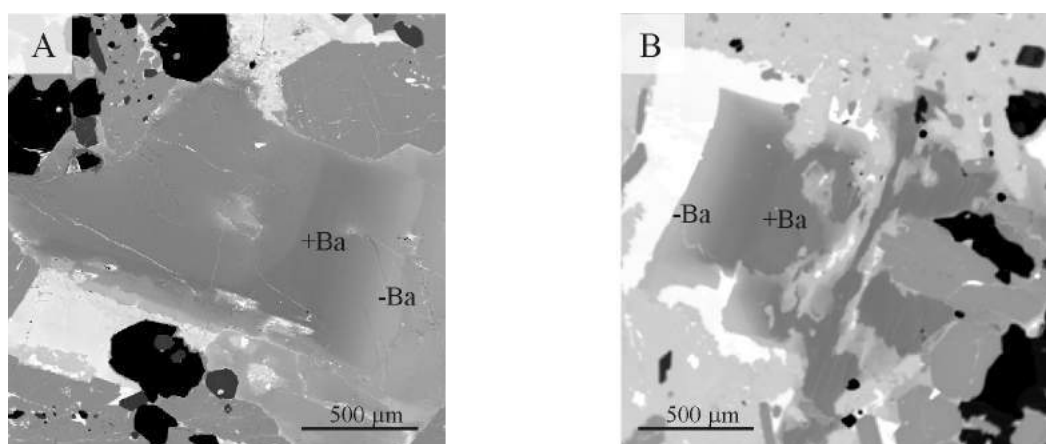


Figura 3. Imagens de elétrons retroespalhados (sinal invertido) de minerais enriquecidos em bário do maciço Ponte Nova. A) Cristal de feldspato alcalino (hialofânio) com estrutura zonada, em que o maior enriquecimento em bário se dá nas zonas intermediárias do cristal e apresentando bordas praticamente sem a presença do elemento (GB-Sul, r24a). B.) Biotita mostrando estrutura zonada, com núcleo mais rico em bário e bordas mais empobrecidas (GB-Sul, r26).

ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO TOTAL E DISSOLVIDA DE Ca, Na, K e Mg NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO ALTO SOROCABA (SP)

Salles, M. H. D.; Sardinha, D. S.; Angelucci, V. A.; Sia, R.; Pedrazzi, F. J. M.; Conceição¹, F. T.*

¹UNESP/Sorocaba – Departamento de Engenharia Ambiental

*ftomazini@sorocaba.unesp.br

ABSTRACT

The aim of this present work was to compare the Na, Ca, Mg and K dissolved and total concentrations between a dry and a wet period, August and January/2007, respectively, at Alto Sorocaba basin. Freshwaters were sampled and analyzed for major cations (Na, K, Ca, Mg), conductivity, dissolved oxygen, pH, temperature and total suspended and dissolved solids. The results showed that in the dry period there was a higher concentration of dissolved ions in relation to the total, and this evidences likely high free ion concentration as well as cations weakly linked to organic matter, mainly in summer, when the ion concentration is higher and the organic matter amount is constant. It was verified the water resources degradation were greater during the wet period. This is happening, probably, owing to a greater quantity of these elements is being leached by the rainfall waters along with the inadequate management of the soil, as well as the bank deforestation. It was also verified Itupararanga Reservoir is acting like a “sinkhole” for all the elements and substances analyzed, indicating that better water quality in it is due to sedimentation and/or complexation with organic matter.

Keywords: water quality, dissolved and total cations, Alto Sorocaba watershed.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Tão importante quanto uma análise da quantidade de metais, é o estudo da forma como as espécies encontram-se no ambiente, o que é denominado especiação química (Conceição & Bonotto, 2002). Neste contexto, a caracterização da forma como os metais são encontrados na água é fundamental, pois permite o conhecimento da (bio)disponibilidade dos mesmos no ambiente, podendo-se inferir a respeito de seus reais efeitos nas comunidades aquáticas (Rosa *et al.*, 2002). Desta maneira, os íons metálicos podem ser encontrados nas seguintes formas em um ambiente aquático: livres e fortemente ou fracamente complexados com ligante orgânico ou inorgânico. As formas livres são bem mais reativas e/ou (bio)disponíveis que as que se encontram ligadas e/ou adsorvidas a alguma substância. Assim, este trabalho tem como objetivo analisar comparativamente a distribuição total e dissolvida de Na, K, Ca e Mg nas águas superficiais da Bacia do Alto Sorocaba, fornecendo subsídios para aqueles que buscam soluções para os problemas e necessidades humanas com relação à água, visando à maximização da qualidade ambiental e do aproveitamento dos recursos hídricos, dentro dos limites da capacidade de suporte ambiental, e a minimização dos riscos e impactos ambientais nas bacias hidrográficas.

2. METODOLOGIA

A determinação dos locais de coleta de amostras de águas superficiais foi baseada nos resultados da Avaliação de Impactos Ambientais Simplificada e dos parâmetros físico-químicos levantados em relatório prévio (Salles *et al.*, 2006). Deste modo, foram estabelecidos 8 pontos de amostragem para monitoramento da qualidade das águas superficiais da Bacia do Alto Sorocaba (Fig. 1):

- 2 pontos no Rio de Una, um em região próxima à natural (P1) e outro após sua passagem pelo município de Ibiúna (P4);
- 2 pontos no Rio Sorocabuçu, um em área livre de influências antrópicas (P2) e outro próximo à sua foz (P5);
- 2 pontos no Rio Sorocamirim, um próximo à sua nascente (P3) e outro antes de sua desembocadura no Rio Sorocaba (P6);
- 2 pontos no Rio Sorocaba, um logo após a confluência dos Rios Una, Sorocabuçu e Sorocamirim (P7) e outro na barragem da Represa de Itupararanga (P8).

Foram feitas duas coletas: uma em agosto de 2006 e outra em janeiro de 2007, de modo que se avaliasse a variação da qualidade da água e a distribuição de Ca, Na, K e Mg entre um período seco e um chuvoso. As águas superficiais foram caracterizadas físico-quimicamente através de equipamentos com eletrodos de leitura *in situ*, sendo analisadas as variáveis: temperatura (°C), pH, condutividade (µS/cm) e oxigênio dissolvido (mg/L). Sólidos dissolvidos e sólidos totais foram quantificados por gravimetria (APHA, 1995) nas amostras brutas. Todas as amostras de águas fluviais foram armazenadas

em vasilhames de polietileno para posterior quantificação dos teores dissolvidos e totais de Na, Ca, K, Mg. Para as análises de Na, K, Ca e Mg dissolvidos utilizou-se sistema a vácuo manual com filtro Membrana Acetato de 0,45µm de diâmetro, filtrando-se 250mL de água de cada amostra coletada. Posteriormente, para todas as amostras, adicionou-se 1 mL de HNO₃, com a finalidade de degradar toda a matéria orgânica, e as deixou evaporar até atingirem 50mL. Finalmente esses elementos foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

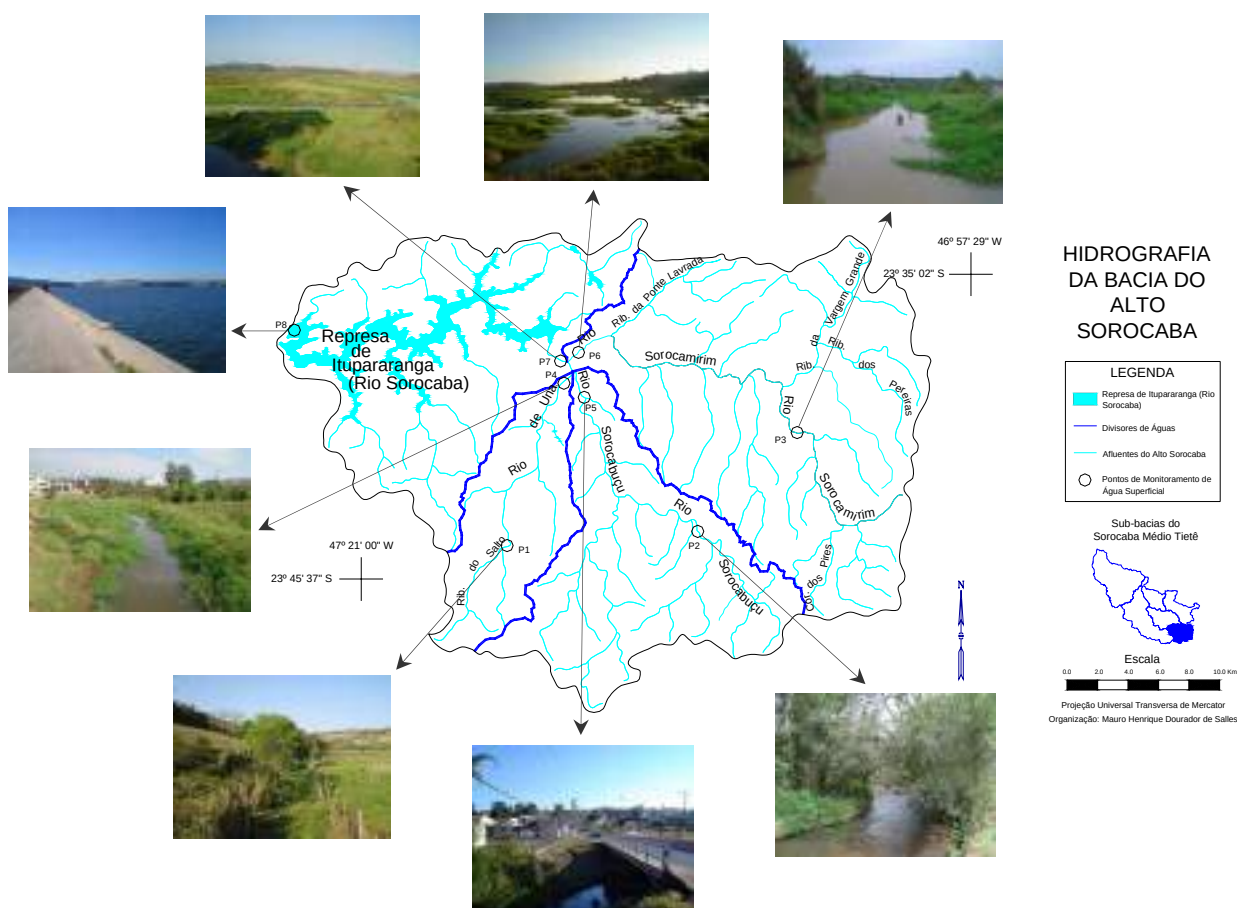


Figura 1. Bacia Hidrográfica do Alto Sorocaba e pontos de coleta de amostras de águas superficiais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros físico-químicos e químicos (dissolvidos e totais) analisados são apresentados na Tabela 1. A análise dos resultados, de forma generalizada, revela a degradação da qualidade da água à medida que os corpos d'água atravessam áreas povoadas e agrícolas. Em relação ao OD, somente se observa um decréscimo significativo de sua concentração ao longo do Rio de Una (de 6,6 para 2,9 mg/L entre o P1 e o P4) como resultado do aumento da quantidade de matéria orgânica lançada na água e oxidada, devido à entrada de efluentes domésticos da cidade de Ibiúna, maior centro urbano regional. Os valores de condutividade também apresentam significativa variação somente no Rio Una, devido a essas entradas e a um aumento gradual da concentração dos cátions nos corpos d'água à medida que estes fluem em direção ao Rio Sorocaba. A temperatura e o pH aumentam na época de chuva, sendo o aumento do pH atribuído ao aumento dos cátions analisados neste período, pois tais cátions são alcalinos.

A concentração de sólidos nos ecossistemas aquáticos lóticos está fortemente relacionada à precipitação pluviométrica, trechos de corredeiras, tipologia da vegetação, pedologia e às causas antrópicas (Sardinha *et al.*, 2006).

Todas as amostragens se enquadraram na Resolução do CONAMA 357/05 (máximo de 500mg/L), sendo constatados em janeiro os maiores valores para sólidos suspensos e dissolvidos. É válido ressaltar a influência que o município de Ibiúna exerce sobre este parâmetro, corroborando a influência antrópica na alteração deste parâmetro. Em relação à Na, K, Mg e Ca, a lixiviação do solo desprovido de cobertura vegetal, como constatado por Salles *et al.* (2006), principalmente matas ciliares, bem como da possível presença de grandes quantidades destes elementos em águas pluviais, podem estar contribuindo para a maior concentração destes cátions no período chuvoso.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos e químicos (dissolvidos e totais) nas águas superficiais da Bacia do Alto Sorocaba.

Pontos de Coleta	Cond. (µS/cm)	Temp. (°C)	pH	OD	STD (mg/L)	STS	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K
							dissolvidos (mg/L)				totais (mg/L)			
Período Seco (Agosto)														
P1	60	20,2	6,7	6,6	50	15	7,55	1,34	3,54	3,63	8,21	1,40	4,16	4,01
P2	40	17,7	6,7	6,3	30	20	3,96	0,92	2,38	1,42	4,23	1,01	2,83	1,50
P3	50	17,6	7,0	6,4	30	20	4,17	1,46	2,79	2,52	6,79	1,48	3,38	2,58
P4	400	16,9	6,7	2,9	130	25	11,69	1,62	59,84	3,82	11,89	1,65	64,39	4,12
P5	40	17,7	6,7	6,4	60	30	4,90	0,95	2,76	1,89	4,97	1,02	3,10	2,77
P6	50	21,6	6,8	6,0	50	30	8,50	1,48	5,33	3,17	10,92	1,49	5,93	3,36
P7	190	21,6	6,8	4,8	90	15	7,03	1,42	15,06	2,98	9,85	1,42	15,71	2,99
P8	50	19,8	7,2	7,0	15	0	5,49	1,36	5,37	2,06	7,68	1,38	5,95	2,09
Período Chuvoso (Janeiro)														
P1	40	23,7	7,3	7,3	240	70	10,06	3,29	7,03	9,00	17,22	4,02	9,07	9,99
P2	30	22,6	7,4	7,4	200	50	7,03	1,99	4,42	3,63	12,76	2,68	5,93	4,69
P3	40	22,8	7,5	7,5	100	49	8,82	2,69	4,40	3,97	16,15	3,44	7,46	6,95
P4	190	22,7	7,6	3,9	360	75	16,67	4,18	15,33	9,74	21,77	4,43	71,96	12,02
P5	30	22,9	7,5	7,4	160	70	7,38	2,44	4,11	3,89	11,71	2,80	8,83	5,08
P6	30	25,6	7,6	7,5	14	63	11,31	3,41	4,79	5,07	13,52	3,76	7,54	5,80
P7	100	23,7	7,6	5,8	210	68	10,83	3,84	4,91	4,11	15,04	4,14	24,52	6,57
P8	30	25,4	8,3	8,1	80	20	7,56	1,97	8,57	3,10	13,59	1,99	9,22	4,13

P1 e P4 – Rio de Una; P2 e P5 – Rio Sorocabuçu; P2 e P6 – Rio Sorocamirim; P7 e P8 – Rio Sorocaba.

Em relação à concentração dissolvida e total (Fig. 2), no período seco todos os cátions analisados apresentam-se em sua forma total ou dissolvida em menor concentração, estando esses cátions mais presentes na fase dissolvida em relação ao total. Já em época de chuva, verifica-se uma diminuição da porcentagem desses elementos dissolvidos em relação ao total, o que permite inferir que há um maior aporte de Ca, Mg, Na e K em sua forma complexada, provavelmente associados aos sedimentos (materiais inorgânicos) carregados dos solos expostos e inadequadamente manejados, sendo esse fato confirmado pelo aumento da concentração de sólidos em suspensão (Tab. 1). A degradação das matas ciliares também é um potencializador da alta concentração destes cátions ligados aos sedimentos serem encontrados nas águas superficiais da bacia do Alto Sorocaba. Nesta época também há um maior concentração desses elementos, tanto total quanto dissolvida, fato também obtido para a concentração de sólidos dissolvidos e totais.

A menor porcentagem de Ca dissolvido, relativamente aos outros cátions analisados, deve-se ao fato da bacia ser composta por rochas que apresentam elevada concentração de Ca, fazendo com que grande quantidade deste elemento deva estar associada aos sedimentos (sólidos em suspensão). As maiores concentrações dissolvidas e totais para Na, Mg, Ca e K foram sempre encontrados no ponto P4 (após o município de Ibiúna), sendo muito maior do que em qualquer outro local, o que revela a grande influência antrópica já constatada nos parâmetros físico-químicos anteriormente discutidos. Observa-se também que o Na neste ponto é o elemento mais fortemente influenciado pelos efluentes domésticos de cidade de Ibiúna.

Como também pode ser observado na Tabela 1, a concentração de todos os cátions dissolvidos ou totais diminui no P8 (barragem) em relação ao P7 (entrada do reservatório), indicando que pode estar havendo uma complexação e/ou sedimentação da maioria das substâncias analisadas e estas podem estar, ainda, sendo assimiladas por plantas, peixes e outros organismos e podem tornar-se um problema crônico para a região. Além disso, a maior concentração relativa de cátions livres em solução, bem como de cátions associados fracamente à matéria orgânica ou inorgânica (mais facilmente assimiláveis por organismos aquáticos) permitem sugerir que há mais (bio)disponibilidade desses macro nutrientes, contribuindo, assim, para o crescimento de macrófitas e fitoplâncton, de maneira de que seu aumento pode agravar o processo de eutrofização do reservatório de Itupararanga, que é utilizado para o abastecimento da população de Ibiúna, São Roque, Sorocaba, Mairinque e Votorantim (aproximadamente 800.000 pessoas).

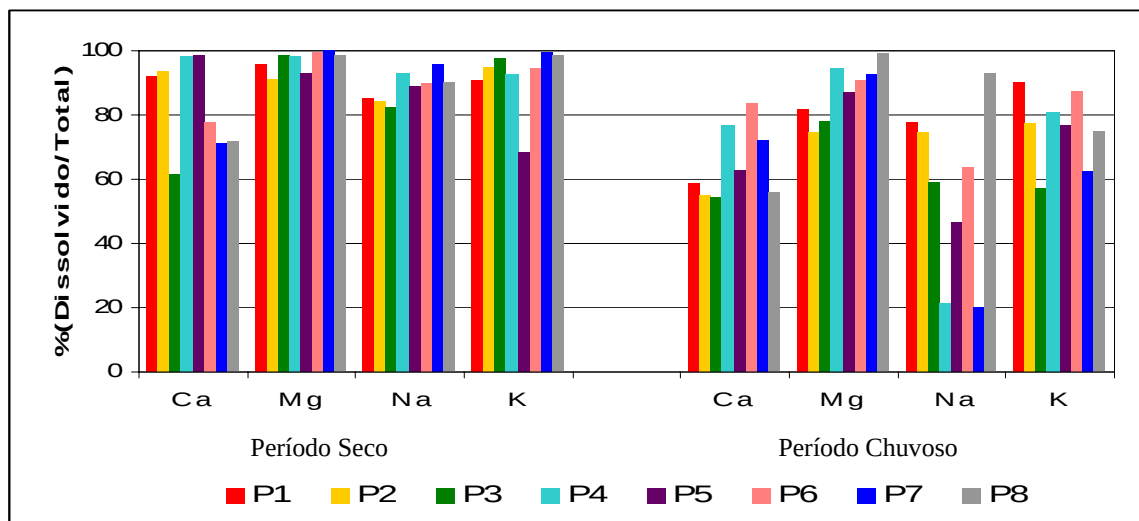


Figura 2. Porcentagem das espécies metálicas que se encontram dissolvidas em relação à concentração total nos períodos chuvoso e de seca na bacia do Alto Sorocaba.

4. CONCLUSÃO

Os resultados da presente investigação na Bacia do Alto Sorocaba constatarem um aumento na concentração dos cátions e perda da qualidade da água, principalmente devido às condições antrópicas, particularmente constatado na análise das variáveis em Ibiúna (P4), que despeja seus efluente domésticos *in natura* no Rio de Una. Após a confluência (P7) dos Rios Una, Sorocabuçu e Sorocamirim, a água apresenta características de qualidade intermediárias àquelas apresentadas nos exutórios destes rios, sendo que na Represa de Itupararanga (P8) a água recupera sua qualidade ambiental, indicando sua atuação como “sumidouro”, possivelmente pela sedimentação, absorção e/ou complexação dos elementos envolvidos. No período chuvoso, devido à lavagem do solo, manejado inadequadamente e sem vegetação ciliar, foram verificadas concentrações mais altas para os metais analisados. A relação metal dissolvido-total revelou que no período seco todos os metais estão na maior parte em sua forma dissolvida, o que torna maior a probabilidade de íons estarem livres ou fracamente ligados à matéria orgânica e serem facilmente assimilados pelos organismos aquáticos, o que acarreta a eutrofização dos corpos d’água.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processos nº 06/55477-2 e nº 06/54884-3) pelo apoio concedido durante a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - American Public Health Association, 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Byrd Prepress Springfield, Washington, DC. 19th ed., 412p.
2. Conceição, F. T.; Bonotto, D. M., 2002. Relações hidroquímicas aplicadas na avaliação da qualidade da água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP). *Geochimica Brasiliensis*, **16**:01-21.
3. Hach, 1992. *Water Analysis Handbook*. 2nd ed. Hach Company, Loveland, Colorado, USA.
4. Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
5. Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Burba, P.; Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat. *Talanta*, v. 58, p.969-978, 2002.
6. Salles, M. H. D., Angelucci, V. A., Sia, R., Conceição, F. T., Pedrazzi, F. J. M. In: *V Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental*, Curitiba – PR. Anais em CD-ROM., 2006.
7. Sardinha, D. S; Conceição, F. T.; Souza, A. D. G., 2006. Natural and anthropogenic contributions on surface water from Meio Stream watershed (SP), Brazil. *Submetido à Revista Brasileira de Geociências*.

GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TRAÇOS EM ZIRCÕES DO MACIÇO SIENÍTICO PIQUIRI - SUL DO BRASIL - E DE SEUS ENCLAVES MÁFICOS MICROGRANULARES

Fontana E.¹, Muller I. F.², Nardi L.V. S.³, Formoso M.L.L.³, Jarvis K.⁴

1 – Bolsista Iniciação Científica - CNPQ/ IGEO/UFRGS - fontanageo@gmail.com

2 - Bolsista Iniciação Científica - CNPQ/ IGEO/UFRGS - ingkefrotta@yahoo.com.br

3 - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica/IGEO/UFRGS - lauro.nardi@ufrgs.br

3 - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica/IGEO/UFRGS - milton.formoso@ufrgs.br

4 - School of Earth Sciences and Geography/ Kingston University, Inglaterra - kym.jarvis@kingston.ac.uk

Abstract

Zircon grains from samples of quartz monzonites, perthite syenites, granites and mafic microgranular enclaves from Piquiri Syenite Massif, southern Brazil were analysed for trace elements, including REE, by LA-ICP-MS. The obtained results were compared to those referred by other authors, and to mineral/liquid partition coefficients – Kds – referred in the bibliography. Large mineral/rock partition coefficients were obtained for Y, Th, U and HREE. Despite the large variation of trace element contents in the data set, and even for the same sample, the average trace-element contents are coherent with values expected from Kd data. That suggests that the trace-element signature of magmatic zircons reflects, in a complex way, the parental magma composition and, therefore, can be carefully used for provenance studies. The large range of concentrations observed, even for analyses in the same grain, and the increase of trace element contents probably in late-crystallized grains, may be a result of the incompatibility of these elements in the studied magmatic systems.

Keywords: zircon, zircon geochemistry, mineral chemistry.

Introdução

A variação química observada em zircões é extremamente complexa e tem sido alvo de diversas pesquisas. O entendimento de padrões geoquímicos especialmente os observados para os elementos terras raras (ETR) pode, apesar de sua complexidade, indicar a proveniência de zircões. Este trabalho apresenta uma caracterização geoquímica dos ETR e elementos traços em zircão ígneo das diversas fácies do Maciço Sienítico Piquiri (MSP) e de seus enclaves microgranulares máficos (EMM) que representam mistura heterogênea de magmas sieníticos e lamprofíricos (Pla Cid et al. 2003). O escudo Sul-Riograndense é formado na sua maior parte por rochas magmáticas relacionadas com o ciclo Brasileiro-Pan-Africano sobre um embasamento metamórfico de idade paleoproterozóica. O estágio pós-colisional na porção leste desta região é marcado por um volumoso magmatismo desenvolvido ao longo de um cinturão transcorrente o qual gerou o Batólito Pelotas. O Maciço Sienítico Piquiri (Stabel *et al.* 2001) é um corpo rochoso semicircular de idade neoproterozóica com diâmetro da superfície aflorante de aproximadamente 12km, que está intrudido em paragneisses e ortogneisses sendo, por sua vez, cortado por apófises de rochas sienograníticas neoproterozóicas da Suíte Granítica Encruzilhada do Sul. As rochas do Maciço Sienítico Piquiri são mesocráticas a leucocráticas, de coloração rosa acinzentada, com textura variando de equigranular fina a grossa, raramente porfírica, localizadamente com concentrações de minerais máficos e megacristais de feldspato alcalino. As rochas sienitoides de textura equigranular fina tendem a apresentar composição quartzo monzonítica e estrutura maciça. É composto predominantemente por sienitos, com menor quantidade de granitos e quartzo-monzonitos comagmáticos. Neste trabalho, será apresentada a caracterização geoquímica para elementos traços do zircão das principais fácies do MSP. Foram obtidas 136 análises em 62 grãos de zircão para elementos terras raras, Rb, Sr, Ba, Y, Nb, Hf, Ta, Pb e Th (Tab. 1). As análises foram realizadas por ICP-MS com canhão LASER nos laboratórios da Kingston University, Inglaterra, sob orientação e responsabilidade da Dra. Kym Jarvis. Foi utilizado para controle o padrão NIST 610.

O zircão do Maciço Sienítico Piquiri.

O MSP contém zircão com formas variadas sendo que na fácies pertita sienito (37-CB) os grãos mostram pouca variação de tamanho (0,3-0,4mm) e formas predominantemente euédricas. Na fácies quartzo-monzonítica (FPQ4) o zircão é geralmente anédrico e de pequenas dimensões (0,1-0,2mm), observando-se alguns grãos subédricos com até 0,4mm. No granito (CD23a) as dimensões dos grãos são muito variáveis (0,12 e 0,4mm), predominando as formas euédricas. Entre os grãos maiores são comuns formas mais arredondadas e anédricas, sendo distintas duas populações de tamanhos

contrastantes, respectivamente em torno de 0,1-0,2 e >0,4mm. O zircão dos enclaves máficos microgranulares (LN2005) mostra tamanho regular em torno de 0,2-0,3mm e formas predominantemente subédricas. Zoneamentos composicionais são freqüentes na maior parte dos grãos como em geral é referido em zircão de origem magmática (Hinton & Upton 1991). Os conteúdos de elementos terras raras foram normalizados por padrão condrítico (C1) (Fig. 1), obtendo-se padrões com grande variação das terras raras leves (La_N 2-3200) em todas amostras. As terras raras pesadas mostram variação menor, com Lu_N variando entre 600 e 8000. Anomalias positivas de Ce, freqüentemente observadas em zircão magmático (Hinton & Upton 1991) estão presentes principalmente nos grãos de maior dimensão do granito. Nos grãos menores observa-se aumento das terras raras leves em relação às pesadas, gerando padrões aproximadamente horizontalizados. Os padrões de ETR (Fig.1) não mostram comportamento anômalo do Eu, observando-se no entanto, seu enriquecimento nos grãos de zircão do EMM. Nos quartzo-monzonitos de granulação fina não foram encontrados grãos de zircão com baixos teores de ETRL e anomalias positivas de Ce. As concentrações médias de Hf nos grãos estudados (Tab. 1) variam entre 1 e 2 peso%, atingindo valores máximos no zircão pertita sienito. Os teores médios de Y (Tab. 1) são também elevados variando entre 600 e 2000 ppm, sendo a média mais elevada encontrada nos quartzo monzonitos. Elementos litófilos de baixo potencial iônico, como Sr, Rb, e Ba, mostram concentrações médias mais elevadas nos enclaves máficos microgranulares. Os teores de U, Th, Pb e Ta são mais elevados no zircão do quartzo monzonito. As concentrações dos elementos estudados nos grãos de zircão foram consideradas em relação aos conteúdos desses elementos na rocha hospedeira e comparados aos coeficientes de partição mineral/líquido (Kds) referidos na bibliografia. Os coeficientes de partição para Hf, Y, ETRP (terras raras pesadas), U e Th são muito elevados, variando de 100 a 1000, aproximando-se dos valores referidos para zircão de rochas intermediárias (Thomas et al 2002) e riolíticas (Mahood & Hildreth 1983). Os valores encontrados para Sr, Ba e Rb são inferiores a 1, indicando a incompatibilidade desses elementos com a estrutura do zircão. ETRL (terras raras leves), Ta e Pb mostram coeficientes entre 1 e 10. Os valores observados para os ETRL são comparáveis aos descritos pelos autores já referidos. Nb mostra valores entre 0,1 e 1, aproximando-se dos referidos por Mahood & Hildreth (1983) e por Liz et al (2007). As médias das razões Th/U nos grãos de zircão do granito (0,7) são menores que nas demais litologias (1,2-1,8), o que é consistente com o referido por diversos autores (eg Belousova et al 2002) para zircão de rochas graníticas (0,3 -0,5) e zircão de rochas intermediárias e básicas (> 1). As razões Nb/Ta do zircão do granito são próximas dos valores condríticos (17,5 - Linnen & Keppler 2002) e menores (médias de 3,7 a 7,4) no zircão das demais litologias. As concentrações de elementos traços observadas no zircão do MSP são compatíveis com as referidas na bibliografia e também com os Kds referidos pelos autores citados. A grande variação constatada para todos os elementos estudados é provavelmente relacionada aos diversos estágios de cristalização do zircão e a incompatibilidade desses elementos com as demais fases magmáticas. A coerência composicional do zircão com seus magmas parentais, confirmada pela similaridade dos coeficientes de partição mineral/rocha determinados neste trabalho, com os Kds referidos na bibliografia, indica a utilidade da química do zircão em estudos de proveniência.

Referências:

- Belousova, E.A.; Griffin, W.L.; O'Reilly, S.Y. and Fisher, N.I., 2002. Igneous zircon: trace element composition as an indicator on source rock type. *Contrib Mineral Petrol*, **143**:602-622.
- Hinton, R.W. and Upton, B.G.J., 1991. The chemistry of zircon: variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim Cosmochim Acta*, **55** (11):3287-3302.
- Liz, J.D., Nardi, L.V.S., Lima, E.F., Jarvis, K. 2007 - Geochemistry of trace elements in zircons from the Lavras do Sul Shoshonitic Association, southernmost Brazil. (em preparação).
- Linnen R L., Keppler, H. 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes.-*Geochim Cosmochim Acta*, **66**:3293-3301
- Mahood, G. & Hildreth, W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochim Cosmochim Acta*, **47**:11-30.
- Plá Cid, J.; Nardi, L.V.S.; Stabel, L.Z.; Conceição, R.V.; Balzaretti, N.M., 2003. High-pressure minerals in mafic microgranular enclaves: evidences for co-mingling between lamprophyric and syenitic magmas at mantle conditions. *Contrib Mineral Petrol*, **145**, 444-459.
- Stabel, L.Z., Nardi, L.V.S., Plá Cid, J. 2001. Química mineral e evolução petrológica do Sienito Piquiri: magmatismo shoshonítico, neoproterozóico, pós-colisional no sul do Brasil. *Rev Bras Geoc*, **31**(2):211-222.
- Thomas, J.B., Bodnar, R. J., Shimizu, N., Sinha, A. K., 2002. Determination of zircon/melt trace element partition coefficient s from SIMS analysis of melt inclusions in zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, **66** (16): 2887-2901.

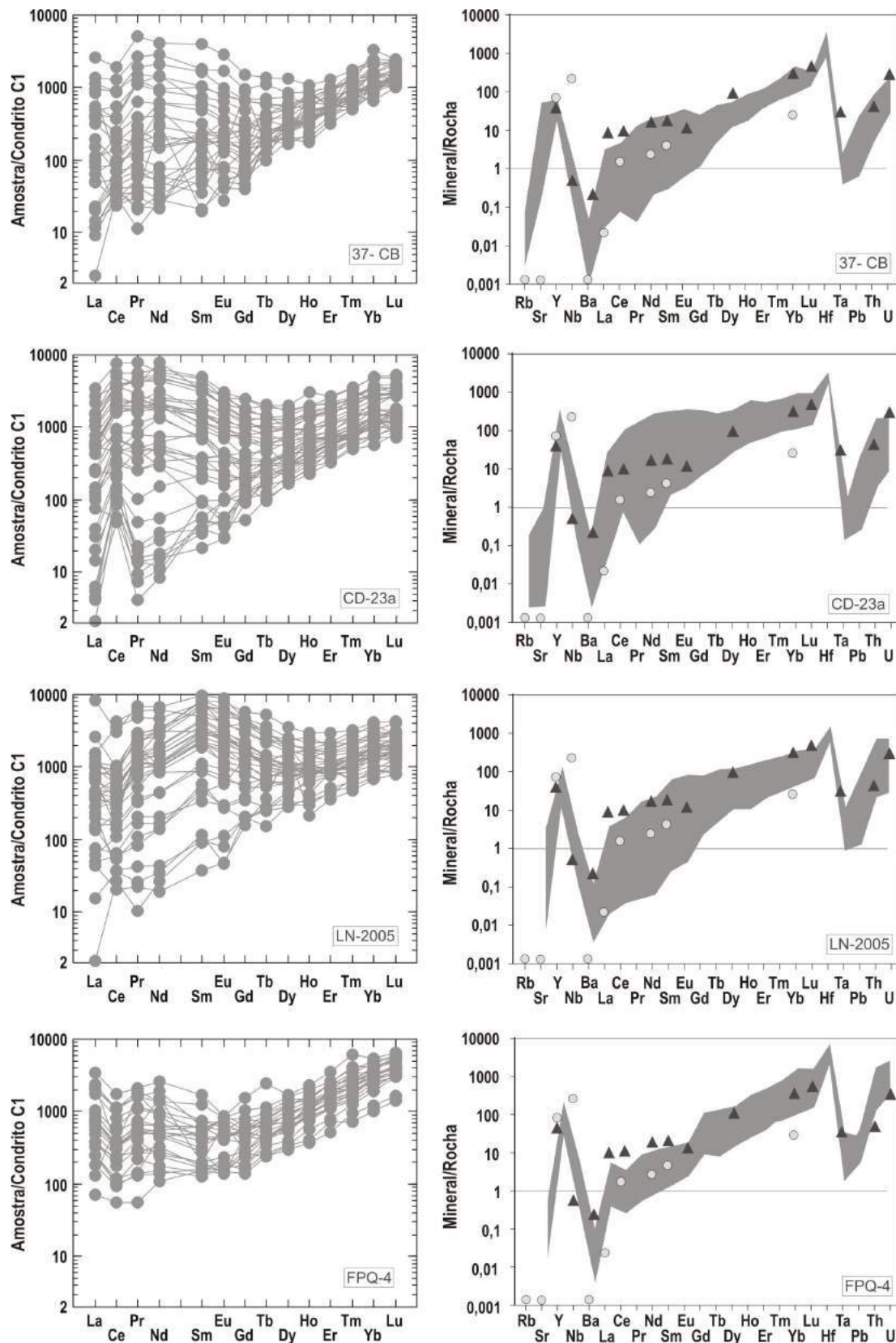


Figura 1: Coluna da esquerda, padrões de ETR normalizados para Condritos C1. Coluna da direita, coeficientes mineral/rocha para elementos traço. (▲ - Mahood & Hildreth 1983), (● - Thomas *et al.* 2002)

Amostra	CD23-A			FPQ-4			37-CB			LN-2005		
	Média	D.P.*	C.V.**	Média	D.P.*	C.V.**	Média	D.P.*	C.V.**	Média	D.P.*	C.V.**
Rb	12,2	19,7	1,61	10,3	14,2	1,37	7,1	6,4	0,90	17,7	26,6	1,50
Sr	130,3	155,3	1,19	196,1	149,8	0,76	82,3	242,7	2,94	1257,5	2945,9	2,34
Y	1402,1	939,4	0,66	1998,4	942,2	0,47	640,5	304,0	0,47	1798,5	1134,2	0,63
Nb	43,3	52,5	1,20	25,0	21,4	0,85	18,0	26,7	1,48	28,7	26,3	0,91
Ba	99,6	189,5	1,90	103,7	95,8	0,92	57,5	67,0	1,16	222,7	275,4	1,23
La	240,5	566,4	2,35	206,0	172,7	0,83	86,0	134,9	1,56	577,4	1687,0	2,92
Ce	1011,3	1075,8	1,06	244,9	203,0	0,82	162,9	261,7	1,60	604,7	1043,2	1,72
Pr	228,6	490,7	2,14	63,9	54,2	0,84	54,7	100,3	1,83	222,7	328,7	1,47
Nd	869,1	1007,2	1,15	297,5	234,6	0,78	271,0	441,3	1,62	1166,3	1592,3	1,36
Sm	225,3	297,0	1,31	65,1	42,8	0,65	73,9	121,6	1,64	696,4	883,0	1,26
Eu	54,7	60,4	1,10	26,9	16,3	0,60	22,1	34,0	1,53	199,8	243,0	1,21
Gd	143,8	137,6	0,95	108,1	75,7	0,70	62,4	69,0	1,10	499,2	575,5	1,15
Tb	24,2	20,2	0,83	27,1	22,2	0,82	12,6	10,9	0,86	62,9	62,9	1,00
Dy	173,1	125,1	0,72	234,2	161,2	0,68	98,4	60,7	0,61	351,3	273,4	0,77
Ho	49,4	34,2	0,69	72,4	48,6	0,67	27,6	12,8	0,46	69,1	46,9	0,67
Er	174,2	105,2	0,60	307,2	184,5	0,60	104,3	37,0	0,35	201,1	108,7	0,54
Tm	36,3	21,5	0,59	66,4	43,4	0,65	24,2	9,0	0,37	36,9	19,0	0,51
Yb	321,8	185,4	0,57	627,8	464,5	0,73	230,79	9,6	0,43	318,4	148,6	0,46
Lu	51,7	28,5	0,55	113,9	64,9	0,56	38,4	11,6	0,30	50,1	22,0	0,43
Hf	14,111,4	2305,9	0,16	11816,8	3363,2	0,28	19070,2	8328,7	0,43	15599,7	2706,6	0,17
Ta	3,0	2,6	0,87	7,2	4,9	0,67	2,3	1,2	0,51	5,1	3,6	0,70
Pb	162,6	195,1	1,19	707,0	343,9	0,48	165,3	190,5	1,15	451,1	412,6	0,91
Th	1316,7	1934,2	1,46	7568,2	4251,3	0,56	1028,7	1046,3	1,01	3114,8	3228,2	1,05
U	1630,9	1197,7	0,73	3977,0	1567,8	0,39	966,1	1432,7	1,48	2161,9	1419,7	0,65
Th/U	0,7	0,4	0,54	1,8	0,5	0,26	1,2	0,7	0,60	1,3	0,6	0,50
Nb/Ta	14,7	10,9	0,75	3,7	2,3	0,62	7,4	7,9	1,06	6,4	4,0	0,62

* D.P. = Desvio Padrão
** C.V. = Coeficiente de Variação

Obs.: Valores em ppm.

Tabela 1: Médias, desvio padrão e coeficientes de partição de elementos traço em zircão. Número de análises por amostra: Cd23a – 40, FPQ4 – 22, 37CB – 30, LN2005 – 37.

TEORES DE FÓSFORO NUMA FRANJA DE MANGUEZAL: ITACURUÇÁ/COROA-GRANDE, BAÍA DE SEPETIBA, RJ.

Marcos Manoel Ferreira⁽¹⁾, Suéllen Ferreira Satyro⁽³⁾, Denise R. Araripe⁽¹⁾, Sambasiva R. Patchineelam⁽²⁾

(1) Departamento de Química Analítica da Universidade Federal Fluminense (UFF)

(2) Departamento de Geoquímica (UFF);

ABSTRACT

This work has aim to know the amount of phosphorous in a mangrove's fringe located between Itacuruçá and Coroa-Grande. Three undisturbed cores were collected in distincts sites, according to their phisiography: near the mouth of a canal creek located in Itacuruçá; next to the river crossing the mangrove, named Itingussú; and finely, in a closed compartment of the mangrove forest, named Itacuruçá forest. The fosforous are determined by the molibdenium - citrate spectrophotometric method. The amounts of phosphorous in these three samples were $95,7 \pm 48,4 \text{ mg.Kg}^{-1}$ to the canal creek ; $134,5 \pm 31,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ in the Itingussú and $165,9 \pm 36,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ in the Itacuruçá forest. These values indicate that this region is not already contaminated by the anthropic action related to the phosphorous when comparing with others contaminated mangroves.

Key-words: mangrove, phosphorous, Baía de Sepetiba.

1. INTRODUÇÃO

Entre os sistemas ambientais mais sensíveis diante da ação antrópica situam-se os manguezais. O estudo de seus terrenos lamosos, com alto caráter adsorvivo, permite traçar processos geoquímicos de interesse, bem como inventariar a entrada e exportação de metais para água do mar (Lacerda,1998). O ecossistema dos manguezais possui uma alta produtividade, com intensa ciclagem de nutrientes. O fósforo é o nutriente que permite descrever o nível de impactação dos ambientes aquáticos geoquímicos. Seu comportamento geoquímico, embora aparentemente simples, influencia determinantemente na precipitação de metais, produtividade e capacidade energética do ambiente em questão.

Este trabalho procurou investigar os teores de fósforo obtidos em três sedimentos coletados em sítios fisiograficamente diferentes, na franja de manguezal entre Itacuruçá e Coroa-Grande, que vem sofrendo uma urbanização paralela, com construção de condomínios e assentamento de casas e parques de recreação.

2. METODOLOGIA

2.1. LOCAL DE ESTUDO

O local de coleta dos sedimentos situa-se entre os distritos de Itacurussá e Coroa-Grande, a oeste do Estado do Rio de Janeiro, entre 22°54'-22°55'S de Latitude e 44°53'- 43°55' W de Longitude, município de Itaguaí, Baía de Sepetiba. O clima da região é tropical, quente e úmido (da Silva , 1994). Em Coroa-Grande encontra-se o rio Itingussú e rio Timirim. A oeste do rio Itingussú está o manguezal de Itacuruçá; neste sítio o mecanismo de troca de águas se dá pela variação da maré, sofrendo a influência de água doce por precipitação, flutuação do lençol freático ou escoamento superficial, sem a influência direta de rios. Aí está localizado o canal de maré de Itacuruçá, cujo aporte de água é considerado como de origem marinha. Toda a franja da área estudada tem sua topografia já estabelecida como constituída de um mangue inferior argilo-arenoso, inundado diariamente pelas águas de maré, e o mangue superior, inundado somente durante as marés de grande amplitude (Lacerda et al.,1988; Ovalle, 1992; Pires, 1999; da Silva, 1994, Patchneelam et al.,1987). A área em estudo sofre mais influência da ocupação urbana que impactação industrial existente a leste da Baía (Franz, 2004).

2.2.COLETA DE AMOSTRAS

Três testemunhos de sedimentos, em torno de 30 cm de profundidade, foram retirados do mangue: um no início do manguezal do rio Itingussú; outro, no canal de maré, em momento de maré cheia; e o terceiro na floresta de manguezal de Itacuruçá. Toda a coleta foi realizada no mesmo dia do mês de Julho do ano de 2002 (mapa da figura 1). O sedimento do Itingussú era escuro e homogêneo; o sedimento do canal possuía muita areia, sendo o mais claro. O sedimento da floresta possuía muitas raízes grossas e finas, conchas, e apresentava cor marrom, variando entre tons mais ou menos escuros. Os três testemunhos foram fatiados de 2 em 2 cm, sendo que nos primeiros 5 cm (topo), procurou-se cortar de 1 em 1 cm. As fatias foram secas a 105°C. Depois foram homogeneizadas com quarteador manual, trituradas em almofariz de ágata e novamente quarteadas .

2.3. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL.

O fósforo total foi determinado segundo o método espectrofotométrico do azul de molibdênio, utilizando citrato como agente redutor. Foi tomado cuidado de manter o pH das amostras e padrões de calibração em valores próximos, pois variações de pH acarretam erros operacionais de medida, pois alteram a sensibilidade da reação.

Cerca de 0,5 g de amostra é pesada e levada à calcinação a 450°C para total mineralização da mesma. O fósforo orgânico é convertido a fósforo inorgânico. O resíduo é totalmente transportado para um tubo de centrífuga de 50 mL, lavado com HCl 1 mol/L até o volume de 10,0 mL. Este sistema de extração do fósforo é deixado em agitação durante 16 horas; a amostra é centrifugada, após o que uma alíquota de 1000 micro-litros é retirada e diluída a 10,00 mL. Adiciona-se 1000 microlitros do reagente redutor recém-preparado citrato de sódio, com tartarato de potássio e antimoniato. A absorvância foi medida no espectrofotômetro da Merck SPECTROQUANTI NOVA 60, no comprimento de onda de 860 nm. As curvas de calibração foram realizadas no momento da medição. O método está descrito em Borges, 2006, p24-25.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises estão na tabela 1. O testemunho do canal de maré apresentou um teor de fósforo total de $95,7 \pm 48,4 \text{ mg.Kg}^{-1}$; na região de Coroa-grande encontrou-se um teor de $134,5 \pm 31,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e na região da floresta de Itacuruçá, encontrou-se um teor de $165,9 \pm 36,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Percebe-se um aumento crescente de fósforo no testemunho do canal para o Itingussú e finalmente para a floresta. No entanto, estes valores ainda estão baixos comparáveis a sedimentos de manguezais mais impactos. O valor de fósforo para o testemunho do canal de maré está menor que os encontrados por Rodrigues (2000), em testemunhos retirados de três pontos de coleta de alturas diferentes (360 a 413 mg.Kg^{-1}). No entanto Rodrigues não descreve as condições ambientes do dia da coleta. No mesmo trabalho a autora apresenta uma comparação com resultados de outros ecossistemas costeiros, concluindo que o canal ainda não estaria sofrendo nenhum tipo de aporte antrópico, no que diz respeito ao fósforo, e que as concentrações são expressivamente determinadas a partir dos processos de dessorção e fixação biogênica detectados nessa região.

Os teores dos três sedimentos podem ser comparados aos encontrados para o manguezal de Mauá, estudado por Borges (2006), que mostra um quadro crescente de contaminação. Acima de 12 cm os testemunhos de Borges apresentam valores de fósforo total na ordem de 10^3 mg.Kg^{-1} , sendo que o autor conseguiu estimar um valor de 195 mg.Kg^{-1} uma boa representação dos valores naturais da área de estudo ao longo do século XIX. Utilizando-se este valor como referência, pode-se dizer que os valores para a franja de manguezais em estudo ainda descrevem um ambiente não contaminado.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os valores encontrados em três testemunhos coletados na franja de manguezal de Itacuruçá a Coroa-Grande, é possível depreender que no ano da coleta (2002) os testemunhos apresentam valores compatíveis com manguezais ainda não contaminados com o aporte antropogênico de fósforo da região, embora a crescente urbanização da mesma, e industrialização a leste da Baía de Sepetiba. O testemunho do canal de maré apresentou teores de fósforo menores que os testemunhos do Itingussú, e do compartimento mais fechado, a floresta de Itacurussá, a montante do canal. Estudos anteriores, multielementares, mostrou que este testemunho sofreu maiores processos de diluição e difusão de seus elementos, devido à remobilização constante pelas marés (Araripe, 2005).

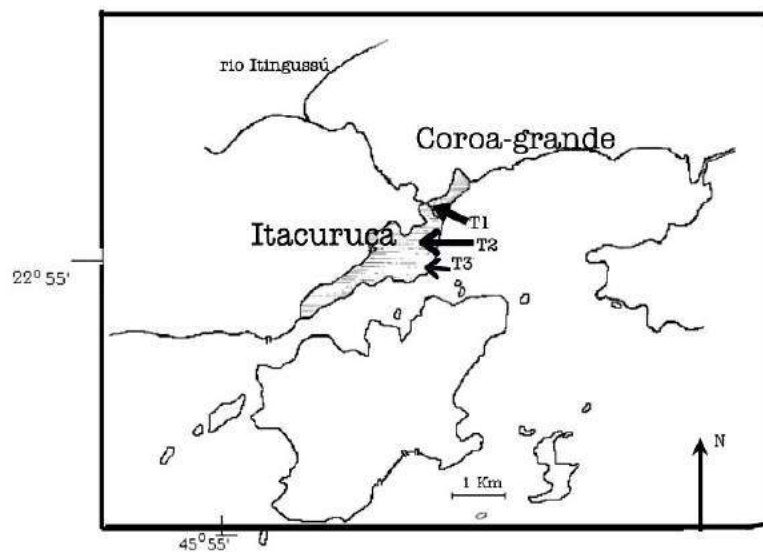


Figura 1: Sítio do local de coleta
T1: testemunho do Itingussú
T2: testemunho da floresta de Itacuruça
T3: testemunho do canal de maré

Tabela 1 – teores de fósforo total nos sedimentos analisados

Testemunho	Teor de fósforo (mg.Kg^{-1})
T1	$134,5 \pm 31,2$
T2	$165,9 \pm 36,2$
T3	$95,7 \pm 48,4$

REFERÊNCIAS

- Araripe, D.R. *Distribuição dos Elementos Terras Raras, Urânio e Tório na Bacia de Drenagem do Rio Itinguassú, Baía de Sepetiba, R.J.*; Niterói, 2005. 191f. Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental)- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.
- Borges, A. de C. 2006. *Dinâmica do fósforo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação*. 2006 Dissertação (Mestrado em Geociências, Geoquímica Ambiental). Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Franz, B., 2004. *Comportamento dos metais Cd, Zn, Pb no material particulado em suspensão na zona de mistura do canal São Francisco (Baía de Sepetiba, RJ)*. 2004. Dissertação (Mestrado em Geociências, Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
- Lacerda, L.D., 1998. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. In: ISME 1998, *Mangrove Ecosystems Occasional Papers*, nº 2.
- Lacerda, L.D.; Martinelli, L.A.; Rezende, C.A.; Mozetto, A.A.; Ovalle, A.C.R.; Victoria, R.R.; Silva, C.A.; Nogueira, F.B., 1988. *The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle*. **Science of Total Environment**, 75, p.169-180, 1988.
- Ovalle, A.R.C., 1992. *Dinâmica Hidroquímica de Canal de Maré em um Ecossistema de Manguezal, Itacuruçá, Baía de Sepetiba, R.J.*, Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- Da Silva, L.F.F., 1994. *Dinâmica de Macrodetritos em um Ecossistema de Manguezal na Baía de Sepetiba, R.J.*, Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental), Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Pires, L.C., 1999. *Estudo de biofilme em área de mangue. Itaguaí, Distrito de Coroa-Grande, Baía de Sepetiba, RJ*. Tese (Doutorado em Geociências- Geoquímica Ambiental), Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Rodrigues, L.C.V. 2000 *Distribuição de fósforo em um ecossistema de manguezal da Baía de Sepetiba-RJ*. 2000. Dissertação (Mestrado em Geociências, Geoquímica Ambiental). Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Patchneelam, S.R.; Bezerra, H.C.; Souza, S.R.A.; Pires, V.S.; Azevedo, F.V. Composição Química de Sedimentos superficiais de Manguezais da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v.1, n.2, p.177-186, 1987.

Geoquímica Multielementar de Sedimento de Corrente da Porção Continental da Folha Belém (SA-22-X-D) - Região Nordeste do Estado do Pará

Eduardo Paim Viglio¹
Rômulo Simões Angélica²

¹Serviço Geológico do Brasil – SUREG-Belém, eviglio@be.cprm.gov.br

²Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, angelica@ufpa.br

Abstract

Regional geochemical survey with 74 water and stream sediments samples was carried out, and analyzed for 33 and 53 elements respectively. Anomalous results were obtained for Pb-Al-Fe-Zn in water samples. Multivariate statistical has separated two populations, composed by Pleistocene Pós Barreiras sandy sediments and by Miocene Barreiras Formation clay sediments.

Key words: geoquímica regional, hidrogeoquímica, geologia médica

Introdução

O presente trabalho faz parte dos estudos relacionados com a conclusão da dissertação de mestrado na área de geoquímica no Centro de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, intitulado *Geoquímica Regional Multielementar aplicada aos campos da saúde humana e ambiental na Folha SA-22-X-D – Belém – Região Nordeste do Pará*, tendo como autor e orientador o primeiro e segundo autores do presente trabalho. A análise dos dados geoquímicos resultantes da amostragem de água de superfície e sedimento ativo de corrente, aliado à medição in situ do pH e do mapeamento geológico que vem sendo efetuado pelo autor para o *Projeto Mapeamento Geológico e Potencial Mineral da Região Metropolitana de Belém – Folha Belém*, em escala 1:100.000, do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), revelou aspectos geológicos característicos que podem ser utilizados tanto para apoio ao mapeamento geológico e definição de compartimentações tectônicas recentes quanto para a área de saúde pública.

Aspectos Fisiográficos e Trabalhos Anteriores

Fisiograficamente, a área abrange parte das bacias dos Rios Guamá, Acará e Bujaru, e diversas drenagens de menor porte que desaguam diretamente em furos da Baía de Guajará. A região metropolitana de Belém, propriamente dita, não foi amostrada, bem como diversas drenagens de menor porte, gerando vazios sem representatividade nas proximidades das drenagens de grande porte supramencionadas, não considerados na presente avaliação. Os resultados obtidos relacionados à água de superfície já foram discutidos por Macambira & Viglio em 2006, sendo detectados inúmeros valores anômalos e vastas regiões com teores acima dos limites máximos permitidos pela legislação do CONAMA, para diversos elementos, principalmente Pb, Al, Fe e Zn, ocorrendo preferencialmente no bloco a norte do Rio Guamá.

Materiais e Métodos

Durante a execução do Projeto da CPRM denominado PGAGEM-Belém (Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica), foram selecionados 74 pontos da rede de drenagem da Folha Belém, em escala de 1:250.000, para coleta de amostras de água e de sedimento ativo de corrente, de forma a delinear os padrões de distribuição de 33 elementos (água) e de 53 elementos (sedimento), sendo que 26 elementos possuem ambos resultados. A densidade média de amostragem foi de 1 amostra por 100 Km² de área da microbacia, coletada de forma composta nos barrancos laterais onde há acúmulo de finos. O material foi passado por peneira de aço inox de 20# ainda no campo e acondicionado em sacos plásticos, totalizando pelo menos 1 Kg de material passante, sendo descritos seus aspectos físicos (cor e distribuição granulométrica) e a profundidade média de coleta. Posteriormente, no laboratório, as amostras foram secas à sombra, desagregadas, peneiradas a 80#, sendo retirada uma alíquota de 80 g do material passante para análise. As análises de sedimento de corrente foram feitas no Laboratório Acme, em Goiânia, utilizando três diferentes métodos analíticos: geração de hidreto acoplado a ICP-OES para Arsênio e Selênio; geração de vapor de mercúrio acoplado a espectroscopia de absorção atômica - CVAAS para o Mercúrio, ambos com limite de detecção de 0,001 ppm; e ICP OES para os demais elementos, respeitando-se os seguintes limites de detecção: 0,01% para Fe, Al, Mg, Ca, Na, K e Ti; 0,2 ppm para Ag e Cd; 1 ppm para Cu, Zn, Mo, Ni, Co, Mn, Ba, Cr, V, La, Sr, Y, Li, Nb e Zr; 2 ppm para Pb e Ga; 5 ppm para Bi, Sb e Sc; 10 ppm para Te e Ta; 20 ppm para Sn e W e 0,001 ppm para Au.

Tratamento Estatístico dos Dados

Os dados de 50 elementos foram tabelados, sendo retirados W, Ta e Pd, que tiveram todos seus resultados abaixo dos limites de detecção. Os elementos Ge, Re, Pt e Te, que apresentaram menos de 20% de resultados acima do limite de detecção, foram incluídos na análise estatística mas não foram espacializados em mapas de distribuição. Os

elementos significativos foram tabelados em ordem alfabética pelos seus símbolos químicos e com os resultados em % e ppb transformados para ppm. Os resultados abaixo do limite de detecção foram substituídos por um valor equivalente à metade deste limite para cada elemento. Os dados foram tratados com o programa Statistica, sendo efetuada uma análise de Cluster e cálculo de valores mínimo, máximo, média e desvio padrão. A análise de Cluster agrupou os elementos maiores (Fe, Al, S, Mg, Na, K, Ca, Mn, P e Ti), os elementos Zn, Ce, Ba, V, La, Sr, Pb, Ag e Cr; os elementos Th, Li, Ni, Rb, Y, Cu e Co; os elementos Zr, Sc, Ga, B, Sn e As. Os elementos restantes formaram associações de U, Cs e Be; Se, Nb e Mo; Bi, Sb, Hg, Tl e Hf; de Ge, Cd, Te e In e, finalmente de Re, Pt e Au.

A matriz de correlação efetuada não mostrou correlações muito nítidas, não sendo encontradas correlações negativas. Sem nenhuma correlação aparente apresentam-se os elementos As, Au, Ba, Ca, Cd, Cs, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Nb, P, Pt, Re, S, Sb, Se, Sn, Te e Ti. Correlações diretas exclusivas ocorrem para os teores de Na – B; Zr – Hf; e Ag – Cr – V. Outras associações sugeridas são: K, Mg, Rb, Sr e Li; Al, Pb, Tl, Sc e Cu (Rb e Li); e Be, Ce, La, Y, Ni e Zn.

Mapas de isoteores

Os mapas foram gerados com o programa ArcView 3.2a seguindo-se a seguinte metodologia: transformação da shape de resultados analíticos em shape de 3 dimensões; geração automática das curvas de isocontorno pelo comando “surface”, utilizando o método IDW – vizinho mais próximo, com patamar inferior 0 e intervalos das curvas condizentes com os valores da população total do elemento considerado; aplicação das curvas resultantes dentro da área total das microbacias amostradas; aplicação de cores diferenciadas às curvas condizentes com os patamares de valor médio, anomalia de 2ª ordem (valor médio mais desvio padrão) e anomalia de 1ª ordem (valor médio mais duas vezes o desvio padrão); delimitação manual das curvas finais respeitando-se os limites de cada microbacia amostrada e, quando possível, a variação numérica sugerida pela curva de isocontorno gerada automaticamente pelo programa.

Comparação Sedimento de Corrente e Água

A tabela 1 apresenta uma comparação de resultados dos valores médios de um mesmo elemento obtidos para a população total, amostrado no mesmo ponto, tanto para água quanto para sedimento de corrente. É sabido que, ao se trabalhar dentro de uma mesma drenagem, a distribuição de valores anômalos ao longo dela é diferente para água e para os sedimentos. As anomalias de sedimento não irão coincidir com as de água por diversos motivos, entre eles, principalmente, porque o sedimento pode estar servindo de fonte para os elementos diluídos na água, tanto quanto a fonte primária, comum a ambos, a jusante do ponto. Mas, como o presente trabalho coletou apenas uma amostra representativa de um microbacia em sua totalidade, a comparação pode refletir processos de magnificação ou diluição de teores quando um mesmo elemento é capturado pelo sedimento, migrando da água para o sedimento; ou é lixiviado do sedimento, migrando do sedimento para a água.

Boro, Cádmio, Sódio e Chumbo são os elementos que apresentaram as menores magnificações, com resultados de sedimento de corrente variando de 13 a 68 vezes maiores do que seus resultados em água, e com as maiores diluições, onde de 7,5% a 1,5% da quantidade do elemento existente no sedimento ativo pode estar passando para a água. Seus resultados apresentam valores altos nas análises de água e baixos nas análises de sedimento de corrente. No outro extremo da tabela, Manganês, Alumínio e Ferro apresentaram um comportamento exatamente inverso, com as maiores magnificações, com resultados de sedimento de corrente variando de 10175 a 72217 vezes maiores do que seus resultados em água, e com as menores diluições, onde apenas valores abaixo de 0,01% do elemento existente no sedimento ativo pode estar passando para a água. O Manganês apresentou valores relativamente baixos nas duas amostras. Já, Alumínio e Ferro apresentaram valores muito altos tanto na água quanto no sedimento, refletindo processos de lateritização, ferrificação e desferrificação que atingiram ou atingem a região.

TABELA 1 - Comparação de Resultados de Sedimento de Corrente e Água para um mesmo ponto

Elemento	Valor Médio de Água (mg/L)	Valor Médio de Sedimento (ppm)	Magnificação Sed/Água (vezes)	Diluição Água/Sed (%)
B	0,1072	1,42	13	7,5466
Cd	0,0009	0,02	24	4,2333
Na	2,3892	151,60	63	1,5760
Pb	0,1317	8,96	68	1,4701
Zn	0,0431	18,96	440	0,2272
Ca	0,5344	274,07	513	0,1950
K	0,7939	476,00	600	0,1668
Cu	0,0096	6,35	659	0,1517
Co	0,0038	4,35	1133	0,0882
Cr	0,0126	16,79	1335	0,0749
Sr	0,0049	7,23	1471	0,0680
Mg	0,3773	1135,33	3009	0,0332
Ba	0,0043	23,89	5594	0,0179
Mn	0,0116	117,70	10175	0,0098
Al	0,0926	6293,33	67986	0,0015
Fe	0,1650	11918,67	72217	0,0014

Distribuição dos Elementos

A análise dos mapas de isotores efetuados evidencia três tipos de comportamento, claramente separados e individualizados. Apresentam ocorrências pontuais dispersas ao longo de toda a área, com poucos resultados acima do valor médio os elementos Au, Mo, S, Se, Sb, Sn e Ti, sendo que o S concentra todas as zonas anômalas no bloco a sul do rio Guamá. Outro grupo apresenta ocorrências que abrangem toda a área, com trends dispersos e esparsos que avançam para o bloco ao norte do rio Guamá, apesar de mostrar nítida ocorrência de muitos valores acima do background no bloco sul do rio Guamá, e é formado pelos elementos: Ag, As, Cr, Fe, Hg, In, Mn e V. Todos os outros 30 elementos formam o terceiro grupo, que demonstra claramente a existência de duas populações distintas, com quase todas as amostras do bloco a sul do rio Guamá apresentando valores acima do background e todas as regiões anômalas ocorrendo também neste bloco e em duas amostras nas proximidades do litoral de Vigia, no extremo norte da área. Todas as curvas de isocontorno definidas automaticamente, separam nitidamente a região a sul do rio Guamá do bloco a norte. Esta divisão às vezes se dá no próprio rio e em outras entre 2 e 3 Km a norte deste, coincidentes, aproximadamente, com os limites do paleolúvio do rio Guamá que está atualmente sendo retrabalhado. Após a análise dos mapas de isotores foi verificado que a distribuição granulométrica composicional das amostras do bloco norte é predominantemente arenosa (19 arenosas para um total de 27 amostras). Já no bloco sul, existem apenas 5 amostras arenosas para um total de 47 amostras, evidenciando nítida diferenciação de áreas fonte.

Geologia

O mapeamento preliminar que vem sendo efetuado na Folha Belém 1:100.000, quase todo ele a norte do rio Guamá, tem evidenciado que a camada de stone line remanescente do processo de pediplanização que a região sofreu, capeia sempre litologias da Formação Barreiras, representadas por arenitos ferruginosos, arenitos com estratificação cruzada, arenitos conglomeráticos, arcóseos com distribuição granulométrica irregular sugerindo processos de formação relacionados a movimentos de massa e argilitos. Em pontos localizados, os arenitos apresentam icnofósseis, caracterizando uma zona com sedimentação transicional entre os ambientes marinho e continental, podendo evidenciar linhas de paleocosta. Esta stone line possui posicionamento estratigráfico nítido, funcionando como um bom indicador de separação entre as rochas da Formação Barreiras e os sedimentos pós-Barreiras posicionados no topo. Os sedimentos pós-Barreiras mapeados até o momento são formados por material desestruturado, arenoso a areno-argiloso, com espessura verificada de até 10 metros, de coloração marrom amarelada pálida. Localmente a intensidade do processo de lixiviação ácida foi tão grande que propiciou a formação de extensos areais com extrema pureza em sílica e coloração branca (Arais de Sto Antônio de Tauá). Na direção do rio Guamá, antes do terraço paleoaluvionar argiloso, ocorrem outros areais (Areal do Senna), também submetidos a processos de lixiviação ácida não tão intensos, sobre arenitos da Formação Barreiras, caracterizados por coloração acinzentada e presença de níveis conglomeráticos e linhas de seixos exclusivamente de quartzo. O mesmo processo se verifica na margem sul do rio Guamá, no areal conhecido como do Km 25 da Alça Viária.

Conclusões

A clara separação existente entre as amostras do bloco sul e do bloco norte do rio Guamá evidenciam a existência de áreas fontes diferentes. Para o bloco norte, a maior incidência dos sedimentos pós-Barreiras, associada a maior parte das anomalias de água detectadas nas mesmas microbacias, sugere que a principal área fonte da sedimentação ativa são os sedimentos pós-Barreiras, que sofreram lixiviação intensa, sendo retirada a maioria dos elementos que passaram a compor o lençol freático. A composição nitidamente arenosa destes sedimentos se reflete na composição igualmente arenosa do sedimento ativo coletado e analisado. Como a maior parte dos elementos já foi lixiviada na área fonte, sua concentração no sedimento ativo é mínima, gerando quase sempre valores abaixo do background encontrado. Este fato também sugere que o processo mais importante em andamento atualmente é a migração dos elementos da rocha fonte para a água, que possui pH extremamente ácido, oscilando na faixa de 3,6 a 5,5. Já para o bloco a sul do rio Guamá, a incidência quase exclusiva de rochas da Formação Barreiras, segundo o Mapa ao Milionésimo, não submetidas aos processos de lixiviação ácida intensos que ocorreram na porção norte, apresenta amostras com composição argilosa em sua maioria, possibilitando um maior percentual de finos na alíquota final, que ainda contém grande parte dos elementos originais da rocha-fonte.

Evidencia-se a existência de uma tectônica relativa entre os dois blocos, havendo um movimento de subida do bloco a norte ou de descida do bloco a sul do rio Guamá, sendo o primeiro o mais provável, pois a deposição da sedimentação pós-Barreiras e a posterior lixiviação destes sedimentos exige que a região tenha ficado sujeita ao intemperismo por mais tempo.

O significado geológico das anomalias encontradas ainda será avaliado, mas algumas conclusões a elas relacionadas já podem ser tomadas, a saber: algumas anomalias podem ter uma forte conotação antrópica, como as de Cd, Cr e Hg. Os teores encontrados para o mercúrio, presente em todas as amostras, com teor médio de 83,6 ppb e valor máximo de 402 ppb indica ser necessária uma revisão urgente para os parâmetros considerados “normais” para sedimentos de fundo de rios da região amazônica, pois o parâmetro de 50 ppb para definição de áreas anômalas para solo ou sedimentos claramente não é aplicável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arai M. 2006. A Grande Elevação Eustática do Mioceno e Sua Influência na Origem do Grupo Barreiras. Revista do Instituto de Geociências da USP, Série Científica, 6(2): 1-6.
- Macambira E.M.B. & Viglio E.P. 2005. Geoquímica Ambiental e Geologia Médica Da Região Guajarina - Nordeste Do Pará. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Geoquímica, Recife, Anais em CD-ROM.
- Macambira E.M.B. & Viglio E.P. 2005. Caracterização Geoquímica das Águas de Sistema de Abastecimento Público da Amazônia Oriental. Anais do Workshop International Geologia Médica, Metais, Saúde e Meio Ambiente, CPRM, Rio de Janeiro, em CD-ROM.
- Macambira E.M.B. & Viglio E.P. 2006. Geoquímica e Geologia Médica das Águas de sistema de abastecimento público do NE do Pará e NW do Maranhão. Anais do IX Simpósio de Geologia da Amazônia. Belém, em CD-ROM.
- Oliveira S.M.B., Larizzatti J.H., Fávaro D.I.T. 2002. Comportamento do Mercúrio e outros elementos traço em solos lateríticos da Província Aurífera do Tapajós. Geochimica Brasiliensis, 16(1): 23-36.
- Rosseti D.F. 2006. Evolução Sedimentar Miocênica nos Estados do Pará e do Maranhão. Revista do Instituto de Geociências da USP, Série Científica, 6(2): 7-18.
- Viglio E.P. & Angélica R.S. 2006. A Importância da Aplicação de Levantamentos Geoquímicos Regionais Multielementares aos Campos da Saúde Humana. Anais do IX Simpósio de Geologia da Amazônia. Belém, em CD-ROM.

A contribution for the establishment of reference levels for Hg in tropical soils

Edilson da Silva Brabo^{1†}
Rômulo Simões Angélica²
Elisabeth C. de Oliveira Santos¹

¹ Instituto Evandro Chagas, Seção de Meio Ambiente, FUNASA, Ministério da Saúde, Belém, Pará, Brazil

² Centro de Geociências, Universidade federal do Pará, Belém, Pará, Brazil, angelica@ufpa.br

[†] *in memoriam*

Abstract

The main purpose of this paper is to present a compilation of recent and ancient data for Hg in soils from the Amazon region in order to propose reference levels for this element. Background values for soils described in well-know geochemical textbooks are usually around 0.050 µg/g. Mean regional Hg values for lateritic soils in the Amazon region or even from other tropical areas should be established around 0.200 µg/g for most topsoils and around 0.250 µg/g for iron-bearing soils. Background levels for laterites or other high iron-bearing lateritic horizons or soils should surpass 0.300 µg/g.

Key Words: Mercury, laterite, soils, Amazon

Introduction

In the last 25 years, different kinds of works related to Hg contamination in the Amazon region have been carried out. Unusual high concentrations of this element in soils – besides in other geological materials – has also been reported and associated to Hg burning from the mining sites and reprecipitation nearby. Meanwhile, recent studies in so-called “pristine areas” or at least, areas situated far from mining sites have also exhibited high Hg contents in soils. (Mascarenhas et al. 1997, Fadini & Jardim, 2001, Brabo et al. 2003).

The Instituto Evandro Chagas has been working in the last 15 years in different places in the Amazon region and carrying out human monitoring for Hg, including systematic analysis of Blood, Hair and nails analysis. Associated with this, environmental samples (soils, water, sediments) and fishes have also been systematically collected and analyzed for Hg. Nowadays, the Institute has one of the most important data base

The main purpose of this paper is to present a compilation of recent and ancient data for Hg in soils from the Amazon region in order to propose reference levels for this element. Data for this compilation come from three main sources: 1) PhD thesis from Brabo (2006), carried out in several sampling sites in the Tapajós Region; 2) Data Base from the Evandro Chagas Institute; 3) Open literature.

Materials and Methods

Soil samples were collected in several field works in the last 15 years where the Evandro Chagas Institute has been carrying out human monitoring associated with environmental research in different parts of the Amazon region. Some Hg results belong to the data bank of the Institute, which includes recent results comes from the PhD Thesis of the first author (Brabo, 2006) carried out in the Tapajós region, one of the most important gold mining areas in the world.

Chemical analysis for total Hg were carried out in the <250 mesh fraction of soil samples, while the iron bearing fractions (ferruginous nodules, concretions, laterites) were crushed and powdered. For this step the following acid digestion was used: HNO₃ + HClO₄ (1:1), H₂SO₄ and H₂O. The chemical reduction of ionic mercury to the elementary form was carried out through addition of 10% SnCl₂ in 1N HCl. Measurements of total Hg concentrations were performed at the Evandro Chagas Institute by Atomic Absorption Spectrometry with cold vapor generation system HG-3500, K.K. Sanso model (Akagi et al., 1996). For quality control, reference materials for soils (IAEA-SL-1) as well as interlaboratory comparisons with the National Institute of Minamata Disease (NIMD, Japan) were used.

Results

Table 1 presents mean values for Hg in different sampling media obtained from famous and most cited geochemical tables and textbooks from the literature. Tables 2 and 3 present a summary of papers surveyed in the literature containing results for Hg analysis in soils from areas related to both gold mining sites (Table 2) and also to “pristine areas” (Table 3).

Table 1 – Mean Hg concentrations in soils and other geological materials

Geological Materials	Hg ($\mu\text{g} \cdot \text{Hg g}^{-1}$)	Reference
Crustal Average	0.080	Taylor (1964)
Crustal Average	0.040	Reimann & Caritat (1998)
Ultramafic Rocks	0.004	Turekian (1997)
Mafic Rocks	0.010	Turekian (1997)
Granites e Granodiorites	0.030	Reimann & Caritat (1998)
Sandstones	0.010	Reimann & Caritat (1998)
Granites	0.040	Turekian (1997)
Limestones	0.040	Turekian (1997)
Sandstones and Quartzites	0.030	Turekian (1997)
Schists	0.180	Reimann & Caritat (1998)
Coal	0.100	Reimann & Caritat (1998)
Soils (not for agriculture)	0.056	Connor & Schacklette, 1975
Soils (global escale)	0.100	Wedepohl (1968)
Soils (agriculture purpose), Canadá	0.040	Reimann & Caritat (1998)
Soils	0.053	Rose et al. (1979)
Urban Soils	0.130	Reimann & Caritat (1998)

Table 2 – Mean Hg concentrations in soils and other overburden materials in areas related to gold mining sites in the Amazon region

Area	Mean Hg Contents ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reference
Alta Floresta (Mato Grosso state)	Latosol: 0.230	Rodrigues Filho & Maddock (1997)
Alta Floresta (Mato Grosso state)	Latosol: 0.025-0.210	Lacerda et al. (1999)
	Latosol: 0.009-0.042	
Mato Grosso (Mato Grosso state)	Latosol: 0.090-0.215	Ribeiro Jr. et al. (1999)
Poconé (Mato Grosso state)	Latosol: 0.009-0.045	Guimarães et al. (1999)
Alta Floresta (Mato Grosso state);	Latosol: 0.010-0.200	Silva Filho et al. (1999)
Guaporé (Rondônia state)		
Tapajós region (Para state)	Latosol: 0.090-0.210	Roulet et al. (1998)
French Guiana	Latosol: 0.122-0.318	Roulet & Lucotte (1995)
	Clay cover: 0.197-0.373	
Serra do Navio (Amapá state)	Concretionary Horizon: 0.139-0.843	Oliveira et al. (2001)
	Transition Horizon: 0.139-0.325	
	Mottled Horizon: 0.029-0.094	
	Clay cover: 0.173	
Tartarugalzinho (Amapá state)	Mottled Horizon: 0.100-0.212	Oliveira et al. (2001)
	Stone Line: 0.100	
	Saprolite: 0.039-0.068	
	Latosol: 0.100-0.222	
Região do Tapajós (Para state)	Iron Crust: 0.088-0.385	Oliveira et al. (2002)
	Transition Horizon: 0.077- 0.123	
	Saprolite: 0.018-0.117	
	Latosol: 0.196 (0.060-0.410)	
Carajás Mineral Province (Pará state)	Colluvium: 0.290 (0.080-0.540)	Costa et al. (1999)
	Laterites: 0.329 (0.230-0.480)	
Bragantina region (NE of Pará state)	Latosol (0-10 cm): 0.121	Brabo & Ramos (1999)
São José do Gurupi city	Latosol (40 cm): 0.085	
Bragantina region (NE of Pará state)	Latosol (0-10 cm): 0.039	Brabo & Ramos (1999)
Vizeu city	Latosol (50-70 cm): 0.083	
Bragantina region (NE of Pará state)	Latosol (0-10 cm): 0.109	Brabo & Ramos (1999)
Ourém and Capitão Poço cities	Latosol (50-100 cm): 0.150	
Bragantina region (NE of Pará state)	Latosol (0-10 cm): 0.122	Brabo & Ramos (1999)
Monte Alegre city	Latosol (40 cm): 0.11	

Table 3 – Mean Hg concentrations in soils and other overburden materials in areas not related to gold mining sites in the Amazon region

Area	Mean Hg Contents ($\mu\text{g. g}^{-1}$)	Reference
Acre State	Surface Horizon: 0.077 (0.017-0.128) Deeper Horizons: 0.117 (0.057-0.279) Iron Concretions: 0.196 (0.026-0.401)	Brabo et al. (2003)
Rio Branco (Acre state)	Latosol: 0.050 – 0.110	Silva Filho et al. (1999)
Duque area (Amazonas state)	Latosol: 0.080 – 0.170	Silva Filho et al. (1999)
Negro River basin (Amazonas state)	Different kinds of soils: 0.172 (0.080 – 0.300)	Fadini & Jardim (2001)
Negro River basin (Amazonas state)	Latosol: 0.212	Forsberg et al. (1999); Zeidemann et al. (1999)
Caxiuanã Environmental Protection area (Para state)	Latosol: 0.257 (0.194-0.325)	Mascarenhas et al. (1997)
Bragantina region (NE of Pará state) (Peixe Boi city)	Latosol (0-10 cm): 0.215 Latosol (80 cm): 0.171	Brabo & Ramos (1999)
Bragantina region (NE of Pará state) (Mirasselas city)	Latosol (0-10 cm): 0.127 Latosol (80 cm): 0.279	Brabo & Ramos (1999)
Bragantina region (NE of Pará state) (Traquateua city)	Latosol (0-10 cm): 0.211	Brabo & Ramos (1999)

Discussions and Conclusions

Considering only latosols samples in the Tapajós region, mean Hg contents were 0.266 $\mu\text{g/g}$ for Domain 1 (Precambrian rocks) and 0.223 $\mu\text{g/g}$ for Domain 2 (Paleozoic Basin). Higher mean contents were obtained in concretionary samples: 0.232 $\mu\text{g/g}$ (range 0.035 – 0.538 $\mu\text{g/g}$) (Brabo, 2006). In deeper mottled and saprolite lateritic horizons, mean concentrations were 0.196 $\mu\text{g/g}$ (range 0.074 – 0.299 $\mu\text{g/g}$). The results obtained from different lateritic soil profiles have shown that Hg distribution increase systematically from the base up to the top of profiles and exhibits a very close correlation with iron oxy-hydroxides bearing horizons.

The values obtained for the Tapajós regions are very close to other areas related to gold mining described in Table 2 which also exhibit relative similar geological contexts of Precambrian rocks and overlaying deeply weathered profiles. On the other hand, results show that even for non-contaminated areas Hg values are quite high and above mean values for soils described in Table 1, that range from around 0.050 to 0.100 $\mu\text{g/g}$. Mean regional Hg values for lateritic soils in the Amazon region or even from other tropical areas should be established around 0.200 $\mu\text{g/g}$ for most topsoils and around 0.250 $\mu\text{g/g}$ for iron-bearing soils. Background levels for laterites or other high iron-bearing lateritic horizons or soils should surpass 0.300 $\mu\text{g/g}$.

References

- Akagi H., Malm O., Branches F.J.P. 1996. Human exposure to mercury due to mining in the amazon, Brazil - A Review. *Environmental Science*, 4: 199-211.
- Connor J.J. & Schacklette H.T. 1975. Background Geochemistry of some soils, plants and vegetables in the Conterminous United States, US Geol. Survey Prof. Paper 574-F, 164p
- Costa M.L., Angélica R.S., Costa N.C. 1999. The geochemical association Au-As-B-(Cu)-Sn-W in latosol, colluvium, lateritic iron crust and gossan in Carajás, Brazil: importance for primary ore identification. *Journal of Geochemical Exploration*, 67: 33-49.
- Brabo E.S. 2006. Comportamento geoquímico do mercúrio em perfis de alteração na Amazônia: exemplo da região do Tapajós. Unpublished Phd Thesis, Programa de Pós-Graduação em geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 277 p.
- Brabo E.S., Angélica R.S., Silva A.P., Faial K.R.F., Mascarenhas A.F.S., Santos E.C.O., Jesus I.M., Loureiro E.C.B. 2003. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre state in Brazilian Amazon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 147: 61-77.

- Brabo E.S. & Ramos J.F.F. 1999. A Ocorrência de Mercúrio em Diferentes Ambientes Geológicos-Pedológicos e suas Implicações na Contaminação de Ecossistemas Aquáticos no Estado do Pará. Technical Report, Evandro Chagas Institute, Belém, 10p.
- Fadini, P.S.; Jardim, W.F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *Science Total Environmental*, v. 25, n.275, p.71-82, 2001.
- Forsberg B.R., Jardim W.F., Zeidmann V.K., Fadini P.S., Carneiro A., Padovani C.R., Silva-Forsber M.C., Roulet M., Lucotte M., Nakazono E.M., Martins A.E., Chagas E.C. 1999. The biogeochemistry of mercury in the Negro river basin (Brazilian Amazon). In: Abstracts of the 5th Internat. Conference Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, p. 153.
- Guimarães J.R.D., Malm O., Meili M. 1999. Mercury in soils, sediments and fish around the Poconé gold mining area, Pantanal, Brazil: some mobilization but no health risks. In: Abstracts of the 5th Internat. Conference Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, p. 554.
- Lacerda L.D., Ribeiro JR. M.G., Souza M., Ayres G.A. 1999. Distribuição de mercúrio em solos e sedimentos lacustres na região de Alta Floresta, MT. Rio de Janeiro: CETEM/ CNPq, Série Tecnologia Mineral, 23, 23 p.
- Mascarenhas A.F.S., Brabo E.S., Faial K.R.F., Carneiro B.S. 1997. Ocorrência de Hg em solos, sedimentos de fundo e suspensos na Reserva de Caxiuanã-Pará. Technical Report, Evandro Chagas Institute, Belém, 15p.
- Oliveira S.M.B, Melfi A.J., Fostier A.C., Favero D.I.T., Boulet R. 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 26: 1-8.
- Oliveira, S. M. B; Larizzatti, J. H.; Favaro, D. I. T. Comportamento do mercúrio e outros elementos traços em solos lateríticos da Província Aurífera do Tapajós. *Geochimica Brasiliensis*, v. 16, n. 1, p. 23-36, 2002.
- Reiman C. & Caritat P. 1998. Chemical Elements in the Environment: Fact sheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer Verlag, Berlin, p.154-157.
- Ribeiro Jr M. G., Silva Filho E.V., Souza M., Lacerda L.D. 1999. Mercury burden in soils from Central Amazon. In: Abstracts of the 5th International Conference Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, p. 558.
- Rodrigues Filho S. & Maddock J.E.L. 1997. Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 231-240.
- Rose A.W., Hawkes H.E., Webb J.S. 1979. Geochemistry in Mineral Exploration. New York: Academic Press, p. 665.
- Roulet M. & Luccotte M. 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80: 1079-1088.
- Roulet M., Luccotte M., Saint-Aubin A., Rheault I., Farel N., Jesus da Silva E., Dezencourt J., Sousa Passos C.J., Santos Soares G., Guimarães J.R., Mergler D., Amorim M. 1998. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter do Chão formation of the lower Tapajós river valley, Pará state, Brazil. *The Science of the total environment*, 223: 1-24.
- Silva Filho E.V., Ribeiro Jr M.G., Cordeiro R.C., Souza M., Pedlovsky M.A., Lacerda L.D. 1999. Mercury distribution in surface soils from Central Amazon. In: Abstracts of the 5th International Conference Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, p. 559.
- Turekian K.K. 1997. Geochemical distribution of elements. In: Encyclopedia of Science and Technology 4th. New York: McGraw-Hill, p. 627-630.
- Zeidmann V.K., Forsberg B.R., Roulet M., Luccote M., Jardim W.F. 1999. The geochemistry of mercury in soils of the Negro river basin (Brazilian Amazon) and its role in the regional mercury cycle. In: Abstracts of the 5th International Conference Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, p. 561.
- Wedepohl K.H. 1968. Origin and Distribution of the Elements. Oxford: Pergamon Press, 999 p.

TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS DA GEOQUÍMICA NO INÍCIO DO SÉCULO XXI – O papel da SBGq.

Bandeira de Mello, C. S. e Trindade, L. A. F.

PETROBRAS/ CENPES/ PDEXP /GEOQ. Rua: Horácio Macedo n. 950, Cidade. Universitária - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-915. e-mail: carlosbandeira@petrobras.com.br, luizt@petrobras.com.br,

Abstract

In the present century geochemistry has experienced a strong increase of its activities as most of earth sciences. In the environmental area the growth of the consumers in large countries has amplified the contaminations and increased the needs for new tools and geochemical knowledge. An interdisciplinary approach has enhanced the integration of geochemistry with other geological sciences, chemistry and biology. Several geochemistry related areas have increased their activities: organic geochemistry due to the petroleum industry; inorganic geochemistry related to the need for metals; marine geochemistry associated to the needs of further knowledge for monitoring the distribution of ions in the oceans; medical geology due to the need for more information about natural contamination on the planet; sophisticated statistical methods as a function of the increasing number of variables. The Brazilian Society of Geochemistry – SBGq sponsors scientific activities such as publications and Internet sites in order to faster the generator new knowledge.

Key words: interdisciplinary, SBGq, activities.

Introdução

Conforme se esperava ocorrer na virada do século, a geoquímica como as demais ciências da Terra (Fyfe, 1997), vêm sendo renovadas e adequando-se as rápidas mudanças balizadas pelas necessidades atuais. Tais mudanças, de caráter bem significativo, servem para ressaltar o papel importante da ciência geoquímica no contexto global e brasileiro. Neste trabalho comenta-se, de forma resumida, os principais avanços e as tendências da geoquímica no Brasil e no mundo.

Meio ambiente:

Desde o final da segunda metade do século passado a sociedade passou a se preocupar com o meio ambiente e as ações remediadoras e corretivas vinham sendo cobradas, principalmente, aos países mais desenvolvidos e causadores de maiores impactos ambientais. Não obstante, no início deste novo milênio, o mundo foi surpreendido com o crescimento econômico acelerado de nações populosas como China e Índia, bem como de outros países emergentes cujas agressões ao meio ambiente eram tidas, até então, como relativamente baixas (Sadik, 1989, WCED, 1989). Como consequência deste crescimento houve um incremento dos problemas ambientais e a geração expressiva de efeitos danosos tais como: resíduos sólidos, gases de efeito estufa, destruições de florestas, mudanças climáticas, deterioração das águas, impactos negativos em solos e descartes industriais. Em função disto, cientistas, de modo geral, vêm redobrando esforços visando a remediação destes impactos e a geoquímica, em particular, tem desempenhado um papel relevante neste sentido colaborando, de forma significativa, na identificação e na busca de soluções remediadoras dos supracitados efeitos com particular destaque na detecção de gases na atmosfera (Simoneit, 2005), qualidade das águas para consumo, determinações analíticas relacionadas a contaminações em solos e avaliação de resíduos sólidos (Cunha, 2003, Deng, 2005). Como resultado destas ações, a tendência já observada no século XX, foi incrementada nos primeiros anos deste século qual seja: o aumento percentual de trabalhos ambientais na área da geoquímica. Destaque-se ainda que, pelas peculiaridades do território nacional, nosso país tem abrigado importantes eventos técnicos científicos internacionais com enfoque em problemas tropicais (Abrão, *et al.*, 2004). Uma outra tendência deste século tem sido a abordagem interdisciplinar dos problemas ambientais (Bandeira de Mello, 2003) a exemplo do conhecimento biológico aliado a geoquímica no desenvolvimento de novas técnicas de bioremediação de resíduos de hidrocarbonetos pelo uso de microorganismos (Leitão *et al.*, 2003, Lemos *et al.*, 2003, Alves, 1998). Notável também vem sendo a colaboração com químicos na recuperação de áreas impactadas por ações antrópicas tanto de origem orgânica como inorgânica (Fyfe, 1991, 1997). Excelentes resultados têm sido reportados em trabalhos conjuntos efetuados por geoquímicos, oceanógrafos, geomorfólogos, biólogos marinhos e engenheiros ambientais em regiões costeiras (Souza *et al.*, 2003) e estuarinas (Maddock, *et al.*, 2003) em especial nas regiões Sul e Sudeste do país (Santos *et al.*, 2004). Importante mencionar também que os valores referenciais, atualmente baseados em tabelas elaboradas por órgãos normativos (CETESB, 1999), começam a ser aprimorados no sentido de uma melhor adequação a natureza regional, a exemplo do que vem ocorrendo em levantamentos de *background* em solos e águas em áreas do Rio Grande do Norte (Diniz Filho, *et al.*, 2006) com planejamento de extensão ao Ceará e outros estados do nordeste.

Geoquímica orgânica e do petróleo

Na exploração e produção de petróleo, a geoquímica vem desempenhando um papel fundamental no conhecimento dos sistemas petrolíferos das principais bacias produtoras de hidrocarbonetos no mundo. Importantes conclusões em nível de detalhamento têm sido obtidas em dados de rochas (Horsfield, *et al.*, 2006). A composição isotópica dos gases nobres vem sendo empregada como traçadoras facilitando a distinção de diferentes fluidos em

reservatórios (Battani, *et al.*, 2002). Os isótopos de hidrogênio nos *n*-alcanos tem sido empregados na discriminação de óleos de diferentes origens (Santos Neto, 2004). Os gráficos de diamantóides e biomarcadores têm-se mostrado uma técnica eficiente no reconhecimento de misturas de hidrocarbonetos gerados em diferentes níveis de biodegradação como, por exemplo, janelas de óleo e de condensado (Dahl and Moldovan, 2006). Outra importante conquista refere-se à composição molecular do óleo aprisionado em inclusões fluidas, que representa a primeira carga de óleo nos reservatórios e permite a determinação de correlação óleo /óleo do reservatório e óleo / rocha geradora (Coelho, 2005). A prospecção de hidrocarbonetos através de novos equipamentos portáteis de detecção de gases totais vem resultando em agilização de avaliações de áreas de prospecção em superfície (Bandeira de Mello *et al.*, 2006). Pesquisas vêm sendo realizadas utilizando o seqüenciamento de DNA de comunidades de bacterianas, associadas a exsudações e biodegradações de hidrocarbonetos (Garcia, 2007, Xavier *et al.*, 2004, McKew *et al.*, 2007). Novas ferramentas têm sido desenvolvidas para amostrar com maior precisão estruturas do fundo oceânico favoráveis a presença de exsudações marinhas (Gonçalves, *et al.*, 2006). A geoquímica orgânica continua mantendo-se sólida e crescendo tanto em conhecimento e em número de publicações refletindo em inúmeras publicações em congressos internacionais como vem ocorrendo no EAOG – *European Association of Organic Geochemistry* e na ALAGO. – Associação Latino Americana de Geoquímica Orgânica.

Levantamentos geoquímicos internacionais

No presente século continua havendo uma forte tendência para os levantamentos abrangentes envolvendo regiões e países sob a liderança da *Global Geochemical Baselines Project* (IGCP 360) antigo *International Geochemical Mapping project* (IGCP 259) com enfoque na China, Canadá e Escandinávia (Salminen *et al.*, 2005, Reeder, 2005). No Brasil tais levantamentos foram estudados em detalhes através de estudos pilotos efetuados pela CPRM (Lins, 1994) na região nordeste e finalizados nos primeiros anos desta década. Importantes estudos foram feitos também em solos no Paraná (Licht, 2000, Pérez *et al.*, 2005).

Geologia Médica

Nos últimos anos tem sido expressivo o crescimento da geologia médica tanto no cenário geoquímico como geológico, trazendo importantes contribuições na solução de endemias relacionadas tanto ao excesso como a carência de elementos metálicos que ocorrem de forma natural no planeta. (Selinus, 2005). Novos conhecimentos relativos às contribuições não antrópicas de hidrocarbonetos gasosos expelidos por vulcões de lamas e transportado por tempestades de areia também tem sido estudados com mais intensidade (Bandeira de Mello, 2005).

Novos equipamentos analíticos

Os novos equipamentos e a competição internacional vêm contribuindo para que se consiga obter a detecção de teores mais baixos com grande rapidez e precisão. (Gabas *et al.*, 2004, Godoy *et al.*, 2004). As técnicas de acoplamento de equipamentos resultaram em melhorias quantitativas e qualitativas principalmente no que concerne à sensibilidade, seletividade e tempo analítico, a exemplo do HPLC-AAS (Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica); GC-ICP-MS (Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado) e GC-MS/HPLC-MS (Cromatógrafo a Gás ou Cromatógrafo Líquido acoplado à Espectrometria de Massas). Nestes acoplamentos, as estratégias de análise em fluxo permitem a execução de todas as etapas necessárias num intervalo de tempo menor, evitando riscos de contaminação (Bisinoti, 2004). Uma nova fase produtiva da geoquímica inorgânica vem ocorrendo em decorrência destes fatores, a exemplo da popularização dos equipamentos de ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado) e ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado) que processam grandes números de análises elementares (Tyler, 1994), bem como das necessidades crescentes de produtos primários metálicos acarretados pelo aumento das carências dos supracitados países emergentes. Resultados promissores também têm sido obtidos na geoquímica orgânica, com a realização de novas interpretações em amostras petroquímicas a partir de aparelhos do tipo GC x GC (*Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*) ou da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (Mühler, *et al.*, 2006, Tran *et al.*, 2006) que possibilita a análise de amostras complexas, devido as suas peculiaridades de elevada seletividade em comparação a cromatografia gasosa monodimensional (1D-GC). A Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com transformada de Fourier (FT-ICR/MS), por permitir o confinamento de íons por longos períodos, possibilita o estudo da química de sistemas íon/molécula em fase gasosa. Por outro lado, a Espectrometria de Massas de altíssima resolução (ESI-FT-MS) deu início a uma nova área de atuação, denominada Petroleômica, que consiste na caracterização química de todos os constituintes do petróleo, suas interações e reatividades, permitindo entender e prever as propriedades e comportamento do petróleo a partir do detalhamento de sua composição química.

Técnicas estatísticas supervisionadas

Continuam também sendo incrementadas as técnicas estatísticas supervisionadas como redes neurais, análise de discriminante e árvores de decisão empregadas em grande número de variáveis e de dados (Serra *et al.*,

2006). As técnicas não supervisionadas continuam sendo aceitas e usadas na maioria dos trabalhos onde se empregam um número de atributos menores (Manzano-Karea *et al.*, 2005).

Sociedade Brasileira de Geoquímica - SBGq

A Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq vem acompanhando o desenvolvimento das novas técnicas e estimulando o uso delas através da publicação da Revista *Geochimica Brasiliensis* e do site da sociedade, além de incentivar a realização de convênios e patrocínios de entidades e empresas sensíveis ao papel da geoquímica no país. Um grande esforço para edição de livros didáticos tem sido feito com o objetivo de propiciar as novas gerações de geoquímicos os últimos avanços científicos, bem como experiências adquiridas no passado.

Bibliografia

Abrão, J. J., Pinto S., M., Santelli, R. E., 2004. Welcome Address. International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries, 4. Búzios – RJ.

Alves, L., Mesquita, E., Girio, F. M., 1998. Dessulfurização Bacteriana de Combustíveis Fósseis. Biotecnologia Ambiental. INETI, Departamento de Biotecnologia (UMIB), Lisboa. http://dequim.ist.utl.pt/bbio/62/pdf/dessulfurizacao_bacteriana_de_combustiveis.pdf. Acessado em meio de 2007.

Bandeira de Mello, C. S., 2003. Geoquímica: uma ferramenta holística ou ultra-especializada? Quais foram as lições aprendidas nas últimas décadas. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém, Pará. P. 3-5.

Bandeira de Mello, C. S., 2005. Riscos à Saúde de Substâncias Orgânicas Naturais. Geologia Médica no Brasil. Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana e Meio Ambiente. 2005 Workshop Internacional de Geologia Médica. Rio de Janeiro, Brasil. Pp. 55-63.

Battani, A., Prinzhofer, A., Santos Neto, E. V., 2002. Noble gas results from a natural gas survey in the Potiguar Basin, Brazil. 8th Latin American Cong. Organic Geoch. Cartagena . October 20-24th 2002. Pp. 208-210.

Bisinoti, M. C. & Jardim, W. F., 2004. O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e a sua importancia para o estudo do ambiente. Vol. 2. Lab. Quím. Amb. Inst. de Química. UNICAMP. P. 21.

CETESB, 1999. Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI – 6530. P. 16. http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/6530.pdf. Aces. maio de 2007.

COELHO, C. E. S., 2005. O Estudo de inclusões fluidas na exploração de petróleo. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 61-80, 2005.

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

Dahl J., and Moldowan, M., 2006. The use Diamondoid / biomarker curves for volumetric estimation of gas charges from deep sources into oil reservoirs and for estimation of seal integrity with respect to gas. Extended Abstracts ALAGO Congress on Organic Geochemistry. November 4-10, 2006. Salvador, BA, Brazil. P. 41.

Deng, H., Song, J., Peng, S., 2005. Organic chlorinate pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Xijiang River, South China. PEB1-3. Vol. 2, Poster Com. Book of Abstracts on the Communications presented to the 22nd Int. Meeting on Org. Geoch. Seville – Spain. Sep. 12-16, 2005. Pp 722-723.

Diniz Filho, J. B., Stein, P., Carvalho Jr., E. R., Ribeiro Filho, J. C., Melo Jr, G., Carvalho, F. B., Rosário F. F., 2006. Estratégias hidrogeológicas para estabelecimento de valores de background para águas subterrâneas rasas na Bacia Potiguar (onshore) – RN. Brasil Onshore. IBP. Sessão Poster. <http://www.ibp.org.br/> . Aces. maio de 2007.

Fyfe, W.S., 1991. Education for Global Responsibility. Int. Newsletter on Chemical Education, n. 36.

Fyfe, W.S., 1997. As Ciências da Terra e a Sociedade: as Necessidades para o Século XXI. v.11 n.30 São Paulo maio/ago.vol.11 no.30 São Paulo May/Aug.

Gabás, S.G., Boscov, M. E. G., Chui, Q. S. H., 2004. Evaluation of Metal Adsorption Capacity of a Compacted Lateritic Soil by Sequential Extraction. Int. Symp. Env. Geoch. in Trop. Count., 4. Búzios – RJ. Pp. 8-10.

Godoy, M. L., Godoy, J. M., Roldao, L. A., 2004. Uranium and Thorium Isotopic Determination in Environmental Samples by ID-FI-ICP-MS. Int. Symp. Env. Geoch. in Trop. Count., 4. Búzios – RJ. Pp. 11-13.

Gonçalves, R. C. S. , Barbosa, E. A., Miller, D. J., Bandeira de Mello, C. S., 2006. Seabed Sediment Sampling for Geochemical Characterization of a Hydrocarbon Seep Using a Custom Made Extended Push Core. Extended Abstr. ALAGO Congress on Organic Geoch. November 4-10, 2006. Salvador, BA, Brazil Pp. 350-353.

Horsfield, B., Vu, T. T. A., Primio, R., Sykes, R., Schenk, H. J., 2006. Tracing changes in the structure of petroleum source rocks during diagenesis and catagenesis using compositional mass balance modeling. Extended Abstracts ALAGO Congress on Organic Geochemistry. November 4-10, 2006. Salvador, BA, Brazil. P. 64.

Leitão, T. E., Ferreira, J. P. L., Oliveira, M. J., Moinante, M. J., 2003. Poluição de águas subterrâneas: Principais problemas, processos de prevenção e reabilitação. 6º SILUSBA - 6º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa, Cabo Verde, 10 a 13 Novembro de 2003

Lemos, J. L. S., Millioli, V. S., Santos, L. C., Rizzo, A. C. L., Cunha, C. D., Soriano, A. U., Leite, S., Santos, R. 2003. Bioremediation: Assessing the addition of biosurfactants in the presence of fungi on biodegradation

of clay soil impacted by petroleum. International Petroleum Environmental Conference. http://ippec.utulsa.edu/Conf2003/Papers/lemos_etal_51.pdf. Acessado em maio de 2007.

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

Lins, C.A.C., 1994. Projeto Piloto no Brasil para o Mapeamento Geoquímico Internacional – IGCP-360 (Rede de Amostras Geoquímicas Referenciais), 3p.

Maddock, J. E. L., Rees, J. G., Breward, N., 2003. O Estuário como “Trap” de Metais: Balanço da Baía de Sepetiba (RJ). Int. Symp. Env. Geoch. Trop. Count., 4. Búzios – RJ. P.p. 467-469.

Manzano-Kareah, K., Ramos, S., 2005. Unravelling mixed oils using multivariate analysis. Oral Presentations. Book of Abstracts on the Communications presented to the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry. Seville – Spain. September 12-16, 2005. Pp. 107.

Müller, C. V., Zini, C. A., Camargo, E. B., 2006. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). Química Nova, Vol, 29. No 4. Pp. 765 -775.

Pérez, D. V., Manzato, C. V., Alcantara, S., Wasserman, M. A. V., 1995. Geoquímica dos Solos Brasileiros: Situação Atual. Geologia Médica no Brasil. Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana e Meio Ambiente. 2005 Workshop Internacional de Geologia Médica. Rio de Janeiro, Brasil. P. 36-42.

Reeder, S, 2005. Annual Report for the International Union of Geological Sciences (IUGS) Working Group on Global Geochemical Baselines 2005. IUGS Working Group on Global Baselines Annual Report 2005. http://www.iugs.org/iugs/downloads/annual_reports_05/ar05_tgggb.pdf. Acessado em maio de 2007.

Sadik, N., 1989. The state of world population, 1989. New York, United Nations Pop. Fund, U.N. P. 34.

Salminen, R., Demetriades, A., Reeder, S., 2005. General Background. Geochemical Atlas of Europe.

Santos Neto, E. V. e Cerqueira, J. R., 2006. Influence of Post Genetic Processes on Hydrogen and Carbon Isotopic Compositions of Associated Gases. Extended Abstracts ALAGO Congress on Organic Geochemistry. November 4-10, 2006. Salvador, BA, Brazil Pp. 35-36.

Santos Neto, E. V., Cerqueira, J. R. e Rangel, M. D., 2004. Classification of Oils Based on Hydrogen Isotopic Composition of *n*-alkanes. Case history of Brazilian Offshore Oils. Memórias do 9^o Congresso Latinoamericano de Geoquímica Orgânica. Mérida, México. P.31.

Santos, I. R., Baisch, P., Lima, G., Mirlean, N., Griep, G., Silva Filho, E. V., 2004. Análise Estatística Multivariada de Parâmetros Geoquímicos em Sedimentos do Estuário da L. dos Patos. Geoch. Brás., 18(1) 038-045.

Selinus, O, 2005. Geologia Médica. Geologia Médica no Brasil. Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana e Meio Ambiente. 2005 Workshop Intern. Geologia Médica. Rio de Janeiro, Brasil. Pp. 1-5.

Serra, A. C. S., Rangel, M. D., Bandeira de Mello, C. S., Bedregal, R. P., Evsukoff, A., Espíndola, R. P., 2006. Application of Artificial Intelligence Techniques for Oil Origin Classification. Extended Abstracts ALAGO Congress on Organic Geochemistry. November 4-10, 2006. Salvador, BA, Brazil. Pp. 298-299.

Simoneit, B. R. T., Kobayashi, M., Mochida, M., and Kawamura, K., 2005 Organic tracers for sources of atmospheric particulate matter – Current status for urban and global applications. Oral Presentations. Book of Abstracts of 22nd Int. Meeting on Org. Geoch. Seville – Spain. Sep. 12-16, 2005. Pp 159-160.

Souza, W. F. L., Knoppers, B., Barbière, E. B., 2003. Fluxos de Água e Sedimentos em Suspensão na Costa Leste Brasileira. Int. Symp. Env. Geoch. in Trop. Count., 4. Búzios – RJ. Pp. 462-464.

Tran, C. T., Logan, G. A., Grosjean, J. H., Ryan, D. and Marriot, P., 2006. Comparison of column phase configurations for comprehensive two dimensional gas chromatographic analyses of crude oil and bitumen. Organic Geochemistry, 37. Pp. 1190-1194.

Tyler, G., 1994. ICP-MS or ICP-AES? - a comparison. ICP-MS Instruments at Work. ICP-MS 1 April 1994. <https://www.varianinc.com/media/sci/apps/icpms01.pdf>. Acessado em 15 de maio de 2007.

WCED -World Commission on Environment and Development., 1987. WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. Our common future. Oxford, Oxford University Press.

Garcia, E. S., 2007. Metagenômica e a microbiologia moderna. Notícias do IOC – Instituto Oswaldo Cruz. http://www.ioc.fiocruz.br/pages/informerede/corpo/noticia/2007/abril/02_04_07_02.htm

Xavier, G. R., Zilli, J. E. N. G., Rumjanek, N. G., 2004. Estudo da comunidade microbiana do solo através de clonagem, eletroforese em géis desnaturantes (DGGE/TGGE) e conformação de fita simples do DNA (SSCP). Embrapa. Documentos ISSN 1517-8498 172.p16

McKew, B. A., Coulon, F., Osborn, A. M., Timmis, K., N., McGenity, T. J., 2007. Determining the identity and roles of oil-metabolizing marine bacteria from the Thames estuary, UK. Environmental microbiology. <http://www.blackwell-synergy.com/doi/abs/10.1111/j.1462-2920.2006.01125.x>. Acessado em maio de 2007.

DIAGNÓSTICO DE CONTAMINAÇÃO POR GASOLINA ATRAVÉS DA DESPROPORCIONALIDADE DE HIDROCARBONETOS LEVES EM SOLOS, SEDIMENTOS RECENTES E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Justo Camejo Ferreira

Centro de Pesquisas e Desenvolvimento "Leopoldo A. Miguez de Mello", PETROBRAS/CENPES/PDEXP/GEOQUÍMICA,
Av. Horácio Macedo, 950, 21941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Abstract

The ubiquity of light hydrocarbons in soils and recent sediments in sedimentary basins and crystalline areas is well known. The concentration of biogenic and diagenetic light hydrocarbons (paraffins and olefins) varies within a wide range, but the composition of the gaseous mixture is notably constant. Contamination of soils and aquifers by gasoline adds light hydrocarbons to the autochthonous gas mixture, thus altering the natural proportionality between components. Consequently, anomalous proportionality can be used as diagnostic of environment gasoline contamination. This methodology was used for mapping a residual plume of contaminants from a leakage of gasoline in a gas station many years after the occurrence, when free product was already absent. The light hydrocarbons were identified through high resolution gas chromatography (FID). The contamination was confirmed by BTEX analyses. This methodology has potential for identifying and mapping gasoline contamination for monitoring purposes.

Introdução

Este trabalho documenta a utilização de análises cromatográficas de hidrocarbonetos leves em solos, sedimentos recentes e águas subterrâneas para diagnóstico de contaminação por gasolina em postos de serviço.

Hidrocarbonetos leves (parafinas e olefinas) de origem bioquímica e diagenética são encontrados normalmente em solos e sedimentos recentes, não somente em bacias sedimentares mas também em áreas contendo exclusivamente rochas cristalinas (Ferreira, J.C., 2001, 2002; Ferreira, J.C. & Costa, J.A., 1999, 2003; Juranek, J., 1958; Klusman, R.W., 1993; Kroepelin, H., 1966; Smith, G.H. & Ellis, M.M., 1963; Ullom, W.L., 1988; Weber, V.V. & Maximov, S.P., 1976).

A concentração de hidrocarbonetos leves autóctones no solo, sedimentos recentes e águas subterrâneas varia sazonalmente dentro de uma faixa ampla de valores (traços até milhares de ppm), tanto vertical como lateralmente. Entretanto, as proporções relativas entre os diversos componentes da mistura gasosa são notavelmente constantes (Ferreira, 2002). Uma vez que a gasolina contém hidrocarbonetos leves, a contaminação resultante de vazamentos em tanques aéreos ou subterrâneos altera a proporção relativa dos hidrocarbonetos leves autóctones correspondentes. A desproporcionalidade resultante pode ser um parâmetro útil para diagnosticar o fenômeno e propor medidas corretivas.

Aplicação Experimental

O método foi utilizado experimentalmente para a delimitação da pluma resultante de vazamento de gasolina em tanques subterrâneos de um posto de serviço. A investigação foi efetuada vários anos após a ocorrência, quando já não existia produto livre na área afetada. Foram perfurados poços para amostragens do solo e da água do aquífero freático local. Também foi amostrada a água em todas as cacimbas existentes nas imediações do posto de serviço. Todas as amostras foram enlatadas para análises cromatográficas de alta resolução (FID) pela técnica de *headspace*. Os dados analíticos foram plotados em gráficos com escalas logarítmicas visando ressaltar os teores de componentes minoritários, o que permitiu identificar as cacimbas e os poços contaminados e, assim, delimitar a área afetada pelo vazamento.

Discussão dos Resultados

A Fig. 1 mostra, a título de exemplo, o gráfico relativo às amostras de solo coletadas no poço 3, cuja localização pode ser observada na Fig. 3. Notar que a concentração de n-pentano aumenta bruscamente a partir da

amostra coletada a 6,5m de profundidade, caracterizando o intervalo contaminado.

A gasolina contém n-pentano, mas não metano; conseqüentemente, a proporção relativa daquele composto é alterada pela contaminação, fato ressaltado pelo gráfico. Uma vez que a concentração de n-pentano no solo é muito baixa (geralmente inferior a 0,5ppm), o método é muito sensível para identificação do contaminante.

A Fig. 2 apresenta o gráfico referente às amostras de solo coletadas no poço 2. Notar que, neste caso, a proporcionalidade do n-pentano não foi afetada, estando o poço, conseqüentemente, fora da pluma.

Na Fig. 3 são mostrados as cacimbas e poços (contaminados e não contaminados) bem como a localização dos tanques onde ocorreu o vazamento e os limites interpretados da pluma

A geometria da pluma foi confirmada através de estudo hidrodinâmico efetuado na área. Constatou-se que seu eixo apresenta excelente correlação com a direção do fluxo da água subterrânea, conforme pode ser conferido na Fig. 3. Também foram efetuadas análises de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) na água do aquífero freático. Todos os poços situados no interior da pluma interpretada apresentaram teores anormalmente elevados desses contaminantes, atestando, assim, a contaminação por gasolina.

Conclusões

Concluiu-se que o método tem potencial não somente para identificação e delimitação de plumas resultantes de contaminação de solos, sedimentos recentes e águas subterrâneas por gasolina, mas também para monitoramento em postos de serviço e parques de armazenamento desse combustível. O processamento analítico das amostras é simples, rápido, sensível e relativamente barato, o que justifica a metodologia como ferramenta auxiliar no processo de monitoramento ambiental.

Agradecimentos

O autor deseja registrar seus agradecimentos à PETROBRAS por autorizar a apresentação deste trabalho; ao pessoal do Laboratório de Cromatografia da Gerência de Geoquímica do CENPES pelas análises; e ao Geólogo Eugênio Vaz dos Santos Neto pela revisão crítica deste trabalho.

Referências

- Ferreira, J.C.**, 2001. Aplicação da gasometria na detecção de vazamentos em tanques aéreos e subterrâneos. Comunicação Técnica GE-163/2001, Agosto de 2001. CENPES, Gerência de Pesquisa, Desenvolvimento e Engenharia de E e P, Gerência de Geoquímica. Relatório interno da PETROBRAS.
- Ferreira, J.C.**, 2002. Light hydrocarbons in soils underlain by exclusively crystalline rocks and in sedimentary basins: Exploratory implications. *Revista Latino-Americana de Geoquímica Orgânica*, 6:31-39.
- Ferreira, J.C. & Costa, J.A.**, 1999. Light hydrocarbons in the soils of Brasília (DF) – A metamorphic region. Abstract. 3rd International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries. Nova Friburgo (RJ), October 25-29.
- Ferreira, J.C. & Costa, J.A.**, 2003. Novas evidências de síntese de hidrocarbonetos leves em solos de regiões cristalinas. Abstract. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém (PA), 22-9 de Novembro de 2003.
- Juranek, J.**, 1958. A contribution to the problem of the origin of C1-C5 hydrocarbons in samples of soil air in gas surveys work. *Szech. Inst. Petrol. Res., Transactions*, n.9, pp. 57-59.
- Klusman, R.W.**, 1993. Soil gas and related methods for natural resource exploration. New York, John Wiley & Sons, 483p.
- Kroepelin, H.**, 1966. Geochemical prospecting. Review papers presenting the latest developments within petroleum industry, pp. 35-57.
- Smith, G.H., & Ellis, M.M.**, 1963. Chromatographic analyses of gases from soils and vegetation as related to geochemical prospecting for petroleum. *AAPG Bull.*, v. 48, pp. 1898-1903.
- Ullom, W.L.**, 1988. Ethylene and propylene in soil gas: occurrence, sources and impact on interpretation of exploration geochemical data. *Association of Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin*, v.4, pp. 62-81.

Weber, V.V. & Maximov, S.P., 1976. Early generation of hydrocarbon gases and their variations dependent on initial organic composition. AAPG Bull., Geological Notes.

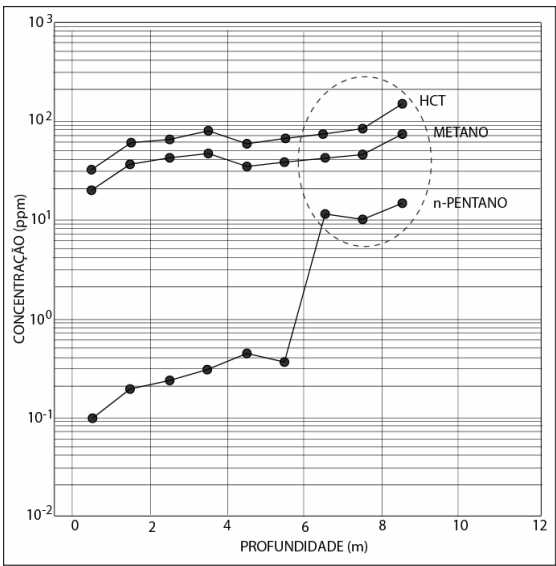


Fig. 1 - Poço 3: Gráfico de Proporcionalidade entre hidrocarbonetos leves

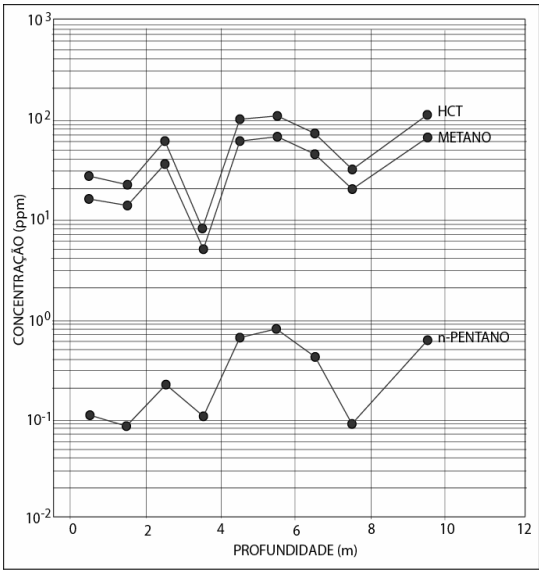


Fig. 2 - Poço 2: Gráfico de Proporcionalidade entre hidrocarbonetos leves

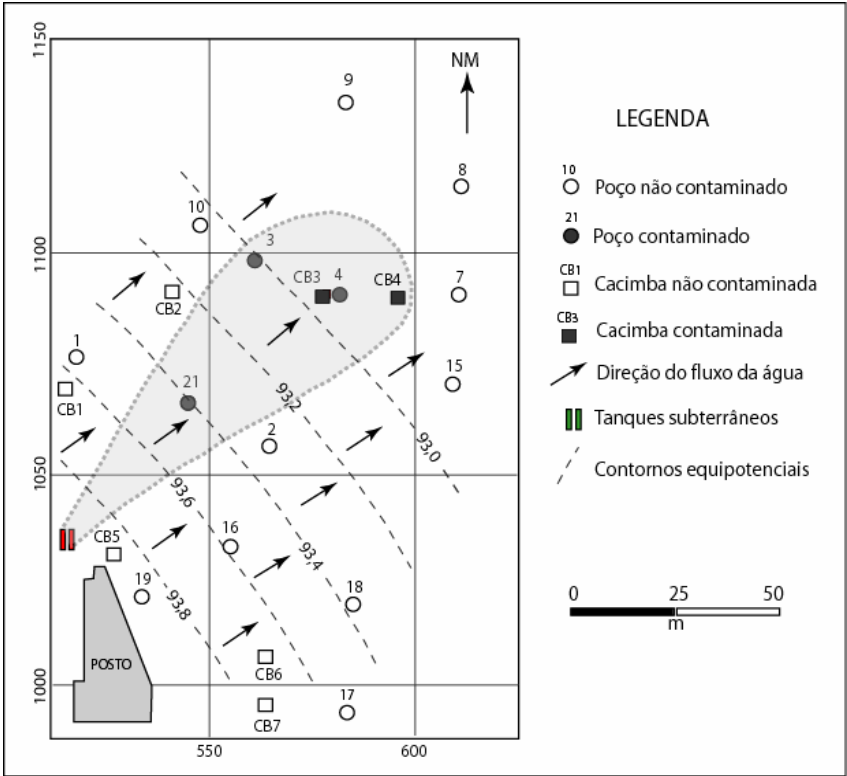


Figura 3 - Mapa da pluma de contaminantes com o mapa hidrodinâmico superposto

MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN SOIL AND SEDIMENT SAMPLES FROM ITINGUSSÚ BASIN IN COROA-GRANDE, R J.

Denise R. Araripe⁽¹⁾, Alfredo V. B. Bellido^(2,3), Sambasiva R. Patchineelam⁽³⁾, Luis F. Bellido⁽⁴⁾, Deborah Favaro⁽⁵⁾

(1) Departamento de Química Analítica da Universidade Federal Fluminense (UFF)
drararipe@vm.uff.br

(2) Departamento de Físico-Química (UFF);

(3) Departamento de Geoquímica (UFF);

(4) Instituto de Engenharia Nuclear (IEN-CNEN)-RJ;

(5) Instituto de Pesquisas Energéticas (IPEN-CNEN)-SP.

ABSTRACT

The goal of the present work was to characterize soil samples and sediment of mangrove belong the Itingussú river drainage basin, with a view to investigate the lithological signature of it. This small drainage ends in area not yet largely impacted by other sources such as industrial and domestic waste in relation to the elements studied here. The results showed some enrichment of the U,Th and some light rare earth elements in the Itingussú sediment sample. This represent the leucocratic rock signature, according to the normalized of data by upper crustal mean values .

Key-words: trace elements, instrumental neutron activation analysis, Baía de Sepetiba

1. INTRODUCTION

The Itingussú drainage basin is situated in Coroa-Grande district, Sepetiba Bay, south of Rio de Janeiro. It belongs to Rio Negro Complex, a granitic pre-cambrian embasement. It is a small bay of drainage that ends in a mangrove that extends from Itacuruçá to Coroa-Grande. The local soil is not well developed, classified between cambissol and latossol (de Mello,1993).

In a previous study of the lithology of the Itingussú basin rock samples were classified as dioritic quartz, tonalitic gnaiss, leuco-granitic, quartz-dioritic gnaiss, granodioritic gnaiss and leuco-tonalitic (Araripe et al., 2004). It was found high content of thorium and light rare earth in the leucocratic rocks. In the present paper results of the concentration of 20 inorganic elements in soil samples and a sediment core are reported. Normalization of total data matrix was performed to investigate the signature of soil and mangrove sediments.

2. METHODOLOGY

2.1. Sample Collection

Soil samples were collected from road side profile in the drainage. Three undisturbed cores of sediments were collected in different sites, according to their phisiography: near the mouth of a canal creek located in Itacuruçá; next to the river crossing the mangrove, named Itingussú; and finely, in a closed compartment of the mangrove forest, named Itacuruçá forest. The sampling sites of soil and sediment core from mangrove ecosystem are depicted in figure 1.

2.2. Sample preparation

The samples were sieved to a 2 mm, and separated from roots and sand. Afterwards the samples were powered and quarted for the chemical determination by instrumental neutron activation analysis (INAA) using the comparative method. In this work it was used three standards: the Red-Clay PODMORE, from the University Research Reactor (URR- England); Soil7, from International Atomic Energy Agency and; the Standard Reference Material 2704 (Búfalo River Sediment), from National Institute of Standard Bureau.

2.3. Irradiation

Each sample and standard weighed around 200 mg. The samples and standards were irradiated at the IEA-R1 reactor of IPEN with a neutron flux of 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹. For short-lived radionuclides the samples and standards were irradiated during 1.5 minutes with a time count of 4 minutes. For long-lived radionuclides the irradiation time was 8 h with a count time of 5400 sec after 10 days of cooling time.

2.4. Counting system and data reduction

The irradiated samples were counted in a ORTEC's high purity Ge detector (GeHP), and also in CAMBERRA's low energy photon detector (GAMX), the resolution for the 1332.5 kev gamma ray of ⁶⁰Co was 2.8 keV and 1.8 keV

respectively. The gamma spectra were analysed with the GRGAN code; this programme allow to choose the background of each peak, which was specially selected (Gilmore,1983; Latini,2000; idem, 2001) and, at the end of the analysis it gives the results in elemental concentration.

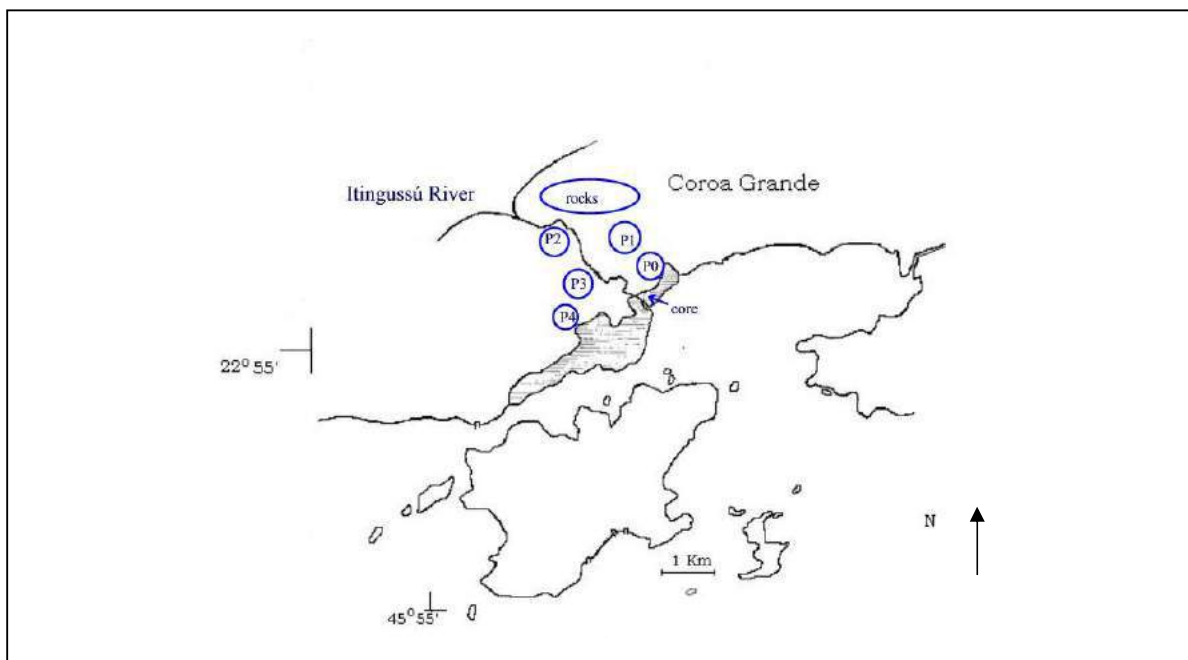


**Figure 1- Drainage basin of Itingussú River and sites of samples ;Pn – sites of soil samples ;
Rocks – area of rock samples; Core – area of sediment core from mangrove**

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results presented in tables 1 and 2 are the arithmetic means from sub samples (1-2 cm) of the sediment core, and a total soil samples. As mentioned before the results from our previous work on rocks were also used for comparison. The normalization graphic (Fig. 2) was based in Condie values (Condie, 1996). It can be seen an enrichment of light rare earth elements (ETRL) and thorium in soil and sediment, probably due to the contribution of leucocratic rocks to these sediments. Although these rocks are not enriched in uranium, the soil and sediment samples were indeed enriched. Probably the accessory minerals and oceanic water are responsible for this enrichment. The Hf follows closely Zr in the zircon mineral. As the mineral zircon is very resistant for chemical weathering processes probably the Hf anomaly is provoked by the presence of the resistant mineral “Zircon”. Unfortunately we do not have analyzed Zr in our samples due to the limitation of our method employed in this work.

4. CONCLUSIONS

It was found in this work that the analyzed soil samples and the core sample from the mangrove area of Itingussú basin, have much higher chemical concentration to the ETRL, Th, U and Hf, than in the local rock samples. One explanation, is the influence of a physical transport of detritus composed of zircon minerals, probably by alluvial transport, that can be enriched with hafnium and uranium and caused a matrix dilution of the others immobile elements like scandium and titanium. Another factor is the presence of accessory minerals that contain ETRL, Th and some U, like allanite and apatite. The element U can be supply by marine water, too. It would be interesting determining the activities ratios of its isotopes aim to understand its provenance.

Table 1 – Concentrations of Major elements of geological samples (%)

	Rock ¹	sd	soil	sd	sediment	sd
Na	2,513	1,062	0,1194	0,0633	1,326	0,125
Mg	0,9563	0,9409	0,9192	0,3387	0,9730	0,1579
Al	9,692	2,198	9,642	1,934	5,678	0,732
Fe	3,900	3,301	6,327	5,217	2,055	0,374

1- Araripe et al, 2004.

Table 2 – Concentrations of Trace elements of geological samples (µg/g)

	Rock ¹	sd ²	soil	sd	sediment	sd
Ba	610,6	551,9	552,5	241,0	621,4	57,0
Rb	113,3	81,4	142,3	49,6	113,2	9,1
La	44,65	56,74	50,02	18,82	51,45	22,28
Ce	91,53	112,5	88,21	50,30	105,6	37,7
Nd	23,81	20,41	na	-	46,63	16,00
Sm	6,179	3,941	14,18	7,81	8,798	3,033
Eu	1,501	0,579	2,542	1,703	1,078	0,130
Lu	0,1645	0,1637	0,4633	0,3252	0,2231	0,0788
Th	14,97	21,35	15,20	10,14	20,56	9,49
U	2,490	3,538	4,187	2,983	6,565	2,093
V	97,75	119,7	164,5	194,3	42,71	19,27
Sc	10,54	8,73	18,70	14,82	7,373	1,347
Cr	30,00	44,35	64,76	61,31	27,64	3,89
Co	13,85	13,74	22,47	20,25	6,407	1,012
Hf	4,894	5,721	8,940	3,669	16,72	7,48
Ti	5642	5391	10009	12007	2883	801

1 - Araripe et al, 2004; 2 – standard desviation ; 3 - na = no analysed

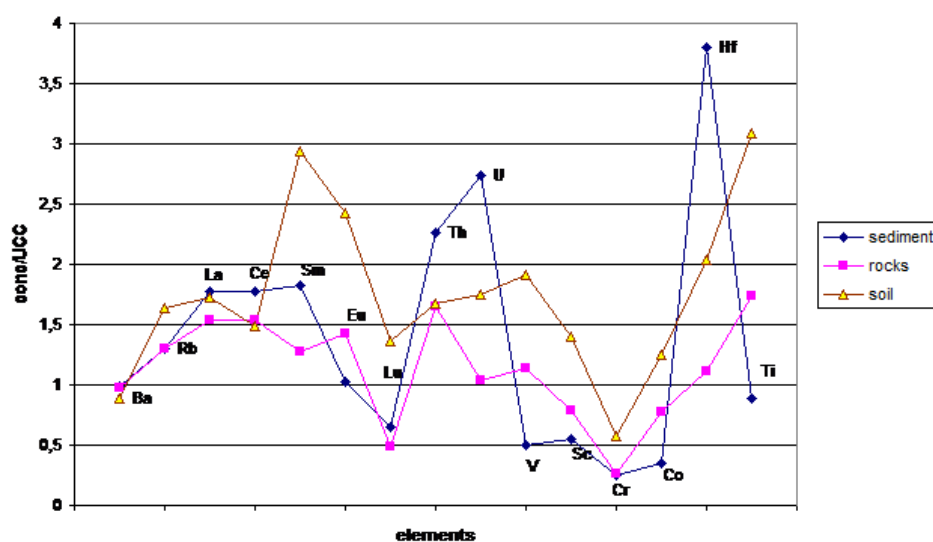


Figure 2 – Normalization graphic based in values for Upper Continental Crust (Condie, 1996)

ACKNOWLEDGMENTS

Very thanks to,

Dr. Pierre Perrin (Geochemistry Department/ UFF), Dra. Rose Latini (Phisico-Chemistry Department), the colleage Dr. Wilson Machado and the research group at IPEN/CNEN.

REFERENCES

1. Araripe,D.R. Bellido Jr. A.B., Patchineelam,S.R., Bellido,L.F., Guimarães, M.T., Vasconcelos, M.B.A. "Major and Trace Elements in Rocks Samples from Itinguçú Basin in Coroa-Grande,RJ". *4thInternational Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries*, Búzios, Rio de Janeiro, Brasil, October, 2004.
2. Condie,K. "Chemical composition and evolution of th upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales". *Chemical Geology*, n.104, p 1-37, 1993.
3. de Mello, W.Z. "Elemental Input-output mass budgets in the Itingussú River Watershed,RJ." In: *International Symposium on Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries* , 1993, Niterói, Proceedings...p.165-169.
4. Gilmore, G.R. *Technical report*. Universities Research Reactor, England, 1983.
5. Goldschmidt, V.M. *Geochemistry*., London: Oxford University Press, 1958. 730 p.
6. Latini, R.M. "Caracterização, Análise e Datação de Cerâmicas Arqueológicas da Bacia Amazônica através de Técnicas Nucleares" , 1998, **Tese** (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental), Departamento de Geoquímica, UFF, Niterói, RJ,1998.
7. Latini,,R.M., Bellido Jr., A.B., Vasconcelos, M.B.A., DIAS Jr., O.F. "Classificação de Cerâmicas Arqueológicas da Bacia Amazônica", *Química Nova*, v.24, n.6, 724-729, 2001.

AValiação DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA CIDADE DE RIO BRANCO (AC)

José Luiz Marmos¹ e Homero Reis de Melo Júnior²

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. ¹ Superintendência Regional de Manaus; joseluiz@ma.cprm.gov.br

² Residência de Porto Velho – homero@pv.cprm.gov.br

ABSTRACT

In the second district of the Rio Branco municipality (Acre State), seated on fluvial terraces of the Acre River, the groundwater has been exploited for some years, through shallow tubular wells. The local aquifer is constituted for sandy layers, with up to 8 meters of thickness, covered for clayey superficial layers up to 10 meters. Due to its little depth aquifer is very vulnerable to contamination. Thus, it is fundamental to establish its current level of contamination, in way to differentiate zones already committed of zones with waters of good quality, available to exploitation. Based on physiochemical analyses of samples collected in wells, this paper presents a diagnosis of groundwater quality in Rio Branco aquifer. The preliminary evaluation showed that in the north sector of the second district, due to the highly dense population added to the lack of basic sanitation, groundwater presently is committed for human consumption. In the south sector, with lower anthropic occupation, groundwater has good quality and the municipal managers were alerted about cares they should keep in this region, with rigid control of the new local installations with the goal to avoid future contaminations.

Key words: aquifer, contamination, groundwater.

INTRODUÇÃO

A cidade de Rio Branco, capital do Estado do Acre, tem seu fornecimento público de água estruturado a partir de um sistema de captação superficial no rio Acre, o qual divide a zona urbana em dois setores: o primeiro distrito, o mais populoso, situado na margem esquerda do rio Acre, e o segundo distrito, na margem direita (Figura 1). Após passar por uma estação de tratamento convencional (floculação – decantação – filtração – cloração) a água é distribuída, pela rede, a cerca de 80% da população do primeiro distrito (estimada em 200.000 pessoas). No segundo distrito também há uma estação de tratamento convencional, que capta água no igarapé Judia, mas sua capacidade de produção é muito reduzida (40 l/s) e atende uma parcela muito pequena de consumidores nesse setor da cidade.

A água subterrânea sempre foi relegada ao segundo plano no Estado do Acre, uma vez que este se encontra assentado, quase em toda sua extensão, sobre os sedimentos essencialmente argilosos da Formação Solimões (Bacia Sedimentar do Acre), com baixíssimo potencial hidrogeológico. No entanto, no segundo distrito de Rio Branco, devido à ocorrência de uma larga faixa de terraços fluviais do rio Acre, com camada arenosa basal, a água subterrânea vem sendo explorada comercialmente, por meio de poços tubulares rasos (máximo 18m de profundidade). Este comércio informal se intensificou a partir do ano de 2004 e atingiu o auge com a seca de 2005, a qual comprometeu seriamente a captação superficial no rio Acre e provocou grave desabastecimento da cidade de Rio Branco. Somente após a regularização dessa atividade, conduzida por carros-pipa que distribuem a água subterrânea captada no segundo distrito, começou a se ter uma noção do potencial hidrogeológico daquele setor da cidade.

Nesse sentido, tendo em vista a elaboração do Plano Diretor da Cidade de Rio Branco, a Prefeitura Municipal firmou convênio com a CPRM - Serviço Geológico do Brasil para elaboração de estudos do meio físico que servissem de subsídios para implantação do referido Plano. A avaliação hidrogeológica do segundo distrito da capital foi um dos temas contemplados pelos estudos. Nessa avaliação, os principais objetivos foram mapear a área de ocorrência do aquífero, aqui denominado “Rio Branco”, investigar sua geometria em profundidade, e estimar o potencial das águas subterrâneas, com relação à quantidade e qualidade, a fim de obter a proteção deste precioso recurso natural, de maneira que o mesmo possa ser explorado de forma segura e racional, podendo representar uma excelente alternativa futura para o abastecimento público municipal.

O aquífero Rio Branco está constituído por camadas ou lentes arenosas, cujas espessuras variam de 1 a 8 metros, recobertas por camadas superficiais argilosas a argilo-siltosas com 2 a 10 metros de espessura; sotopostos aos níveis arenosos basais ocorrem os espessos sedimentos neogênicos da Formação Solimões (Melo Jr. & Marmos, 2007). Devido à profundidade pouco expressiva este aquífero apresenta alta vulnerabilidade à contaminação, seja natural ou antrópica. Assim, é fundamental que se estabeleça o atual nível de contaminação de suas águas, de modo a diferenciar zonas já comprometidas de zonas com águas de boa qualidade, passíveis de exploração. Neste artigo é apresentado um diagnóstico inicial da qualidade das águas extraídas atualmente do aquífero Rio Branco, correspondente aos terraços fluviais do rio Acre, dispostos principalmente em sua margem direita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para caracterizar a qualidade das águas do aquífero Rio Branco foi elaborada e desenvolvida uma campanha de amostragem em poços tubulares previamente selecionados, com ênfase nas chamadas fontes de captação do segundo distrito (comércio de água subterrânea em caminhões-pipa). Foram coletadas e analisadas águas de 27 poços perfurados no aquífero Rio Branco; além disso, para efeitos de comparação, foram feitas análises de três poços situados em terrenos da Formação Solimões, no primeiro distrito (Figura 2).

No momento da coleta foram medidos, em cada amostra, por meio de aparelhos digitais, dois parâmetros que são bons indicativos preliminares da qualidade química das águas: pH e condutividade elétrica. Além dos poços amostrados, foram visitadas outras cinco fontes de captação no segundo distrito, onde também se realizou a leitura dos valores de pH e condutividade elétrica.

As análises físico-químicas das 30 amostras foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA, em Manaus, tendo sido determinados os seguintes parâmetros: cor, turbidez, DQO, alcalinidade em bicarbonatos, ferro total e ferro dissolvido, nitrato, amônio, cloreto, sulfato, sódio, potássio, cálcio, magnésio e dureza em carbonatos. Em 19 dos 30 poços também foram recolhidas amostras para serem submetidas a análises microbiológicas (coliformes fecais e totais), executadas no laboratório da Unidade de Tecnologia de Alimentos – UTAL da Universidade Federal do Acre. Para estimar a qualidade das águas amostradas, os resultados laboratoriais foram confrontados com os valores máximos permitidos (VMPs) pela Portaria MS 518/2004 (BRASIL, 2004), a qual regula a questão da potabilidade das águas para consumo humano.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados das análises físico-químicas permitem separar as amostras coletadas nos poços perfurados no aquífero Rio Branco em dois grandes grupos:

- O primeiro (amostras RB-01 a RB-09, RB-13, RB-14, RB-15 e RB-20) representa poços sem indícios de contaminação química. A condutividade elétrica é sempre abaixo de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$; os valores máximos de ferro dissolvido, nitrato, cloreto, sulfato, sódio e cálcio são, respectivamente, <0,1, 1,5, 5,7, 1,8, 6,7 e 6,4 mg/L. Com auxílio do diagrama de Piper verifica-se que tais amostras situam-se principalmente no campo das águas bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas (Figura 3a). Deve-se ressaltar, contudo, que seis desses poços revelaram contaminação microbiológica, por coliformes fecais e/ou totais, o que reforça a necessidade de uma cloração efetiva dessas águas antes de seu consumo final.

- O segundo grupo (amostras RB-10, RB-11, RB-12, RB-16 a RB-19, e RB-21 a RB-27) abrange poços efetivamente contaminados ou com parâmetros indicativos (principalmente sódio, cloreto e sulfato) de início de processo de contaminação química. A condutividade está sempre acima de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$; os valores de ferro, nitrato, cloreto, sulfato, sódio e cálcio vão, respectivamente, até 1,0; 5,0; 89,7; 21,7; 50,4 e 16,5 mg/L. No diagrama de Piper tais amostras localizam-se principalmente no campo das águas sulfatadas ou cloretadas sódicas ou cálcico-magnesianas (Figura 3b). Seis poços deste grupo também mostram contaminação microbiológica.

O segundo grupo representa poços situados em locais com adensamento populacional (aglomeração urbana), com contaminação relacionada à deficiência de saneamento básico (ex. bairros Triângulo Novo, Belo Jardim, Santa Inês, 06 de Agosto, Cidade Nova, todos no setor norte do segundo distrito), enquanto no primeiro grupo os poços situam-se via de regra em locais mais isolados, no setor sul do segundo distrito, sem contaminantes próximos, e incluem todas as fontes de captação amostradas. Mapas de distribuição do cloro e do sódio, dois bons indicativos de poluição de origem orgânica, ilustram bem as áreas afetadas e as áreas isentas desse tipo de contaminação.

Das treze fontes visitadas, apenas uma revelou água com valores de pH (3,7) e condutividade elétrica (161 $\mu\text{S}/\text{cm}$) fortemente indicativos de contaminação por compostos nitrogenados, ainda mais quando se verifica que a fossa da propriedade está situada a cerca de 10 metros do poço em operação.

Confrontando-se os resultados das análises físico-químicas com os valores máximos permitidos pela Portaria MS 518/2004, verifica-se que os poços que produzem águas em desacordo com a legislação são:

- RB-10 e RB-21, com excesso de ferro dissolvido e valores elevados de cor e turbidez.
- RB-24, com excesso de amônio. Este poço está situado a 2m de um chiqueiro e foi o que apresentou o maior valor de condutividade elétrica. O proprietário utiliza suas águas para consumo in natura, o que é preocupante em termos de saúde pública.

- RB-17, com valor elevado de cor. Foi o que apresentou o maior teor de cloreto, de sulfato, de sódio e de potássio. A proprietária do poço, situado próximo à fossa, utiliza suas águas para a confecção de refrescos vendidos em sua mercearia.

- RB-20 e RB-22, com turbidez elevada.

- RB-23, com valores elevados de cor e turbidez.

Catorze poços revelaram em suas águas contaminação por coliformes fecais e/ou totais. Desse modo, recomenda-se fortemente a cloração prévia de toda água proveniente de poços e destinada ao consumo humano em Rio Branco, principalmente quando se leva em conta que tratam-se de poços rasos, mais suscetíveis a tal tipo de contaminação.

Uma comparação entre a química das águas dos poços perfurados no aquífero Rio Branco com aqueles perfurados na Formação Solimões mostra-se prejudicada, pois das três amostras coletadas nesta última, apenas uma não revela indícios de contaminação (RB-28). De qualquer modo, numa tentativa preliminar, verifica-se que os teores médios de Na, Ca e Cl nos poços isentos de contaminação no aquífero Rio Branco são respectivamente de 2,0; 3,7 e 2,0 mg/L; esses mesmos elementos no poço RB-28 mostram teores de 3,2; 1,6 e 7,0 mg/L, sugerindo que as águas da Formação Solimões sejam mais enriquecidas em Na e Cl e mais empobrecidas em Ca do que no aquífero Rio Branco, representado pelos terraços e aluviões do rio Acre. De fato, nos sedimentos da Formação Solimões são relatadas ocorrências de alguns níveis salinos, sugestivos de ambientes de deposição com circulação restrita (lagunas) (Hoom, 1993).

Pelo exposto, a avaliação preliminar da qualidade das águas subterrâneas do aquífero Rio Branco, um dos estudos que devem servir de subsídio para implantação do Plano Diretor Municipal, mostrou que, de modo geral, no setor norte do segundo distrito da capital essas águas já se encontram comprometidas para consumo humano, com poços contaminados ou em vias de contaminação. No setor sul, onde se situam todas as fontes de captação, a água subterrânea apresenta-se com boa qualidade e os gestores municipais, no âmbito do Plano Diretor, foram alertados para os cuidados que se deve manter nessa região, com controle rígido da instalação de novos loteamentos, de modo a evitar o adensamento populacional e preservar a qualidade do aquífero, evitando futuras contaminações.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria da Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS nº 518**, de 25 de março de 2004. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2004. 30p.

HOORN, C. Marine incursions and the influence of Andean tectonics on the Miocene depositional history of northwestern Amazônia: results of a palynostratigraphic study. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v.105, p.267-309, 1993.

MELO JR., H. R.; MARMOS, J. L. Avaliação hidrogeológica do município de Rio Branco – Acre. In: CPRM. **Estudos do meio físico para apoio ao Plano Diretor do Município de Rio Branco-AC**. Manaus, 2007. v.2, p.1-50.

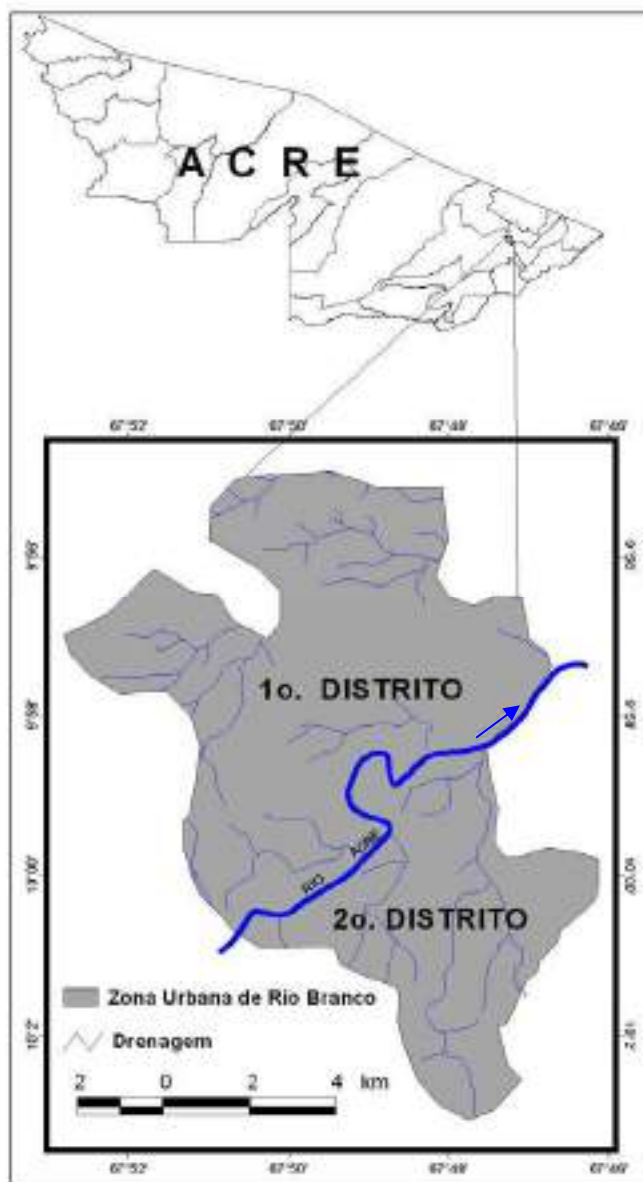


Figura 1 – Estado do Acre, com a divisão municipal, e a localização da zona urbana de Rio Branco com seus dois distritos administrativos.

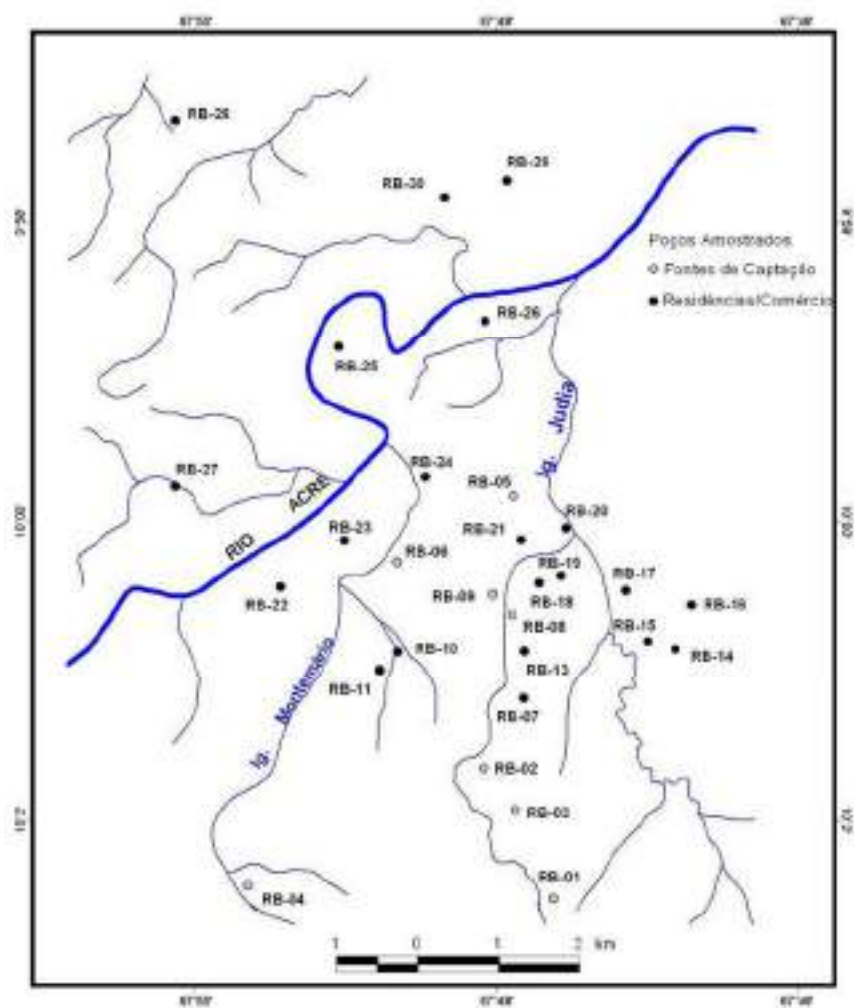


Figura 2 – Mapa com a localização e identificação das amostras de água coletadas

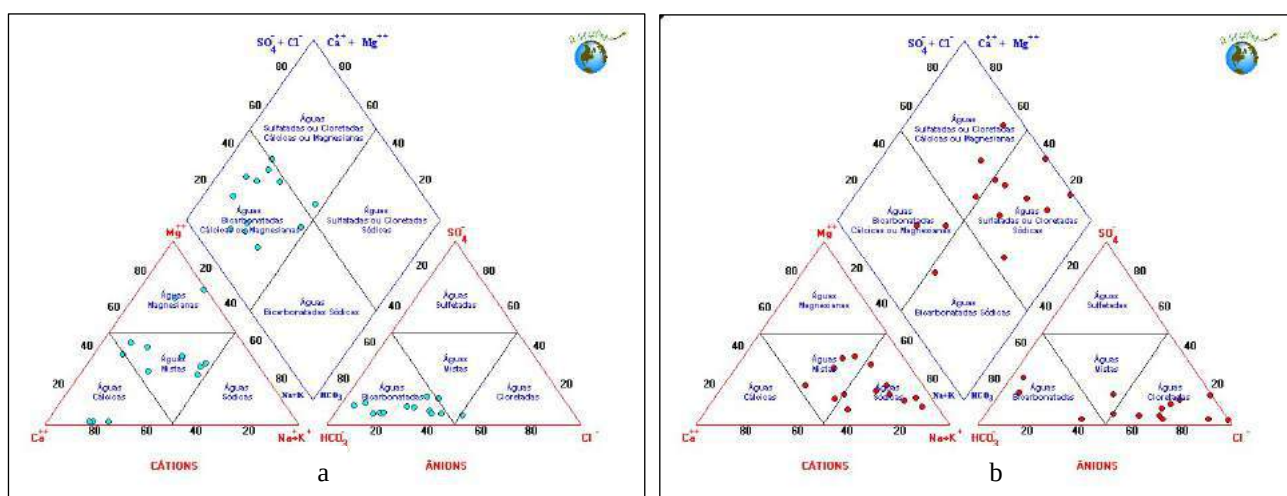


Figura 3 - Diagrama de Piper com a característica química das águas dos poços não contaminados (a) e com indícios de contaminação (b) no aquífero Rio Branco

EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES ANÔMALAS DE METAIS NA REGIÃO A SUL DA MINA DE SCHEELITA DE BREJUI COM DESTAQUE PARA SUA INFLUÊNCIA NA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO AÇUDE GARGALHEIRAS (RN)

Reinaldo A. Petta¹, Sven Sindern², Thomas F. C. Campos¹, Raquel F. S. Lima¹

¹ Depto Geologia UFRN - Campus Universitário 59.970-072 Natal (RN) - petta@geologia.ufrn.br

² Geology Dpt.-Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen (Alemanha)

ABSTRACT: This article presents a geochemistry investigation in bottom sediments collected between the Brejui and Barra Verde mines, and the Gargalheiras municipal dam, in Acari city (RN). The elements Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sn, Ti, V, W, Zn and Zr were analysed. The relationship between heavy metal concentrations and the degree of contamination in the area due to the mining activities is discussed.

Key Word: mine pollution, heavy metals, medical geology.

INTRODUÇÃO: A área estudada localiza-se na Região do Seridó, e representa uma das regiões do Rio Grande do Norte com maiores atividades mineiras, e onde se encontram duas das maiores minas de scheelita do país, Brejui e Barra Verde, e ainda a Mina Malhada Limpa. Estas minas possuem armazenadas a céu aberto, enormes pilhas de rejeitos (fig. 01) com significativos teores de elementos de alta toxicidade, dentre os quais salientamos o As, Cu, Pb, Zn, Se, Bi e Te, e que foram acumuladas desde o início da década de 1940, durante a Segunda Guerra Mundial até o encerramento das atividades mineiras, em 1996.

O compartimento considerado mais significativo na concentração de metais é representado pelos sedimentos de corrente, e por esse motivo, estes são muito utilizados como material de amostragem, tanto em pesquisa de prospecção mineral como em estudos ambientais, pois refletem a qualidade do sistema. As bases de um modelo dos parâmetros químicos é particularmente útil na identificação, monitoramento e controle de fontes de poluição. Visando avaliar o grau de contaminação nesta região das minas, no presente estudo foi realizado um levantamento geoquímico com análise dos elementos Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sn, Ti, V, W, Zn e Zr, em sedimentos da rede de drenagem que ligam a região das minas até o açude Municipal de Acari.

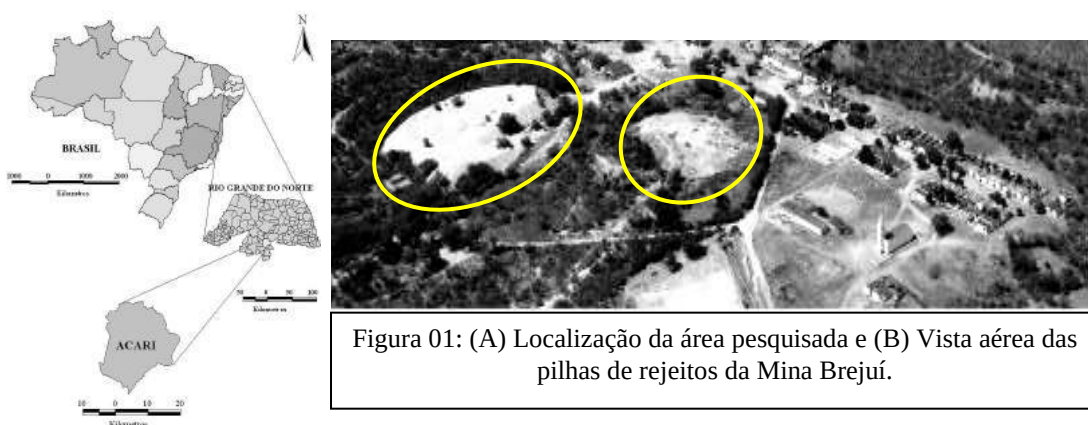


Figura 01: (A) Localização da área pesquisada e (B) Vista aérea das pilhas de rejeitos da Mina Brejui.

METODOLOGIA E RESULTADOS

Dentre os 17 metais analisados, apenas Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, e W foram escolhidos para discussão neste trabalho, apesar das concentrações de Al, Co, Fe, Mn, Ti e Zr serem igualmente apresentadas para efeito de comparação com resultados existentes de outras áreas. A escolha destes elementos foi baseada nos seguintes parâmetros: (i) toxicidade potencial para o homem e para a biota aquática, (ii) porque são os mais frequentemente encontrados nas pilhas de rejeito desta região, e (iii) são metais que também foram analisados em outros estudos realizados em outras áreas semelhantes (do RN e de outros locais), o que permite uma comparação com os mesmos. Os pontos de amostragem foram registrados de acordo com seus posicionamentos (latitudes e longitudes), verificados em trabalhos de campo através de Gps (RTK, L1/L2). A malha de coleta foi adensada nas áreas próximas as minas e ao açude de Gargalheiras (Acari/RN), prevendo-se avaliar a concentração e dispersão da contaminação. Para que a amostra fosse a mais representativa possível da área de captação a montante, a coleta foi feita na calha da drenagem em três posições, abaixo da marca do nível d'água, e nas áreas de deposição.

A coleta dos sedimentos foi feita manualmente, diretamente no fundo da drenagem e somente em uma única amostragem correspondente a estação seca. Coletou-se aproximadamente 1kg de sedimento, separando-se a fração <0,062mm por peneiração a seco. Esta fração foi escolhida devido aos metais pesados se concentrarem principalmente na fração silto-argilosa; que é a fração é mais próxima da granulometria carregada em suspensão, e numerosos estudos sobre metais já têm sido feitos utilizando a referida fração (Pereira 2005). Os elementos maiores e traços foram determinados através de fluorescência raios X com sistema dispersivo de energia (Spectro XLab2000, Instituto de Mineralogia e Geologia Econômica, Universidade de RWTH-Aachen) equipado com um tubo de Pd, operado a voltagens entre 15 e 53

kV e correntes entre 1.5 e 12.0 mA. Elementos maiores foram analisados em pastilhas fundidas (dilução 1:10 com mistura tetraborato de Li/metaborato de Li, FX-X65, Fluxana *, Kleve, Alemanha) usando Co, Ti e Al como alvos secundários. Na computação dos dados foi executado um procedimento de parâmetros fundamentais. Pastilhas de pó prensadas foram usadas para determinação dos elementos traços. Para estes elementos a melhor excitação foi alcançada por alvos de Mo, Al₂O₃, Pd e Co. O cloro foi excitado usando a linha L do tubo de Pd refletida na amostra por um alvo de grafite. Para a correção de matriz foi utilizado o pico Compton do Mo. Precisão são da ordem de < 0,5% do valor da concentração para elementos maiores e < 5% do valor da concentração para os elementos traços.

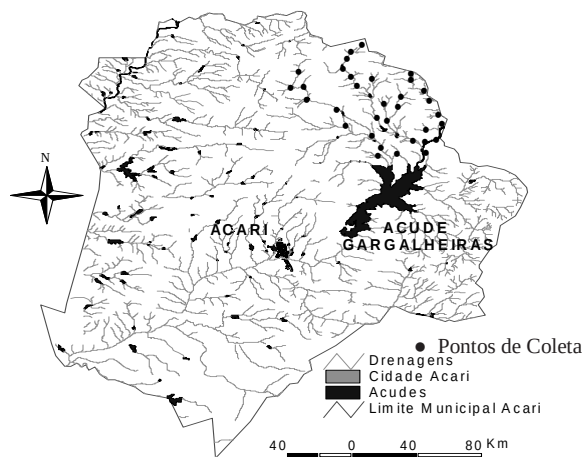


Fig. 02 - Mapa de localização dos pontos de coleta de sedimentos de corrente.

O mapa da figura 2 mostra os pontos de coleta nas drenagens da área de estudo. Os cursos d'água ao cruzarem as pilhas de rejeito provavelmente transportam tanto espécies químicas em solução como material particulado, que irão depositar-se junto aos sedimentos da calha das drenagens. Dessa forma, os sedimentos destas drenagens representam uma amostragem geoquímica das áreas drenadas por seu curso. As drenagens da área caracterizam-se por apresentarem calhas que variam de 2m a 20m de largura, e profundidade em geral inferior a 1m. Os sedimentos amostrados possuem fração granulométrica predominante areia. O pH dos sedimentos da região varia entre 5 e 6,5, valores comuns em áreas continentais sob clima semi-árido. Mineralogicamente, o quartzo é o constituinte mais importante dos sedimentos, ocorrendo secundariamente, feldspatos e mica.

As concentrações dos metais pesados e de outros elementos analisados nos sedimentos de corrente das drenagens da área estão apresentadas na tabela 01, onde temos também os teores médios das áreas circunvizinhas das minas Brejuí e Bonfim.

	Mina Brejui (Mendes 2002)			Mina Bonfim			Mina Brejuí (Este Estudo)		
Elemento (ppm) Exeto onde indicado	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max	Média
Al (%)	2,23	6,24	3,80	2,00	5,33	4,35	3,14	22,12	10,01
As	0,50	4,80	1,00	1,30	8,80	3,00	**	**	**
Bi	0,20	29,00	1,90	0,40	22,40	3,96	**	**	**
Cd	0,10	0,50	0,20	0,20	0,20	0,20	**	**	**
Co	10,00	33,00	20,00	16,00	39,00	26,10	12,00	43,00	24,00
Cr	12,00	171,00	92,00	90,00	493,00	190,00	21,00	167,00	60,15
Cu	9,00	116,00	39,00	16,00	76,00	40,25	27,50	487,00	180,85
Fe	2,44	7,19	4,60	2,18	6,31	4,69	2,46	10,11	5,55
Mn	214,00	5689,00	1134,00	413,00	2392,00	1205,15	1000,00	4590,00	3900,00
Ni	7,00	88,00	48,00	49,00	208,00	89,80	20,00	83,00	38,70
Ti%	0,08	0,35	0,21	0,07	0,24	0,15	0,11	1,19	0,45
Pb	4,00	32,00	11,00	4,00	12,00	8,35	9,00	34,00	19,31
Zn	43,00	187,00	93,00	28,00	119,00	79,65	46,00	217,00	124,78
Zr	0,50	4,00	0,80	3,00	13,00	6,25	29,00	323,00	99,62

Tabela 01 - Concentrações dos metais pesados e de outros elementos obtidas neste trabalho e por Mendes (2002), e para a Mina Bonfim (Pereira e Souza Neto, 2005).

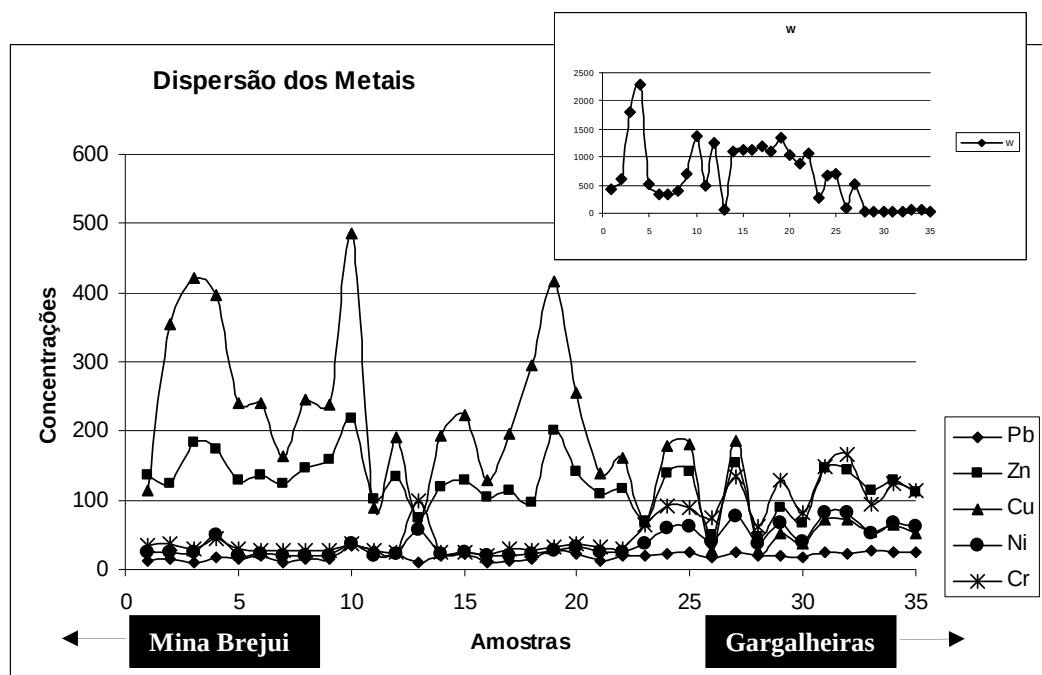


Figura 03: Distribuição dos metais (mg/kg) ao longo das drenagens. Numeração das amostras crescendo de montante para jusante em cada drenagem investigada. No canto superior destaca-se o gráfico de distribuição do W (ver discussão a respeito do W mais adiante no texto).

O nível de base (valor de background) foi estabelecido baseado nos teores médios definidos para as rochas e para os solos da região (Lima et al., 1980), e os resultados deste estudo foram avaliados por comparação com os teores encontrados nas minas Brejui (Mendes 2002) e Bonfim (Pereira e Souza Neto, 2005) e com valores estabelecidos pela CETESB juntamente com os intervalos e médias, máximo e mínimo das concentrações típicas dos elementos traço (mg/kg) na crosta e na área investigada neste trabalho.

ANÁLISE DO GRAU DA CONTAMINAÇÃO

Diversos estudos têm demonstrado que, em sedimentos não poluídos ou com baixa contribuição antrópica, a concentração de metais na fração biodisponível é inferior a 50% da concentração total. Dessa forma, estabeleceu-se esse valor como índice para as análises comparativas. Nessa relação, o grau de poluição é definido pela relação entre a concentração total de metais traços nos sedimentos e os teores médios para solos e sedimentos (tabela 02), conforme dados apresentados na literatura. (Robaina, et al. 2002).

(Cu)	(Zn)	(Pb)	(Ni)	(Cd)	(Cr)	Avaliações
<20(a)	<50(a)	<20(a)	<20(a)	<1(a)	<25(a)	Não poluído
–30	–90(b)	–30	–30	–2	–50	Moderado/não poluído
–40	–130	–40(b)	–40(b)	–3	–75(b)	Moderadamente poluído
–50(b)	–170	–50(c)	–50(c)	–4	–100(c)	Forte/moderadamente poluído
–60(c)	–200(c)	–60	–60	–5	–125	Fortemente poluído
–70(d)	–240	–70	–70	–6(b)	–150	Extremo/fortemente poluído
>70	>240	>70	>70	>6	>150	Extremamente poluído

Tabela 02: Relação entre a concentração total de metais traços nos sedimentos e os teores médios para solos e sedimentos, conforme dados apresentados na literatura. Cu: (a) solos não poluídos (Morsch 1991); (b) limite moderadamente /altamente poluídos (Pádua 1997); (c) média de rochas sedimentares (Purves 1975); (d) média de sedimentos argilosos (Keller 1992). Zn: (a) limite de solos não poluídos (Morsch 1991); (b) limite de sedimentos não poluídos (Pádua 1997); (c) limite de sedimentos moderado/altamente poluídos (Pádua 1997). Pb: (a) limite de solos não poluídos (Keller 1992); (b) limite de sedimentos não poluídos (Pádua 1997); (c) limite de sedimentos moderado/altamente poluídos (Pádua 1997). Ni: (a) limite de sedimentos não poluídos (Pádua 1997); (b) limite de solos não poluídos (Rubin 1976); (c) limite de sedimentos moderado/altamente poluídos (Pádua 1997). Cd: (a) solos e sedimentos não poluídos (Pádua 1997); (b) limite de sedimentos moderado/altamente poluídos (Pádua 1997). Cr: (a) limite de sedimentos não poluídos (Pádua 1997); (b) limite de sedimentos moderado/altamente poluídos (Pádua 1997); (c) média na crosta (Alloway 1990).

DISCUSSÃO DO RISCO AMBIENTAL

Comparando-se os resultados analíticos deste estudo, que compreende a região situada entre a zona sul da Mina Brejui e Barra Verde e o Açude de Gargalheiras, no Município de Acari (RN), e os dados apresentados nas tabelas 01 e 02, pode-se notar que alguns elementos como o Cu apresentam condições de risco extremamente poluído e valores acima daqueles encontrados em sedimentos das áreas das minas Brejui e Bonfim, e também o Zn, com índices de risco moderadamente a fortemente poluído e também acima dos valores das minas, estando ambos em concentrações que indicam uma contaminação relativamente alta destes elementos nos sedimentos de drenagens desta região.

Outros elementos como o Pb, apresentam risco moderado a não poluído nos pontos de coleta, mas também acima dos valores das minas Brejui e Bonfim; o Ni com valores moderadamente poluídos, mas abaixo dos valores das minas Brejui e Bonfim; e o Cr com índice de risco moderadamente poluído e abaixo dos valores das minas Brejui e Bonfim, indicam uma contaminação não tão alta destes elementos nos sedimentos de drenagens desta região, mas mesmo assim apresentam índices preocupantes.

A gravidade do problema aumenta quando se analisa a distribuição dos elementos nas drenagens, e sua dispersão na direção de montante para jusante, onde se pode comprovar um aumento da concentração do Cr à medida que se aproxima do açude de Gargalheiras (Fig.03), com as concentrações atingindo risco extremo nos pontos mais a jusante, acontecendo o inverso com o Cu e Zn, que diminui sua concentração a medida que se aproxima do açude. (Fig. 02). Para o chumbo as concentrações se mantêm constantes ao longo das drenagens e não sofre alteração à medida que se aproxima do açude. O risco ambiental para o níquel na área é, em geral, de baixo a muito baixo, tanto a montante como a jusante, apesar de apresentar certo aumento da concentração à medida que se aproxima do Gargalheiras. Talvez esta baixa concentração Zn e Cu na porção intermediária das drenagens seja um problema relacionado com a capacidade de adsorção dos sedimentos, ou talvez pela presença de carbonato associado (muito comum na Mina Brejui) ou até algum material orgânico. Interessante também notar que ocorrem altas concentrações de Ni e Cr nas minas e também perto do açude, mas não nas drenagens entre as pilhas de rejeito e o açude (diferente do que ocorre com Zn e Cu).

Os dados do tungstênio não foram plotados no gráfico da figura 03 para não mascarar as linhas de distribuição dos outros elementos do gráfico (questão de escala) e estão colocados ao lado nesta mesma figura. Destaca-se, entretanto a sua alta concentração nos sedimentos destas drenagens, com valores anômalos e com certeza relacionados às pilhas de rejeito das minas. Segundo estas amostras coletadas, estas concentrações parecem diminuir à medida que se aproximam do açude de Gargalheiras, mas deverá ser alvo de um estudo mais detalhado futuramente.

CONCLUSÕES

Frente aos resultados apresentados, pode-se aferir que existe uma elevação dos níveis de concentração dos metais pesados nesta região, quando comparados às concentrações de solos sem interferência antrópica e aos teores de rochas da região. Quando se analisa de forma isolada os sedimentos de drenagens da área estudada, estes valores ainda não se encontram em níveis alarmantes ou demasiadamente preocupantes; porém se for levado em conta que estes elementos estão sendo carreados para o Açude de Gargalheiras durante mais de 50 anos e que a água deste açude abastece a cidade de Acari e diversas comunidades desta região, além de os metais pesados serem cumulativos no organismo humano, o problema passa a ser de extrema gravidade sócio-ambiental.

A próxima etapa desta pesquisa deverá envolver estudos das condições de qualidade das águas do Açude de Gargalheiras e um levantamento dos tipos de doenças que ocorrem nesta região e assim avaliar as correlações destas com os índices de contaminação desta área. A conclusão desta segunda etapa fornecerá melhores condições de avaliar a influência das pilhas de rejeito e atividades das minas investigadas sobre a saúde da população local.

BIBLIOGRAFIA:

- Alloway, B.J. 1990. Heavy metals in soils. Blackie and Son Ltda, New York, 332p.
- Keller, E. 1992. Environmental geology. MacMillan Publishing Company, 6ª edição, 662p.
- Lima, E. A. M. et al. 1980. Projeto scheelita do Seridó. Relatório final. Recife: DNPM/CPRM, 35v. il. v.7.
- Morsch, V.M. 1991. Investigação do grau de contaminação dos solos e de sedimentos das regiões de Candiota e Charqueadas (RS) com elemento traço de relevância ambiental. UFSM, Santa Maria, RS, 134p.
- Pádua, H.B. 1997. Variáveis físicas, químicas e biológicas para caracterização das águas em sistemas abertos. In: H.L. Martos & N.B. Maia (Coord.) Indicadores Ambientais, Sorocaba, SP, p.89-98.
- Pereira, L.B.F.1 E Souza Neto, J.A. (2005) Distribuição de metais pesados e cianeto total em sedimentos de drenagem e pilhas de rejeito na área da mina de ouro e tungstênio de Bonfim, Lajes, RN. - X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005
- Purves, D. 1985. Trace-elements contamination of the environment. Elsevier Science Publishers B.V., 243p.
- Robaina, L. E.; Formoso, M. L.; Pires, C. A. 2002 - Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 23(2), 35-47.
- Rubin, A.J. 1976. Aqueous environmental chemistry of metals. Ann. Arbor Science Publishers, 2ª ed., 289p.
- Rule, J. 1986. Assesment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harborand Lower Chesapeake Bay area sediments. Environmental Geology, 8(4): 209-219.

ANÁLISES QUÍMICAS E ISOTÓPICAS DE Sr NOS SEDIMENTOS FLUVIAIS DA REGIÃO DO PÓLO INDUSTRIAL DE CUBATÃO-SP: ESTUDO DE PROVENIÊNCIA DE POLUENTES ANTRÓPICOS

Bruno de Oliveira Calado, Colombo C. G. Tassinari, Sonia Maria Barros de Oliveira
brunocalado@usp.br; cgtassi@usp.br; soniaoli@usp.br

ABSTRACT

The Mogí river hydrographic basin is placed in the municipality of Cubatão – SP and has in its area of abrangence huge phosphogypsum piles which directly affect the ecosystem from the Santos estuarine. Chemical analyses from fluvial sediments deposited in Mogí river margins have shown anomalies in the concentrations of CaO, P₂O₅, Ba, Co, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn and Zr, regarding to other rivers from the same area, and this fact may be associated with the presence of phosphogypsum piles. In the sense of proving the direct relationship of these anomalies with the phosphogypsum presence, analyses were made using Sr isotope methods whose yielded valuable information upon the mixture of two end-members in the Mogí river: the residue from the fertilizing industries and from the regional rocks which the basin is lying on.

Key words: Sr isotopes; fluvial sediment chemistry; phosphogypsum.

INTRODUÇÃO

A composição isotópica de Sr em solos e sedimentos tem sido utilizada como indicadores de fontes dos materiais analisados (Faure, 1986; Capo *et al.* 1998). As litologias têm assinaturas isotópicas de Sr que dependem exclusivamente das razões Rb/Sr e idade dos seus minerais formadores. Sendo assim, em escala de bacia hidrográfica, os sedimentos deverão apresentar composições isotópicas semelhantes às das rochas fontes inseridas na área delimitada pela bacia (Faure, 1986; Bullen 1996; Hess *et al.* 1986, Banner 2004; Capo *et al.* 1998).

A Bacia Hidrográfica Mogi/Piaçaguera (BHMP) apresenta uma particular anomalia química caracterizada em estudos de Calado (2004) e Oliveira *et al.* (2007) associada à presença de enormes pilhas de resíduos sólidos do beneficiamento de carbonatito (fosfogesso), localizados a montante da bacia, e classificados recentemente como Resíduo Classe II – Não Inertes pela CETESB.

Este trabalho tem por objetivo caracterizar a influência dos depósitos de fosfogesso nos sedimentos fluviais das margens do Rio Mogi, utilizando-se dados isotópicos de Sr e composição química de elementos maiores e traços. Para isto foram estudados os sedimentos do alto estuário santista, especialmente dos rios Cubatão, Perequê, Piaçaguera, Mogi (montante, meio e jusante) e Jurubatuba, este último livre da influência direta dos efluentes do Pólo Industrial de Cubatão.

Sob o ponto de vista geológico, a área de estudo é constituída por dois ambientes distintos: o primeiro representado por rochas ígneas e metamórficas pré-cambrianas de composição granítica e granodiorítica, incluídas no *Complexo Costeiro* (Hasui *et al.* 1981); e o segundo pela planície sedimentar do alto estuário santista constituída de areia, silte e argila, caracterizada por processos fluviais, de erosão, transporte e sedimentação em leques aluviais, canais fluviais anastomosados e leques deltáicos (Suguio, 1978).

Na região da BHMP ocorrem rochas gnáissicas com porções migmatíticas (Sadowski, 1974), sendo que na Serra do Morrão, nordeste da BHMP, Coutinho (1968) descreve granito róseo grosseiro, equigranular (microclínio, oligoclásio, quartzo, biotita) em contato irregular, nitidamente discordante e intrusivo, com gnaisses cinzentos, que são compostos essencialmente por quartzo, plagioclásio e microclínio, e secundariamente, biotita, muscovita e anfibólio; zircão, apatita, opacos, carbonatos e allanita são acessórios comuns (Sadowski, *op.cit.*).

O fosfogesso que é armazenado na BHMP é subproduto da fabricação de ácido fosfórico a partir do minério apatítico proveniente de carbonatito. O carbonatito apresenta como mineralogia principal: calcita e dolomita, e como acessórios: magnetita, olivina, nefelina, piroxênios, biotita, granada, apatita, sulfetos, etc.

AMOSTRAGEM E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

O procedimento de amostragem dos sedimentos fluviais consistiu na execução de trincheiras de 50 cm de profundidade nas margens dos rios Cubatão, Perequê, Piaçaguera, Mogi (montante, meio e jusante) e Jurubatuba, onde foram coletadas amostras em intervalos de cerca de 10 cm de profundidade (**Figura 1**). No laboratório as amostras foram secadas em estufa a 40°C, homogeneizadas e separadas duas alíquotas.

As rochas regionais, a fim de se obter o padrão isotópico natural da área, foram coletadas na antiga Pedreira do Morro Mazagão e afloramentos na Serra do Quilombo e Serra do Morrão, pulverizadas em moinho de bola e separadas duas alíquotas. Cada alíquota de sedimento e de rocha foi encaminhada respectivamente para análises isotópicas de Sr e análises químicas.

As análises químicas foram realizadas pela técnica de fluorescência de raios-X no laboratório químico do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e as análises isotópicas de Sr foram realizadas por espectrometria de massa no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo (CPGeo-USP).

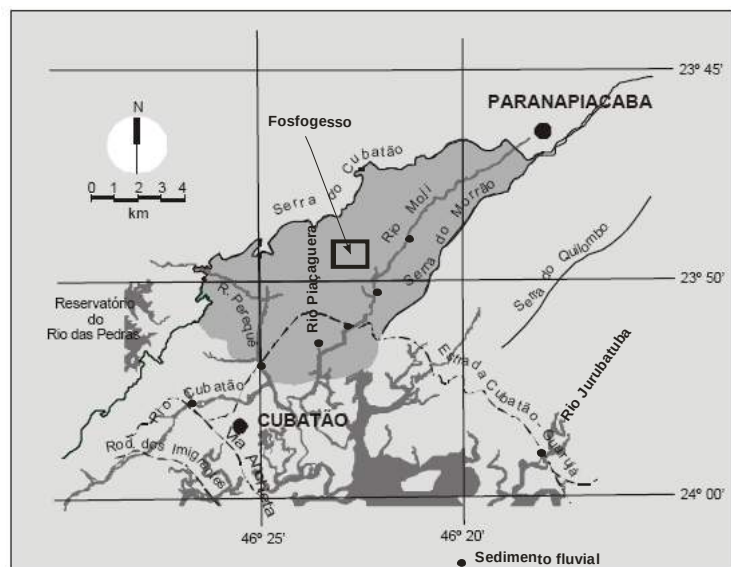


Figura 1 – Mapa de localização dos sedimentos amostrados (modificado de Domingues, 2001)

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Análises químicas

Os resultados analíticos dos elementos maiores e traços das rochas regionais e sedimentos encontram-se apresentados na **Figura 2**.

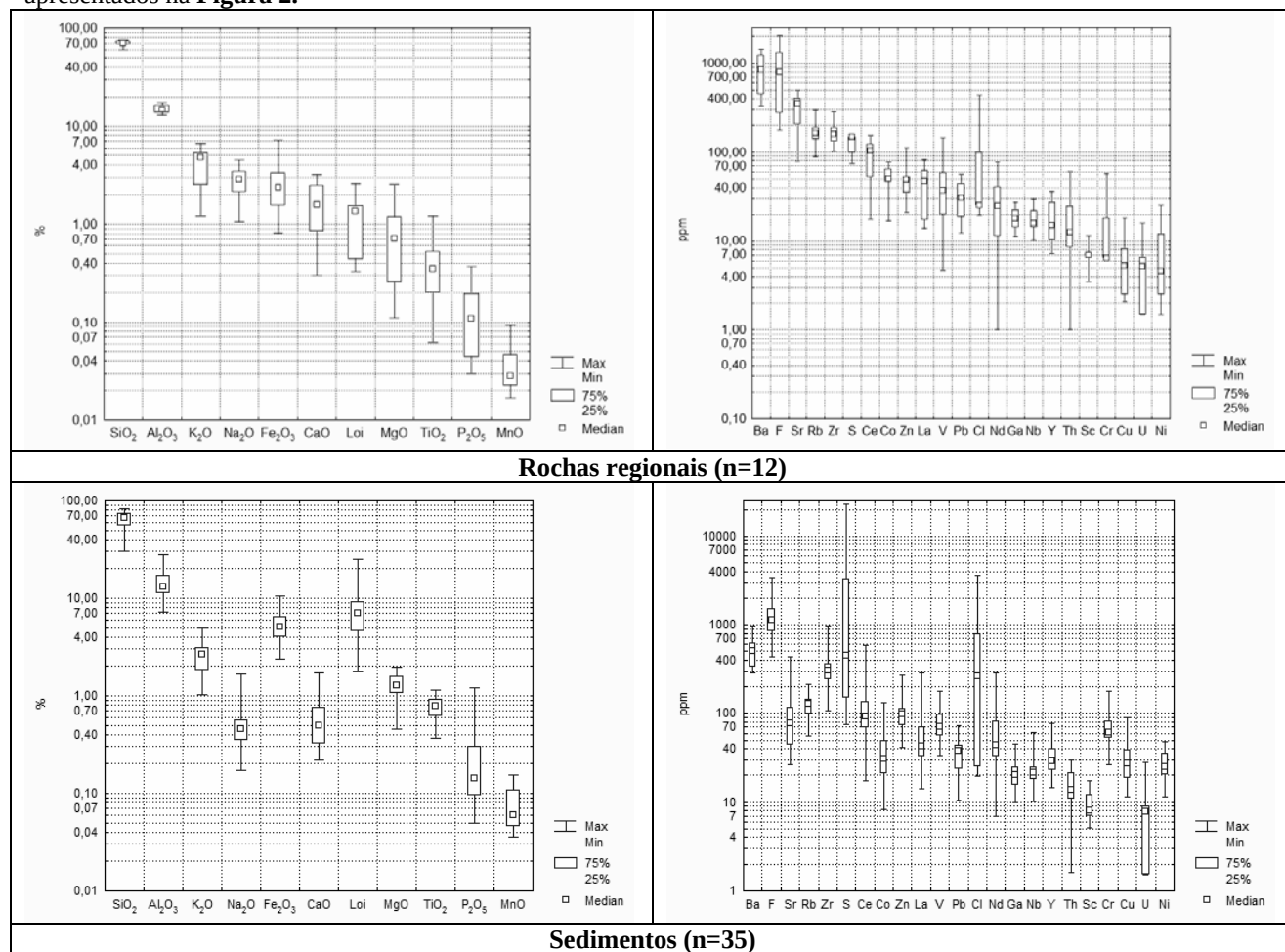


Figura 2 – Valores mínimos (Min), máximos (Max), medianas (Median value) e quartis de 25 e 75% das concentrações de elementos maiores e traços para as rochas regionais e sedimentos fluviais.

As comparações entre as concentrações de elementos maiores nos sedimentos com as rochas da bacia hidrográfica mostraram empobrecimento de CaO, Na₂O e K₂O nos sedimentos, e enriquecimento de Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, LOI, P₂O₅ e MnO. A distribuição espacial das concentrações dos elementos investigados na área de estudo revela que o P₂O₅ apresentou-se enriquecido apenas nos sedimentos dos rios Moji (jusante) e Piaçaguera, onde as concentrações foram até 4,3 vezes maiores do que dos rios Cubatão e Jurubatuba.

Em relação aos elementos menores, os sedimentos apresentaram-se enriquecidos em F, Cl, Zr, Ce, S, Zn, La, Co, Nd, Cr, Y, Nb, Ga, Ni, Cu e U, comparados às rochas regionais. Os elementos CaO, P₂O₅, Ba, Co, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn e Zr apresentaram teores anômalos, somente para os sedimentos a jusante do Rio Mogi; Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, Cl, Cr, Ga, Ni, Pb, U, V, Y e S para os sedimentos do Rio Piaçaguera; e Na₂O e Cl para os sedimentos do Rio Jurubatuba.

Análises Isotópicas

Os resultados isotópicos de Sr foram utilizados para o cálculo de $\delta^{87}\text{Sr}$ proposto por Hess *et al.* (1986) e Capo *et al.* (1998) e estão baseados na **Equação 1**. A composição de referência adotada foi a água do mar, com composição média de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709$ (Faure, 1986).

$$\delta^{87}\text{Sr} = 10^3 \left[\left(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{amostra}} / ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{referência}} \right) - 1 \right] \quad \text{Equação (1)}$$

As composições isotópicas de Sr nos sedimentos diluídos em ácido acético representam uma boa aproximação da composição dos íons adsorvidos nos minerais, refletindo, portanto, uma composição aproximada do líquido intersticial nos sedimentos inconsolidados.

Os sedimentos do Rio Jurubatuba apresentaram valores $\delta^{87}\text{Sr}$ de -0,02 a +0,23, semelhantes às composições da água do mar, que são próximos a zero. Esse fato e somado à anomalia química de Na₂O e Cl nestes sedimentos, além do posicionamento do Rio Jurubatuba frente ao canal marítimo da COSIPA, corroboram a hipótese de influência das águas marinhas nesta drenagem.

Os resultados encontrados para os sedimentos dos rios Cubatão foram de +6 a +11,8, isto é, semelhantes às composições de argilominerais (esmectitas entre +4,3 e +5,3 e caolinitas entre -0,3 e 5,7) e rochas das rochas regionais (entre +10 e +63 em rochas submetidas à dissolução total).

Os sedimentos do Rio Mogi foram analisados a montante, na altura e a jusante da fábrica de fertilizantes, de forma a analisar o comportamento dos isótopos de Sr no ambiente impactado pelo fosfogesso. O perfil de sedimento do rio Mogi a jusante apresentou valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ em ácido acético negativos (-4,7 a -1,9), muito distintos quando comparados a montante e na altura da fábrica, que foram semelhantes aos das rochas, com valores de +11 a +36.

Os resultados negativos para o Rio Mogi a jusante se aproximam dos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ para o minério e resíduo das indústrias de fertilizantes, que foram de -5,1 a -5,7.

A **Figura 3** ilustra as variações de $\delta^{87}\text{Sr}$ em profundidade para os perfis de sedimento analisados.

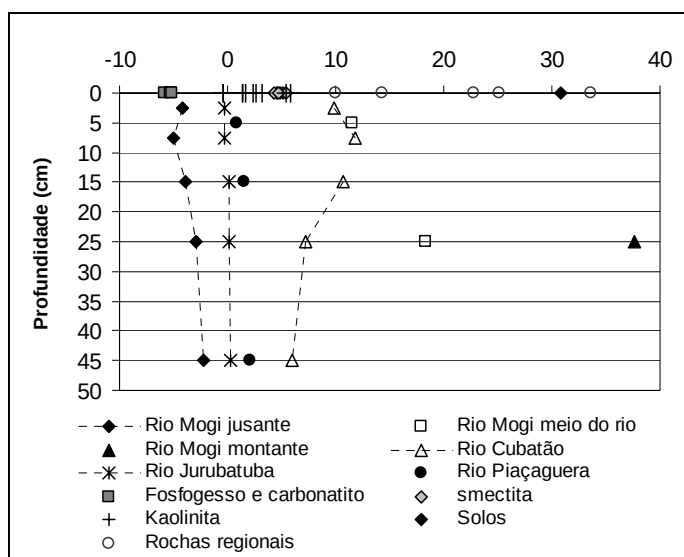


Figura 3 - Valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ nos perfis de sedimentos comparados com rochas regionais, argilominerais e resíduo das indústrias de fertilizantes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As composições químicas do perfil de sedimento do Rio Mogi e Piaçaguera, quando comparados aos demais sedimentos e rochas regionais, são sugestivas do impacto gerado pelo fosfogesso depositado em área da bacia hidrográfica. As concentrações de Ba, Ce, Nd, Th e Zr corroboram os resultados de Oliveira et al. (2007) para o rio Mogi, comprovando a anomalia química nesta drenagem.

Os resultados do cálculo de $\delta^{87}\text{Sr}$ foram eficientes no estudo de proveniência dos sedimentos em escala de bacia hidrográfica. As composições isotópicas de Sr nos sedimentos do rio Jurubatuba, extraídos com ácido acético, o que representa a composição isotópica do líquido intersticial, são semelhantes às da água do mar, confirmando a influência marinha apontada pelas anomalias de Cl e Na_2O nesses sedimentos. De fato, é ponto passível de comprovação visual que este rio é influenciado pela oscilação das marés e pela vegetação de mangue.

Os resultados das análises do perfil de sedimento do rio Mogi a jusante da indústria de fabricação de ácido fosfórico apresentaram anomalia dos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$, e significativa diferença nas concentrações de CaO, P_2O_5 , Ba, Co, F, La, Nb, Nd, Sr, Zn e Zr em relação aos demais sedimentos e rochas da região, indicando a influência do fosfogesso a montante. Os resultados dos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ foram sugestivos da mistura de dois *end-members*: o resíduo das indústrias de fertilizantes e as rochas regionais que compõem a bacia hidrográfica, mostrando que os isótopos de Sr podem ser utilizados como traçadores de plumas de contaminação antrópica e, como são mais sensíveis à modificação de composição química nos sedimentos, podem ser utilizados no monitoramento de zonas industriais, tendo em vista que detectam precocemente os processos de contaminação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Banner J. L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65: 141–194.
- Bullen T., Krabbenhof D.P., Kendall C., 1996. Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:1807-1821.
- Capo R.C., Stewart B.W., Chadwick O.A. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82: 197-225.
- Calado B.O., 2005. Análises químicas de metais pesados e razões isotópicas Sr e Pb em sedimentos do município de Cubatão – SP. Monografia de Trabalho de Formatura--Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 59p.
- Coutinho J.M.V, 1968. Petrologia do Pré-Cambriano em São Paulo e arredores. Dissertação de Mestrado do Instituto de Geociências – USP. 174p.
- Domingues E.N, 2001. Caracterização das Feições Erosivas e Relações com o Meio Hidrobiológico em Áreas Impactadas da Serra do Mar, na Região de Cubatão. São Paulo, UNESP. Geociências, v.20, n.1, p. 61-71.
- Faure G., 1986. Principles of isotope geology. 2nd ed. New York : Wiley. 589 p.
- Hess J., Bender M.L., Schilling J., 1986. Evolution of the ratio of Strontium-87 to Strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, 231: 979-984.
- Hasui Y., Almeida F.F.M., Ponçano W.L., Dantas A.S.L., Carneiro C.D.R., Melo M.S., Bistrichi C.A. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Nota Explicativa. São Paulo, IPT, v.1 (escala 1:500.000).
- Oliveira, S. M. B.de, Silva, P. S. C., Mazzilli, B. P., Favaro, D.I.T., Saueia, C.H. 2007. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. *Applied Geochemistry*, 22:837-850.
- Sadowski, G. R. 1974. Tectônica da Serra de Cubatão, SP. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- Suguio K., 1978. Folha Santos. Material cartográfico. Escala 1:100.000. Disponível na biblioteca do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

ANÁLISE DISCRIMINANTE: UMA NOVA FERRAMENTA PARA CLASSIFICAÇÃO DE FAMÍLIAS DE ÓLEOS

Serra¹ A. C. S., Bandeira de Mello² C. S.

¹ COPPE/UFRJ, Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE), 21941-909, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, caixa postal: 68552, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. anaserra.coppetec@petrobras.com.br

²PETROBRAS/CENPES/PDEXP/GEOQ, Rua: Horácio Macedo n. 950, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-915. carlosbandeira@petrobras.com.br

Abstract

The depositional paleoenvironment characterization of oils is very significant for the petroleum system study in sedimentary basins. To develop this study is necessary to integrate several geochemical data, spending a considerable time. Recently several studies have been published using classification techniques as tools to aid the geochemists in this characterization process. The objectives of this study are to evaluate the performance of Linear Discriminant Analysis in the classification of petroleum samples from sedimentary basins and compare these results with previous studies using another classification technique known as decision tree. The parameters used in the classification models were the results of the bulk, gas chromatography (GC), liquid chromatography (HPLC), stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) and GC-MS (gas chromatography- mass spectrometry), excluding the variables most affected by thermal evolution and biodegradation processes. Classification results using 635 oil samples have shown that the accuracy of discriminant analysis was slightly higher (99.33%) than using decision tree (99%). Subsequent classification studies using the classification model to determine the origin of 83 new oil samples have shown that the accuracy of the discriminant analysis was 96.3%, against 93.4% of decision tree which was not able to classify marine siliciclastic oils.

Keywords: classification, discriminant analysis, petroleum

Introdução

A caracterização dos paleoambientes deposicionais de petróleos é de extrema importância para o estudo dos sistemas petrolíferos em bacias sedimentares. Uma vez que o processo de caracterização envolve a integração de vários dados geoquímicos, normalmente demanda um tempo considerável por parte dos geoquímicos especialistas. Para suprir esta necessidade, nos últimos anos têm surgido estudos empregando várias técnicas de classificação como uma ferramenta auxiliar no processo de caracterização dos petróleos (Serra et. al., 2006, Peters & Ramos, 2006).

Estudos prévios empregando dados de fragmentogramas de massas de biomarcadores e isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e utilizando técnicas de inteligência artificial (ex: árvore de decisão), mostraram ser possível classificar amostras em bacias sedimentares com percentagem de acerto acima de 95%. (Serra, et. al., 2006). Na bacia analisada, com base em estudos geológicos e geoquímicos são reconhecidos 3 tipos principais de óleos bem definidos: marinho evaporíticos, lacustres e os óleos mistos que representam uma mistura dos óleos lacustres e marinho-evaporíticos em diferentes proporções (Bertani et. al., 1990, e Santos Neto et. al., 1990). Neste trabalho pretende-se avaliar a performance da técnica de classificação denominada Análise Discriminante Linear e comparar com os resultados de classificação previamente obtidos através da árvore de decisão.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a performance da Análise Discriminante Linear na classificação dos óleos de uma bacia sedimentar, assim como comparar com os resultados previamente obtidos com árvore de decisão.

Metodologia

Foram selecionadas cerca de 635 amostras de petróleos com diferentes origens, graus de evolução térmica e biodegradação da porção *onshore* da bacia analisada. A base de dados dos óleos analisados apresentou 5 tipos distintos: marinho evaporítico, marinho siliciclástico, lacustre de água doce, lacustre siliciclástico e misto lacustre com marinho hipersalino. Os parâmetros usados como variáveis de entrada no modelo de classificação foram os resultados das análises *bulk*, de cromatografia líquida (CL), cromatografia gasosa (CG), isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foram excluídas da base de dados as variáveis mais afetadas pelos processos evolução térmica e biodegradação (Peters et. al., 2005). As análises de classificação utilizando a Análise Discriminante Linear foram realizadas no software *Statistica* versão 7.0.

A Análise Discriminante Linear é uma técnica estatística cujo objetivo é determinar qual variável(eis) discrimina(m) grupos com diferentes características e utilizá-las para criar funções discriminantes que serão utilizadas para alocar novos objetos ou observações no grupo mais adequado (Jonhson e Wichern, 1998). A análise Discriminante Linear, assim como a árvore de decisão é uma técnica de classificação supervisionada, o que significa que depende da construção de um modelo de classificação para explicar a distinção entre as amostras com diferentes classificações (conjunto de treinamento). Para avaliar a eficiência do modelo gerado na previsão da classificação são utilizadas amostras não-classificadas (conjunto de teste).

Resultados e Discussão

As percentagens de acerto na classificação do modelo gerado com 635 amostras utilizando a análise discriminante foram de 99,33%. O percentual de acerto obtido anteriormente utilizando a árvore de decisão foi de 99%, ou seja, apenas 0,3 % menor do que utilizando a análise do discriminante linear. Comparando-se as variáveis utilizadas em ambos os modelos para a separação dos diferentes tipos de óleos, observou-se que praticamente todas aquelas usadas na árvore de decisão, também foram utilizadas na análise discriminante excetuando pela variável composição isotópica de carbono total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{total}}$). Nas figuras 1 e 2 podem ser observados, gráficos bidimensionais dos *scores* discriminantes das amostras onde os eixos representam as variáveis das funções discriminantes com maior poder de discriminação entre os grupos.

Aplicando-se o modelo gerado na classificação de 83 amostras desconhecidas, observou-se que a % de acerto total utilizando a análise discriminante foi de 96,3% e utilizando-se a árvore de decisão foi de 93,9%. Na figura 3, estão mostradas as % de acerto na classificação para os óleos da bacia analisada utilizando a análise discriminante e a árvore de decisão. Do gráfico observa-se que apesar das % de acerto serem semelhantes usando ambas as técnicas para todos os tipos, o modelo de árvore de decisão não foi capaz de classificar as amostras do tipo marinho siliciclástico.

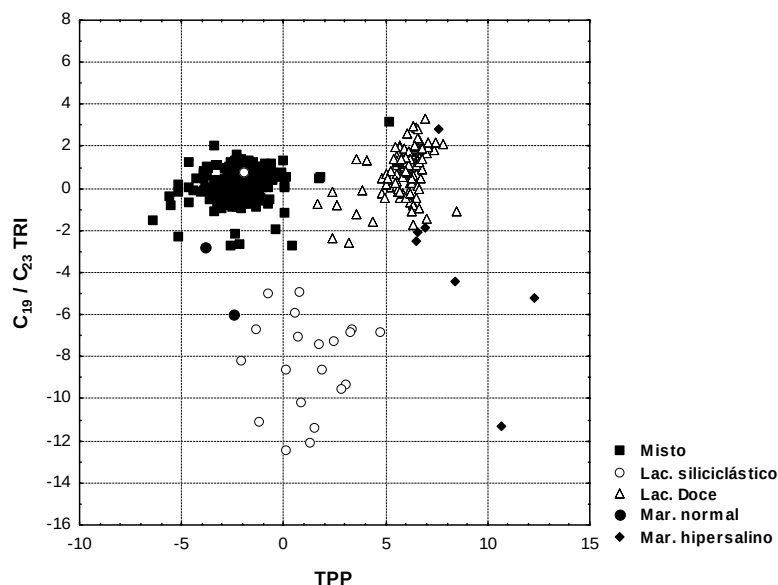


Figura 1 – Scores discriminantes das amostras em função das variáveis com maior poder discriminatório. As variáveis (TPP) e (C_{19}/C_{23} TRI) representam a razão entre os C_{30} tetracíclicos poliprenóides (21R+21S) sobre os C_{27} diasteranos (20R+20S) e a razão entre os terpanos tricíclicos C_{19} and C_{23} respectivamente.

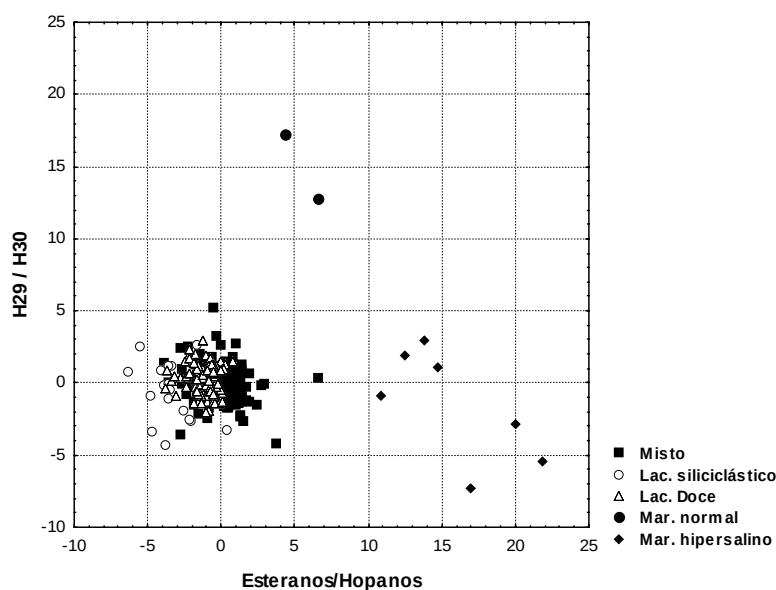


Figura 2 – Scores discriminantes das amostras em função das variáveis com maior poder discriminatório. As variáveis H_{29}/H_{30} e Esteranos/Hopanos representam a razão entre o hopanos 17α (H) - C_{29} demetilado no anel A/B (H_{29}) e o 17α (H), 21β (H)- C_{30} hopano (H_{30}) e razão entre o total de hopanos e o total de esteranos em ppm respectivamente.

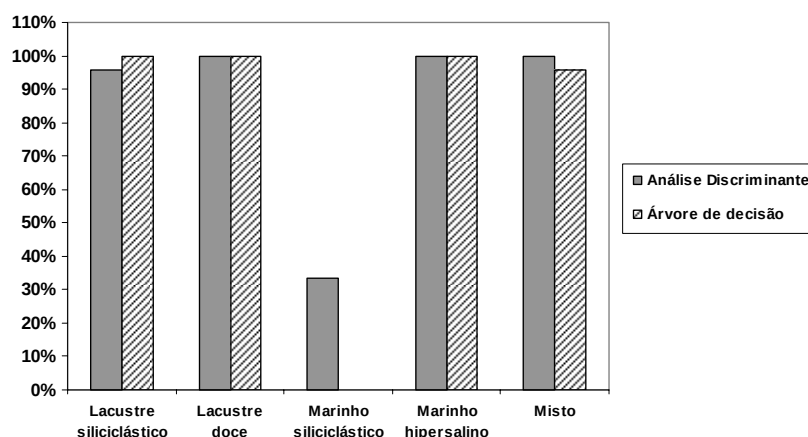


Figura 3 - Comparativo das % de acerto na classificação de 83 amostras de óleo aplicando-se árvore de decisão e análise discriminante linear.

Conclusões

É possível utilizar a análise discriminante classificar amostras de petróleos com diferentes origens.

As percentagens de acerto na classificação utilizando a análise discriminante se mostraram ligeiramente superiores às obtidas utilizando árvore de decisão.

Um teste de classificação utilizando 83 amostras com origem desconhecida, aplicando o modelo gerado na análise discriminante mostrou uma % de acerto superior à da árvore de decisão.

Referências Bibliográficas

Bertani R.T., Costa I.G., Matos R.M.D. 1990, Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: G. P. Raja Gabaglia & E. J. Milani (eds.) *Origem e evolução de Bacias sedimentares*, Petrobras, pp.: 291–310.

Jonhson R.A.; Wichern D.W.(Eds) 1998. *Applied multivariate statistical analysis*. 4. ed., Prentice-Hall inc, New Jersey.

Peters K.E., Moldowan J.M., Clifford C.W. (Eds) 2005. *The Biomarker Guide Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2 ed., Cambridge University Press.

Peters K.E., Ramos L.S. 2006, Chemometrics: Powerful tools to identify and characterize petroleum systems. In: 10th Alago Congress on Organic Geochemistry, *Extended abstracts*, Salvador (BA), p. 66.

Serra A.C.S., Bandeira de Mello C.S., Rangel M.D. 2006. Aplicação de inteligência artificial na caracterização de óleos. Relatório Interno da Petrobras, 229 páginas.

Serra A.C.S., Rangel M.D. Bandeira de Mello C.S., Bedregal R.P., Evsukoff A.G., Espíndola R.P. 2006, Application of artificial intelligence techniques for oil origin classification. In: 10th Alago Congress on Organic Geochemistry, *Extended abstracts*, Salvador (BA), p. 298.

Santos Neto E.V., Mello M.R., Rodrigues R. 1990. Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia Potiguar. In: Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, Natal (RN), v. 1, p. 974.

**ARRANJO PRODUTIVO LOCAL EM PEGMATITOS NA REGIÃO DO SERIDÓ (RN):
CAMPAÑA DE ESCLARECIMENTO SOBRE A RADIOATIVIDADE E O RISCO DE MALIGNIDADES**

Thomas Ferreira da Costa Campos¹, Valéria Fonseca da Silva Pastura², Reinaldo Antônio Petta¹, Michael Meyer³; Anderson Guimarães Guedes¹

¹Departamento de Geologia da UFRN – Laboratório de Radioatividade Natural (LARANA),
thomascampos@geologia.ufrn.br; ²Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN);

³Geology Institute (RWTH) Aachen, Germany

ABSTRACT

The State of Rio Grande do Norte and Paraíba are known by their vast granite/pegmatite and sedimentary areas. These rocks show minerals with different Uranium, Thorium and Potassium contents. Whose isotope radioactive contributes to the elevation of the level of regional radioactivity and radon production in the soils and water. Some Seridó (RN-Brazil) municipal districts have been presenting in the last years elevated taxes of birth with genetic defects and mortality for different cancer types, namely the cities that are in the Pegmatite Borborema Province, when compared with the indexes of other areas. These malignities can be associated to the natural radioactive contamination through "NORMs" and "TNORMs" due to the rudimentary mining activities that occur in great number in this area. In way to guide the government institutions and the population in the general, about the risk of contamination and irradiation coming from the pegmatite minerals, was establish an explanation campaign on those risks and their influences on the malignity. This campaign was accomplished on April 2007 through the research project entitled "DESENVOLVIMENTO EM REDE DO ARRANJO PRODUTIVO EM PEGMATITOS RN/PB" – CT – MINERAL / FINEP" / UFRN / UFCG / UFPE / CNEN

Key Words: *Public Health, Radioactivity, Pegmatite*

INTRODUÇÃO

A palavra radiação é um termo genérico que inclui desde as ondas de rádio e luz até as radiações gama. Por conseguinte, utilizaremos o termo radiações ionizantes para as radiações que ao atravessarem a matéria podem modificá-la (pois pode ou não ocorrer), tornando-a eletricamente carregada, isto é, ionizada. Nos tecidos vivos, os íons produzidos pela radiação podem afetar os processos biológicos normais. Neste contexto, a humanidade encontra-se exposta naturalmente às radiações ionizantes, correlacionadas com um enorme número de fontes emissoras, seja ela artificial provocada pelo funcionamento das centrais e testes nucleares (0,3%), como pelos tratamentos médicos (18%). O que nos resta cerca de 82% da dose média anual passível de ser atribuída a radiação natural da Terra (e.g.: as radiações cósmicas provenientes do espaço sideral; e as radiações α , β , γ e X provenientes da desintegração radioativa de alguns elementos químicos contidos nas rochas, água, solos e materiais de construção).

Os radionuclídeos primordiais responsáveis pela radiação terrestre são o Urânio (U), Tório (Th), e o Potássio (K) e seus Descendentes. Entre os descendentes destas séries radiativas destacamos o Radônio 222 e seus produtos decaimento radioativo (Polônio 218, Bismuto 214, Polônio 214 e Chumbo 214), os quais por si só são responsáveis por mais de 50% da radiação natural média anual. Em virtude de que são os descendentes radiativos do decaimento do ²²²Rn que irradiarão os tecidos pulmonares caso o Radônio seja inalado. Devemos salientar ainda que o Radônio é, e sempre foi, um componente natural do ar que o homem respira. Apesar de que em termos de isótopos este gás não ser considerado de existência natural, visto que é produzido pelo decaimento do Rádio, um outro elemento radioativo que provem da desintegração do Urânio, e que se encontra em quantidades muito pequenas, seja nos solos, como também nos materiais de construção, nas plantas, nos animais e obviamente também no corpo humano.

O ²²²Rn é transportável pela água, e pode contribuir para as exposições a que o público em geral, fica sujeito, exposições por ingestão que se traduziria na exposição do sistema digestivo e dos pulmões, considerando que o ²²²Rn se irá libertando da água, quando inalado também irá irradiar o pulmão, a par de outros mecanismos. É muito importante salientar que o Radônio é solúvel nos fluidos do corpo humano e nas gorduras, apresentando assim um perigo potencial para o corpo inteiro. Consequentemente, a presença de Radônio na água, contribui duplamente para a exposição de indivíduos, por ingestão direta da água que se consome, e pela exposição devida à inalação quando o Radônio emana, isto é, quando ele se liberta da água.

Em termos de saúde humana podemos afirmar que os radionuclídeos naturais quando inalados e ou ingeridos são distribuídos entre os órgãos de acordo com o metabolismo do elemento envolvido e com a sensibilidade diferenciada que os órgãos possuem em relação aos diferentes tipos de radiação. Para além da toxicidade química, é assente que o Urânio oferece os seus riscos, como material radioativo, tanto o de origem natural como o artificial.

Todavia quer um, quer outro tipo de risco está fortemente dependente de vários fatores, alguns dos quais relacionáveis com o próprio metabolismo, por exemplo, os compostos "solúveis" ou "transportáveis" de Urânio ao depositarem-se nos pulmões, passam rapidamente para a corrente sanguínea, não obstante dados relativos à excreção de pessoas e de animais evidenciarem que uma proporção elevada da fração que vai para a corrente sanguínea seja excretada rapidamente pela urina. O que não impede, contudo, que quantidades significativas fiquem no organismo e

que sejam depositadas nos rins, e até mesmo nos ossos, aonde se vem a dar um reforço à acumulação de radiação no organismo. Não podemos também deixar de referir que relativamente aos compostos “insolúveis” ou “não transportáveis”, onde o problema ganha outra relevância, sendo mais crítico o caso da irradiação do pulmão a que se fica sujeito. Portanto o tipo de ação do Urânio (radiológicas ou por toxicidade química) dependerá sobretudo da composição isotópica do urânio e do modo de como se processará a sua entrada no corpo humano, isto é, para compostos inalados “insolúveis” ou “não transportáveis” de Urânio natural, e até mesmo do enriquecido, o perigo maior é o adveniente da irradiação a que o pulmão fica sujeito, e para “compostos solúveis” ou “transportáveis” inalados, ou compostos de Urânio absorvidos pelo “tractus gastro-intestinal”, e acima de certo grau de incorporação, o maior perigo é sem dúvida o da chamada toxicidade química, afetando os rins e posterior fixação e irradiação nos ossos.

Consequentemente, para doses baixas e médias, resultantes da deposição interna de Rádio no corpo humano, o dano biológico mais severo é o determinado pelo aparecimento de câncer, que aparece afetando tanto o tecido do esqueleto como dos pulmões. Atribui-se ao Rádio 226, a indução de dois tipos específicos de malignidades:- Sarcomas ósseos e carcinomas da cabeça. Atribuem-se os carcinomas da cabeça ao decaimento do ^{226}Ra para o Radônio 222 no interior do corpo humano. A acumulação do gás Radônio, nas cavidades da cabeça, segundo a literatura, funciona como sendo o maior indutor destes carcinomas. Recordar-se que os efeitos da radiação encontram-se dependente da dose e do tipo de radiação que o ser humano recebe. Estes efeitos podem ser mais ou menos danoso a saúde e são acumulativos.

A prospecção e exploração mineira levam os trabalhadores envolvidos nestas atividades, bem como a população que vive nos arredores onde ocorrem estas atividades extrativas a entrarem em contato com materiais radioativos de ocorrência natural (NORM, sigla em inglês) no subsolo, nomeadamente o gás Radônio, visto que estas atividades mineiras movem os “NORMs” dos locais inacessíveis para locais mais perto da população.

As tecnologias empregadas nestas atividades, por outro lado, modificam estes elementos, cujo contato ou proximidade pode trazer riscos potenciais de contaminação para o ambiente e os seres humanos. Em termos ambientais, este fato leva a geração de materiais radioativos de ocorrência natural modificados tecnologicamente (TNORM, sigla em inglês), cujo contato ou proximidade pode aumentar substancialmente os riscos potenciais de contaminação e irradiação para o ambiente e o público.

Devido ao fato de estarem sendo executados nesta região os projetos “DESENVOLVIMENTO EM REDE DO ARRANJO PRODUTIVO EM PEGMATITOS RN/PB” –CT – MINERAL / FINEP, - SUB-PROJETO AMBIENTAL e pelo projeto “FORMALIZAÇÃO DE ATIVIDADES MINERAIS NA REGIÃO DO SERIDÓ (MCT/FINEP/MME) uma enorme quantidade de dados geológicos, informações de minerais radioativos, núcleos populacionais, cursos e reservatórios de água, além de mapas e de arquivos digitais de imagens de satélites, tornou-se necessária à organização de uma Campanha de Esclarecimento aos garimpeiros e a população no geral sobre “A Radiação Natural e os Riscos de Malignidades”.

A PROBLEMÁTICA DA ATIVIDADE GARIMPEIRA NO SERIDÓ

No caso da região pegmatítica do Seridó (Fig.1 e 2), o risco da irradiação externa e sua propagação na região, às vezes não parecem ser excessivamente sérios devido ao fato de não haver concentrações populacionais muito próximas aos corpos radioatividade, e como a radiação recebida diminui com o quadrado da distância, a irradiação só ocorre quando os garimpeiros abrem frente de trabalho nestes corpos mais contaminados. A preocupação se dá quando os mineradores, buscando extrair outros minerais e pedras preciosas destes pegmatitos, executam procedimentos evidentemente imprudentes, como trabalhar em galerias com pouca ventilação, o que aumenta fortemente o teor de radônio no ar, bem como concentrar e armazenar amostras radioativas em locais próximos a cursos de água, ou até mesmo levar as amostras para casa, o que a converterá em uma “anomalia radioativa”.

Na região seridoense, a irradiação e contaminação interna é uma das mais preocupantes devido a não haver por parte dos mineradores nenhum conhecimento mais profundo dos perigos e nem equipamentos de proteção, e assim manipulam minerais radioativos sem depois lavar as mãos quando estão comendo e mesmo fumando, podendo ocorrer acidentes provocados por ingestão (já registrado), que a depender da toxicidade, solubilidade do mineral e o seu grau de alteração, os seus efeitos podem ser bastante agressivos. Nas minas que já desenvolvem trabalhos em sub-superfície, a emissão do gás Radônio pode ser o maior risco proveniente dos minerais radioativos. Como a sua ocorrência na natureza é controlada por variáveis físicas, tais como a pressão, temperatura, emissividade de Radônio das rochas, assim como pelo tempo e pela geoquímica dos seus progenitores, o ambiente fechado e de pouca ventilação das galerias pode concentrá-lo. Por outro lado, a contaminação da água pelo radônio está controlada pela concentração química do elemento Rádio (Ra) nos solos que cobrem estas rochas por onde a água percola, e ainda pela emissividade deste gás radiativo em fraturas que estejam subjacentes a lagoas, açudes e outras fontes de água.

Estudos geoquímicos e hidroquímicos ambientais preliminares [e.g.: Os corpos pegmatíticos da região do Seridó apresentam radiação gama: 150- 30.000 cps; e teor de urânio (U_3O_8) e tório (ThO_2) nas Columbo-Tantalitas (e/ou policrísio?) que variam entre 0,3% - 3,0% e 0,1% - 0,5% respectivamente. Enquanto, as crostas amareladas existentes nesses minerais apresentam teores de urânio variando entre 20% a 60%] sugerem que as águas subterrâneas ácidas e oxidantes atacam e dissolvem os minerais pegmatíticos radioativos, gerando soluções mineralizadoras ricas em íons [UO_2^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^{-1} e PO_4^{-3}]. Caso estas soluções se mantenham ácidas, elas irão contaminar os aquíferos, salvo se encontrarem uma barreira geoquímica (alcalina e redutora) que forçarão a precipitação da autunita e outros minerais secundários de urânio, como ocorre em alguns corpos pegmatitos da região de Parelhas.

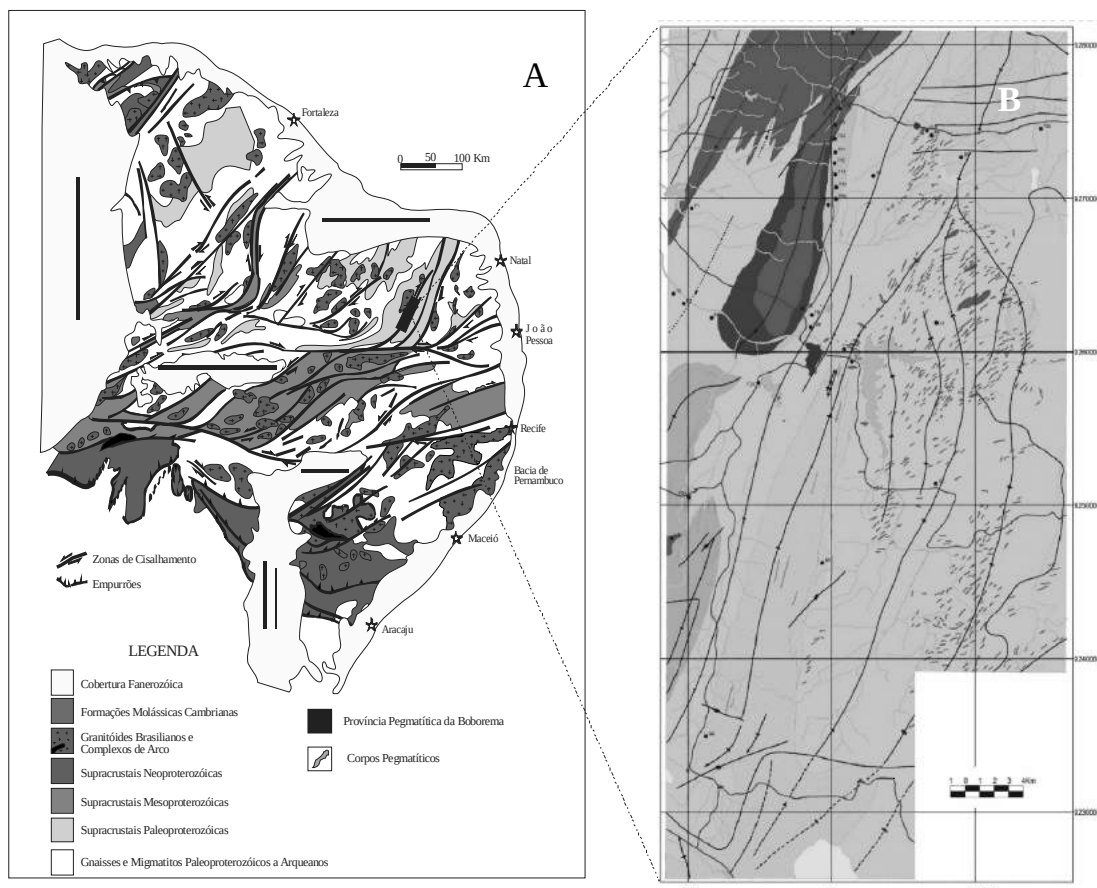


Fig.1 – Mapa de localização e Geológico Simplificado da Província Pegmatítica da Borborema (A) e da Região de Equador-Parelhas (B). Chama-se atenção para o exame de dique pegmatíticos existente na região.

OBJETIVOS

Utilizar-se de uma campanha de esclarecimento como uma ferramenta de educação ambiental. Visto que a utilização da educação ambiental, como instrumento para consolidar as ações necessárias à obtenção dos objetivos, tende a formar uma rede de disseminação, cujo foco é levar a um melhor gerenciamento das atividades garimpeiras, que possam implicar em risco à saúde dos garimpeiros, seus familiares e a população no geral.

- Desenvolver ações de promoção à prevenção dos riscos de contaminação pessoal através da distribuição de material didático e da realização de palestras,
- Avaliar as ações dos garimpeiros nas áreas de abrangência, em especial daquelas que apresentam maiores fatores de risco, para formular itens de segurança diversos,
- Detectar o local de estocagem dos minérios e definir uma solução de armazenamento,
- Definir qual será a melhor estrutura para implantação de um sistema de controle dos minérios com altos teores e, se necessário, a implantação de um sistema de controle radiológico dos garimpeiros.

METODOLOGIA

A metodologia consistiu na criação de uma rede de disseminação em Educação Ambiental onde fazem parte, cooperativas, sindicatos, escolas, Organizações não governamentais (ONG) e outras entidades representativas das regiões garimpeiras com o objetivo de fomentar ações de segurança radiológica, garantindo a saúde do trabalhador e de seus familiares.

É importante a formação da rede, pois os garimpeiros não são trabalhadores fixos (mudam constantemente de garimpo), além do fato da atividade ser sazonal, dependendo do clima e de fatores econômicos, desta forma, garantimos a continuidade do trabalho através dos multiplicadores que serão formados.

A atuação da campanha consistiu na:

- Distribuição da cartilha (Fig.2A), “Cuidados no garimpo com os minérios radioativos: urânio e tório”, nos locais de garimpo, sendo feita leitura com os garimpeiros e familiares presentes para sanar as dúvidas;
- Distribuição do cartaz (Fig.2B) “Cuidados no garimpo com os minérios radioativos: urânio e tório”, em pousadas, bares e outros locais de freqüência dos garimpeiros, contendo informações sobre os cuidados básicos que devem ser tomados durante a exploração,

- Apresentação de palestras e seminários sobre radioatividade natural e quais os métodos de prevenção quanto à contaminação, em escolas e entidades afins.

Nos garimpos, a utilização da cartilha e do cartaz visou principalmente, atuar na capacidade de memorização visual, uma vez que os garimpeiros, em sua maioria, não possuem um grau adequado de instrução.

Nas escolas, a leitura da cartilha terá o objetivo de utilizar as crianças como agente multiplicador junto às famílias, na orientação dos pais e também porque estarão adquirindo novos conhecimentos caso se tornem garimpeiros.

Futuramente, pretende-se editar um vídeo com noções básicas de radioatividade e radioproteção, cujo foco serão os professores, visando tirar dúvidas quanto aos conceitos apresentados na cartilha.

(A)



(B)



Fig.2: Cartilha (A) e Cartaz (B) desenvolvidos pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e aplicada durante as reuniões na região do Seridó.

METAS FUTURAS

- Levantar todos os recursos potenciais dos municípios para auxiliar na disseminação da campanha,
- Implantar a campanha de esclarecimento em todos os municípios garimpeiros da região que apresentem riscos de contaminação,
- Através da identificação dos indicadores, desenvolver procedimentos preventivos “radiológicos” que deverão ser aplicados pelas cooperativas,
- Monitorar e avaliar os dados coletados e utilizá-los para tomar decisões programáticas,
- Estabelecer prazos mensuráveis no planejamento da parceria.

AGRADECIMENTOS

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela parceria, em especial a Dra. Valéria Fonseca da Silva Pastura que com muito esforço pessoal, esteve conosco durante esta campanha, ministrando em conjunto com o professor Thomas F. da C. Campos (UFRN) várias palestras em todos os principais municípios garimpeiros da região do Seridó.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- TANNER AB (1994) *Measurements and Determination of Radon Source Potential - a Literature Review*. NISTIR 5399, Gaithersburg, 190pp
- VIANA, MECM; TAUATA, L; OLIVEIRA, L; OLIVEIRA, AE; OLIVEIRA, JP; CLAIN AF & FERREIRA, ACM (1998) Evaluation of Brazilian intercomparison program data from 1991 to 1995 of radionuclides assay in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes* 49: 1463-1466.
- IRCP-61 1991: *Annual Limits of Intake of Radionuclides by Worker Based on the 1990 Recommendations*, 1st edition, International Commission on Radiological Protection, Vienna
- FPTRPC 2000. *Draft Guidelines for the Management of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM)*. Federal Provincial Territorial Radiation Protection Committee, January, 2000.

Avaliação da Concentração dos Elementos As, Ba, Co, Cr, Sb, Se e Zn em Solos dos Parques Tenente Siqueira Campos (Trianon) e Raposo Tavares, São Paulo

Ana Maria G. Figueiredo¹, Joel B. Sígolo², Sonia P. Camargo¹, Jacinta Enzweiler³, Felipe C. Gumiero¹, Arthur Pavese¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária
05508-000 São Paulo, SP
anamaria@ipen.br

²Instituto de Geociências - USP
Rua do Lago 562
05508-080 São Paulo, SP
jbsigolo@usp.br

³Instituto de Geociências – UNICAMP
Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito de Barão Geraldo, C.P. 6152
13083-970 Campinas, SP
jacinta@ige.unicamp.br

Abstract

In the last few years urban soils received increasing attention by scientists, leading to studies focused on their description and investigation all over the world, due to the increasing metal pollution derived from incinerators, industrial waste, atmospheric deposition of dust and aerosols, and other activities. In urban areas where public gardens and parks are exposed to significant pollution levels, dust from the ground may have toxic effects as a consequence of inhalation or ingestion by humans. Metal contamination in São Paulo public parks is an important environmental question and there is little information on this subject. In the present paper the concentrations of the elements As, Ba, Co, Cr, Pb, Sb, Se and Zn were determined in surface soil samples (0-5cm and 0-20cm) from Tenente Siqueira Campos (Trianon) and Raposo Tavares parks of São Paulo. The concentration levels obtained for the analyzed elements were higher than the values considered as quality reference values for soils in São Paulo, according to the Environmental Protection Agency of the State of São Paulo (CETESB). For As, Ba and Sb, in some samples the concentrations were even higher than the Prevention values reported by CETESB. These results suggest an anthropogenic source and indicate a potential damage to soil quality.

Introdução

O estudo de contaminação de solos em centros urbanos tem sido ultimamente alvo de estudo pela comunidade científica mundial. Tais casos de poluição foram evidenciados em diversas partes do mundo como, por exemplo, na Itália, por Manta *et al.* (2002) e Imperato *et al.* (2002), na Espanha, por De Miguel *et al.* (1998), indicando na maioria dos casos a presença de elementos como Pb, Zn e Cu em concentrações elevadas em solos urbanos. No Brasil, estudos de Morcelli *et al.* (2005) apontaram a presença de contaminação de solos ao longo da rodovia dos Bandeirantes no Estado de São Paulo por EGPs (Elementos do Grupo da Platina) e outros elementos relacionados ao tráfego, como por exemplo, Cu e Zn.

A saúde dos seres humanos que vivem nas cidades depende fortemente das condições em que se encontram os solos urbanos. A compactação, contaminação por deposição atmosférica, perda de matéria orgânica, alterações na estrutura e infecção por microorganismos patogênicos são apenas alguns dos muitos processos que afetam e modificam as funções ecológicas dos solos em áreas urbanas (Imperato *et al.*, 2002). Em áreas onde jardins públicos e parques estão expostos a significativos níveis de poluição, a poeira do solo pode ter efeitos tóxicos, como consequência da inalação ou ingestão pelos seres humanos.

A influência da qualidade do solo na saúde de seres humanos tem sido pouco estudada e mesmo subestimada até o momento. Por meio de sua ingestão (tanto deliberada como involuntária), inalação e absorção dérmica, os componentes minerais, químicos e biológicos dos solos podem tanto ser benéficos como prejudiciais à saúde humana (Abrahams, 2002). Os solos também podem afetar indiretamente a saúde da população influenciando as propriedades da atmosfera, hidrosfera e biosfera. Como as áreas urbanas apresentam geralmente alta densidade populacional, um solo de boa qualidade é essencial para a saúde dos habitantes urbanos.

O estudo por contaminação de metais na cidade de São Paulo faz-se de suma importância para a caracterização ambiental da região, havendo poucas informações sobre tal assunto em toda Região Metropolitana de São Paulo, área esta

com notório índice de industrialização e urbanização e conseqüentemente com todos os agravantes ambientais desse processo de desenvolvimento urbano.

Em grandes centros urbanos, como São Paulo, o crescimento populacional gerou intensa supressão da vegetação ali presente, restringindo assim as áreas verdes aos parques públicos. Os parques são elementos paisagísticos importantes para a suavização da paisagem urbana, atuando ainda como áreas de lazer e de práticas esportivas.

O presente projeto visa realizar um estudo para verificar o conteúdo de elementos potencialmente tóxicos existentes no Parque Tenente Siqueira Campos (Trianon) e Parque Raposo Tavares, em São Paulo. Neste aspecto será buscado o estabelecimento de uma avaliação crítica da qualidade do solo nestes parques. A estas análises soma-se a investigação em outros 18 parques, visando estabelecer um prognóstico preliminar da situação dos solos dos parques do município de São Paulo.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo da ocorrência e concentração dos metais As, Ba, Co, Cr, Sb, Se e Zn em solos superficiais em área urbana do Município de São Paulo, mais especificamente no Parque Trianon, no Bairro dos Jardins, região esta próxima a avenidas com alta densidade de tráfego e no Parque Raposo Tavares, na zona oeste de São Paulo, com constante presença de pessoas que circulam e desenvolvem praticas esportivas neste local. Com base nos resultados, será possível indicar as prováveis concentrações acima de valores de referência de qualidade propostos para estes metais em solos de São Paulo e do provável impacto na área de estudo, definindo assim o grau de influência antrópica nos solos e as possíveis fontes poluidoras.

Materiais e Métodos

Os locais escolhidos para este estudo foram o Parque Tenente Siqueira Campos e o Parque Raposo Tavares, ambos na cidade de São Paulo. O Parque Tenente Siqueira Campos, mais conhecido como Trianon, foi inaugurado em abril de 1892 e está intimamente ligado à abertura da Avenida Paulista. A área total compreende 48.600 m² e está situado em meio a ruas e avenidas com alta densidade de tráfego. O Parque Raposo Tavares apresenta um diferencial em relação aos outros parques de São Paulo: ele é o primeiro da América do Sul que foi construído sobre um aterro sanitário. Seu solo é formado por uma camada de lixo e terra compactados, que é por sua vez revestida por outras camadas, uma de argila e outra de terra, para diminuir a emanção de gases. Foi criado em 1981 e possui uma área de 195000 m².

As amostras foram coletadas na fração superficial do solo (0-5cm e 0-20cm), por meio de um amostrador (tubo de polietileno de 4cm²). As amostras de 0-5cm foram compostas por sub-amostras coletadas a cada 10m, em linhas cruzando o parque. As amostras de 0-20cm foram coletadas nas mesmas linhas a cada 30m (Figuras 1 e 2). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório, onde foram secas a 40-50°C e peneiradas em peneiras de plástico (<2mm). Em seguida, as amostras foram moídas em moinhos de ágata para análise (<75µm).

A técnica analítica empregada foi a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). Cerca de 100 mg das amostras foram pesadas em envelopes de polietileno selados a quente. Os materiais geológicos de referência GS-N e BE-N (GIT-IWG), utilizados como padrões, foram preparados da mesma maneira. Amostras e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio ("coelhos"), especialmente desenvolvidos para uso no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e irradiados por 8 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² n cm⁻²s⁻¹. Cerca de 5 dias após a irradiação, a radiação gama induzida foi medida em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro GX20190, com eficiência de 20% e resolução de 1,9keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, acoplado a um analisador multicanal e um microcomputador. Nova série de medidas foi realizada cerca de 15 dias após a irradiação. Os espectros de raios gama obtidos foram analisados pelo programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas áreas. A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise do material de referência Soil-7 (IAEA), apresentando resultados com erros inferiores 10%.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos, assim como os valores considerados como Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005), encontram-se na Tabela 1. No caso do parque Raposo Tavares, apresenta-se apenas o valor obtido para uma amostra composta de frações de 0-5cm coletadas ao longo de uma linha do parque (Fig. 1).

Tabela 1. Concentração dos elementos As, Sb, Ba, Zn, Co, Se e Cr em solos dos parques Trianon e Raposo Tavares (mg kg⁻¹)

Elemento	Raposo Tavares		Trianon		Valor de Referência de Qualidade (	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção Agrícola APM _{ax}
	(0-5cm)	(0-20cm)	(0-5cm)	(0-20cm)			
As	9,3	4,9-21	21-28	24,5-39	3,5	15	35
Sb	1,9	0,62-2,3	3,3 -3,9	2,7-4,4	0,5	2,0	5,0
Ba	153	21-185	247- 271	88-368	75	150	300
Zn	76	35-85	99 -100	35-82	60	300	450
Co	3,7	2,3-4,0	2,37 -3,11	1,88-2,87	13	25	35
Se	0,9	0,51-1,2	0,74-0,78	0,83-1,4	0,25	5	---
Cr	55	48-71	49 -72	54-87	40	75	150

* CETESB, 2005

Pelos resultados da Tabela 1, pode-se ver que, com exceção do Co, todos os elementos analisados apresentaram teores acima do Valor de Referência de Qualidade (VRQ), que é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Os elementos Cr, Se e Zn apresentaram concentrações entre o VRQ e o VP, indicando um possível risco à qualidade do solo. No caso do Ba, Sb e As, alguns valores chegaram a ultrapassar o Valor de Prevenção (VP), que é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas.

Os elementos Ba e Zn apresentaram valores mais altos na fração de 0-5cm em relação à fração de 0-20cm no Parque Trianon. Esses elementos são considerados como relacionados ao tráfego, uma vez que compostos organometálicos contendo Ba têm sido utilizados para reduzir a fumaça do diesel e o Zn se encontra presente em óleos lubrificantes como aditivo para reduzir o desgaste de atrito do motor. Isso pode sugerir que a fonte desses elementos sejam os gases de exaustão dos veículos, já que o Parque Trianon situa-se numa região de alta densidade de tráfego. Já no Parque Raposo Tavares, não houve variação significativa entre as concentrações encontradas nas frações de 0-5cm e 0-20cm, não havendo uma indicação da fonte desses elementos.

Deve-se levar em conta que os solos urbanos apresentam grandes diferenças quando comparados a solos em ambientes naturais, sendo resultado da aplicação e mistura de substratos naturais e artificiais, o que dificulta muito identificar a fonte dos elementos neles presentes. Deve-se considerar, também, que muitas vezes, o solo não é do local, tendo sido trazido de outra área para a cobertura do aterro e que, portanto, pode também ter trazido as contaminações consigo. Em particular no caso do Parque Raposo Tavares, esse fato é mais relevante.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que os teores obtidos para os elementos As, Ba, Cr, Sb, Se e Zn nos solos dos parques estudados estão bem acima dos valores considerados como de referência de qualidade para solos no Estado de São Paulo, chegando em alguns casos a se aproximar e ultrapassar os valores de prevenção. Isso pode demonstrar um risco potencial para a qualidade do solo e da água subterrânea e conseqüentemente para a saúde dos habitantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (Processo FAPESP No. 2006/55150-3) e ao Programa CNPq/PIBIC pelas bolsas de iniciação científica dos alunos Felipe C. Gumiero e Arthur Pavese.

Referências

- Abrahams P.W. 2002. Soils: their implications to human health. *Sci. Total Environ.*, **291**: 1-32.
- CETESB, 2005. Decisão de Diretoria No. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.
- De Miguel E., De Grado M.J., Llamas J.F., Martín-Dorado A., Mazadiego L.F. 1998. The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain). *Sci Total Environ* , **215**:113-122.

Imperato M., Adamo P., Arienzo M., Stanzione D., Violante P. 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Eviron Pollut* , **124**:247-256.

Manta D.S., Angelone M., Bellanca A., Neri R., Sprovieri. M. 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ* , **300**:229-243.

Morcelli C.P.R., Figueiredo A.M.G., Sarkis J.E.S., Enzweiler J., Kakazu M., Sigolo J.B. 2005. PGEs and other traffic-related elements in roadsides soils from São Paulo, Brazil. *Sci Total Environ* , **345**:81-91.

PETROGRAFIA E LITOQUÍMICA DE METABASITOS DO GRUPO VOTUVERAVA, VALE DO RIBEIRA, SP E PR

Ferrari, V.C.*; Costa, V.C.; Faleiros, F.M.; Sousa, M.J.; Rodrigues, S.W.O; Morais, S.M.; Chieregati, L.A.
CPRM – Serviço Geológico do Brasil, SUREG/SP, Rua Costa, 55, CEP 01304-010, São Paulo-SP, Brazil

*Autor Correspondente – Tel.: +55 11 32584744; Fax: +55 11 32568430; E-mail: vferrari@sp.cprm.gov.br

Abstract

Petrological and geochemical data are presented for metabasic rocks from the Votuverava Group (Açungui Supergroup) of Mesoproterozoic age in southeastern Brazil. Petrographically these rocks show two dominant metamorphic assemblages, one formed by Act + Chl + Ep + Qtz $\pm$ Hbl $\pm$ Pl (greenschist facies) and another formed by Hbl + Pl + Qtz $\pm$ Act $\pm$ Ep (amphibolite facies). In terms of accessory minerals two groups have been recognized, without any correlation with the metamorphic grade: i) relatively enriched in opaque minerals; and ii) relatively enriched in titanite. The geochemical signatures indicate that the metabasites are orthoderived, subalkaline and tholeiitic with affinities to modern enriched middle oceanic ridge basalts (MORB) or, to a less extent, with modern oceanic islands.

Keywords: *metabasites, Proterozoic, geochemistry*

Introdução

Este trabalho é parte integrante do Projeto de Levantamentos Geológicos Básicos do Estado de São Paulo – Projeto Alto Ribeira, Folha Apiaí (SP), atualmente em execução pela CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Compreende estudos petrográficos e litogeoquímicos de rochas metabásicas mesoproterozóicas inseridas no Grupo Votuverava (Supergrupo Açungui) aflorante na porção sul da Faixa Ribeira (sul paulista e leste paranaense), visando complementar a caracterização dos protólitos, estudar as variações em sua composição química e contribuir para o reconhecimento de suas ambiências tectônicas. Serão investigadas as variações químicas e petrológicas de corpos intrusivos e possivelmente extrusivos, e como estas refletem as transformações sofridas devido aos processos ígneos e metamórficos.

Geologia Regional

As rochas aflorantes na Folha Apiaí (escala 1:100.000), podem ser agrupadas em quatro grandes domínios litotectônicos separados por zonas de cisalhamento regionais, de norte para sul: Domínio Apiaí, Domínio Lajeado, Domínio Ribeira e Domínio Costeiro. A área estudada compreende rochas do Grupo Votuverava (Supergrupo Açungui) presentes no Domínio Ribeira, situado entre as zonas de cisalhamento Ribeira, Figueira e Lancinha (Fig. 1).

O Grupo Votuverava consiste predominantemente de metapelitos rítmicos (ardósia, filito, xisto), com grande número de intercalações básicas, metavulcânicas e, subordinadamente, corpos de quartzito, metapelito carbonático, mármore e metaconglomerado oligomítico. Destacam-se ainda como indicadores paleoambientais intercalações de formações ferríferas, camadas de metachert e depósitos sulfetados (Campanha *et al.*, 1987).

Estudos prévios em rochas metabásicas da região incluem os trabalhos de Maniesi (1997), Frascá *et al.* (1997) e Maniesi e Oliveira (2000). Segundo Maniesi (1997) os anfíbolitos da região de Adrianópolis (PR) possuem caráter toleítico com afinidades de basaltos tipo MORB tendendo para ilhas oceânicas e foram metamorfizados no início da fácies anfíbolito ao redor de 575°C e 4-6 kbar. Maniesi e Oliveira (2000) caracterizaram três séries distintas: toleítica com afinidade com basaltos tipo MORB (região de Adrianópolis, PR); toleítica com alto magnésio e afinidade com basaltos transicionais de cadeia mesoceleânica (região de Campo Largo, PR); e basaltos komatiíticos semelhantes aos normais de cadeia mesoceleânica, empobrecidos em elementos incompatíveis que sofreram importante cristalização fracionada, originando os depósitos cumuláticos ricos em clinopiroxênio (região de Rio Branco do Sul, PR).

Dados geocronológicos disponíveis foram apresentados por Basei *et al.* (2003), que obtiveram idades U-Pb (convencional e SHRIMP) de 1479 ± 12 e 1484 ± 16 Ma em zircões de anfíbolitos das formações Votuverava e Perau, respectivamente, na região da Serra da Anta Gorda, leste paranaense.

Método

As análises petrográficas foram efetuadas em microscópio óptico de luz transmitida. Para análise química foram selecionadas preferencialmente amostras sem evidências de alteração intemperica ou metassomática. Análises químicas de 20 amostras de metabasitos foram efetuadas para elementos maiores, traço e terras raras nos laboratórios da ACME,

Canadá. Óxidos maiores foram obtidos por espectrometria de emissão ICP (Inductively coupled plasma) e elementos traços e terras raras por espectrometria de massa ICP. A perda ao fogo (PF) foi obtida por diferença após ignição a 1000° C.

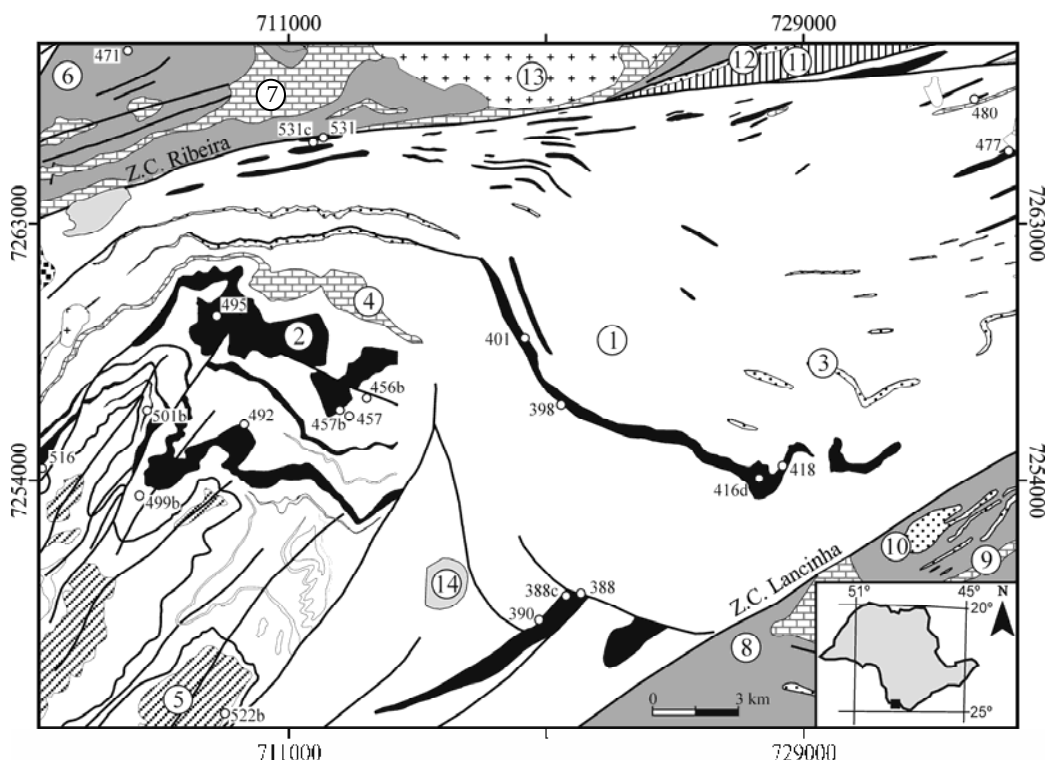


Figura 1. Mapa geológico da porção central da Folha Apiá (1:100.000) indicando a localização das rochas metabásicas estudadas. Grupo Votuverava (Mesoproterozóico): micaxisto e filito (1), rochas metabásicas (2), quartzito (3), mármore (4). Gnaiss Tigre (Paleoproterozóico): ortogneiss milonítico (5). Subgrupo Lajeado (Meso a Neoproterozóico): filito e micaxisto (6), mármore (7). Formação Capiiru (Meso a Neoproterozóico): filito (8), mármore (9), quartzito (10). Formação Iporanga (Ediacarano): filito (11), metarenito e metaconglomerado (12). Rochas graníticas neoproterozóicas (13), rochas básicas alcalinas (Jurássico-Cretáceo) (14).

Petrografia

Macroscopicamente são identificados dois tipos principais de metabasitos do Grupo Votuverava, sendo um de granulação fina, estrutura xistosa e cor verde claro a verde médio; e outro de granulação média a grossa, estrutura lenticularizada (geralmente milonítica), localmente bandada, de cor verde escuro a negra. Microscopicamente esses dois litotipos correspondem a associações de graus metamórficos contrastantes, sendo o primeiro formado tipicamente pela associação $Act + Chl + Ep + Qtz \pm Pl$ (fácies xisto verde) e o outro pela associação $Hbl + Pl + Qtz \pm Act \pm Ep$ (fácies anfibolito). Minerais acessórios comumente observados compreendem titanita, magnetita, apatita e, localmente, rutilo. Os metabasitos, principalmente de fácies anfibolito, exibem textura nematoblástica formada por anfibólios com hábito acicular (prisma longo) orientados segundo uma direção preferencial. Porfiroblastos (1 a 2 mm) de hornblenda, plagioclásio e minerais opacos destacam-se em algumas amostras. Nos anfibolitos comumente o plagioclásio e o quartzo formam leitos de textura granoblástica definindo mosaicos alternados com bandas ricas em anfibólios. Texturas reliquias subofíticas e intercrescimentos micrográficos por vezes são observados nas rochas de fácies xisto verde (ricas em Act , Chl e Ep).

Baseado no conteúdo de minerais acessórios as rochas metabásicas do Grupo Votuverava foram subdivididas em dois grupos denominados de grupos I e II. O Grupo I caracteriza-se pela ausência ou escassez de minerais opacos e relativa abundância em titanita, enquanto o Grupo II apresenta relativa abundância de minerais opacos (provavelmente titano-magnetita ou ilmenita) na sua composição. Adicionalmente as rochas do Grupo I são ligeiramente enriquecidas em plagioclásio, quartzo e titanita em relação às rochas do Grupo II. Ressaltamos que essa classificação, baseada no conteúdo de minerais acessórios, não apresenta nenhuma correlação com a variação do grau metamórfico.

Geoquímica

A análise dos elementos maiores, no diagrama SiO_2 versus álcalis (Fig. 2), mostra composições características de rochas máficas vulcânicas (conteúdo de sílica menor que 52%) classificadas como basaltos subalcalinos e toleíticos,

exceto a amostra 386C (andesito basáltico). No diagrama AFM (Fig. 3) a maioria das amostras caem no campo da série toleítica de forma dispersa, enquanto apenas as amostras 388C e 501B caem no campo da série calco-alkalina. Assumindo que não houve importante perda de álcalis das rochas, os resultados são compatíveis com protólitos formados em ambiente tectônico de cadeia meso oceânica (MORB). As amostras do Grupo II, ricas em titano-magnetita ou ilmenita, apresentam um enriquecimento em TiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Zr, V e ETR em relação às amostras do Grupo I.

Os valores de perda ao fogo (PF) separam dois grupos de amostras, sendo um maior que 2,4% e outro menor que 1,5 %, sugerindo diferentes intensidades dos processos metamórficos e hidrotermais na área. O grupo de maior valor de PF apresenta-se relativamente enriquecido em minerais hidratados, provavelmente como consequência de uma maior exposição a tais processos. Em mapa estas amostras estão localizadas próximas à Zona de Cisalhamento Lancinha.

Nos diagramas de discriminação tectono-magmática $\text{Nb}^*2\text{-Zr}/4\text{-Y}$ e $\text{Zr-Ti}/100\text{-Sr}/2$ (Fig. 4 e 5) as rochas metabásicas estão no campo dos basaltos de cadeia meso oceânica, exceto as amostras 390, 480 e 531C que estão exclusivamente no campo dos basaltos de arco de ilha.

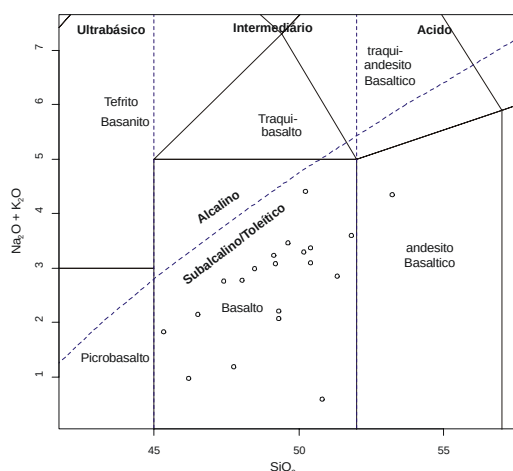


Figura 2. Diagrama álcalis vs. SiO_2 (Le Bas et al. 1986)

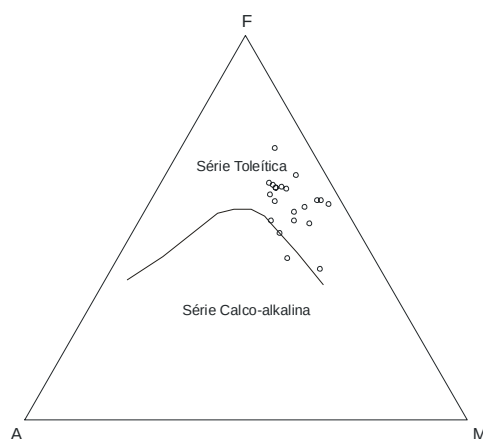


Figura 3. Diagrama AFM ($A=\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$; $F=\text{FeOt}$; $M=\text{MgO}$), (Irvine & Baragar, 1971)

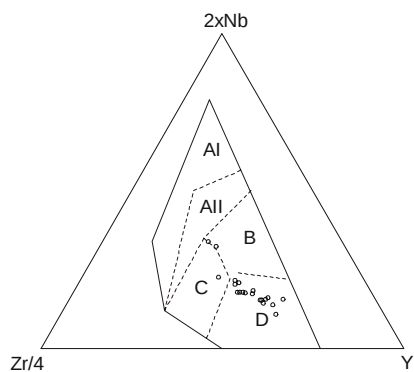


Figura 4. Diagrama $\text{Zr}/4\text{-}2\text{Nb-Y}$ (Meschede, 1986) AI-AII: basalto alcalino intra-placa; AII-C: basalto toleítico intra-placa; B: basalto de cadeia meso oceânica - PMORB; D: basalto de cadeia meso oceânica - NMORB; C-D: basalto de arco de ilha.

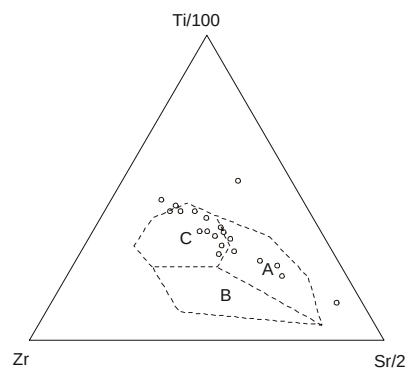


Figura 5. Diagrama $\text{Zr-Ti}/100\text{-Sr}/2$ (Pearce & Cann, 1973) A: basalto de arco de ilha; B: toleitos com baixo teor alcalino; C: basalto de cadeia meso oceânica - MORB.

O padrão de distribuição dos elementos terras raras (Fig. 6) da maioria das amostras é subhorizontal e com pequeno enriquecimento em relação ao condrito, semelhante aos basaltos E-MORB (basaltos enriquecidos de cadeia meso oceânica) e IAB (basaltos de arco de ilha). Apenas três amostras (390, 480, 531C) mostraram padrão de um maior enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP típico de OIB (basaltos de ilhas oceânicas). No diagrama multielementar (Fig. 7) normalizado pelo basalto MORB as amostras tendem a apresentar um maior enriquecimento em elementos incompatíveis (Sr, Rb, Ba, Th, Ta e Nb) e empobrecimento em P.

Comparado com as relações La/Sm e Zr/Nb de basaltos atuais das cadeias Atlântico, Pacífico e Índico, as rochas metabásicas se aproximam mais de basaltos E-MORB. Isso sugere que essas rochas foram derivadas de plumas mais enriquecidas e/ou com componente de *hot spot*. A correlação positiva entre Ti e V, pode estar relacionada ao processo de cristalização fracionada, com fracionamento de óxidos de Fe e Ti (ilmenita ou titano-magnetita).

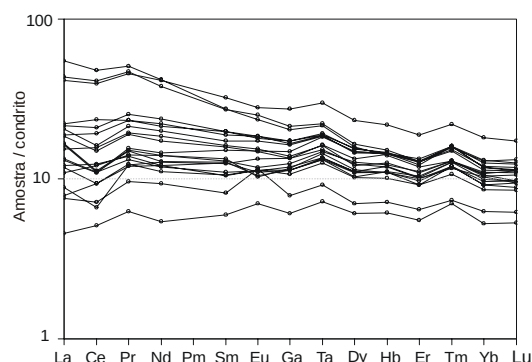


Figura 6. Diagrama de ETR normalizado pelo condrito.

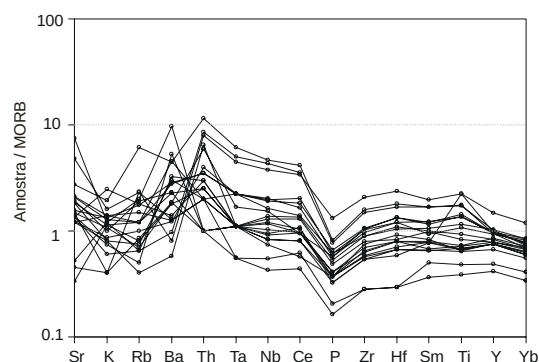


Figura 7. Diagrama multielementar normalizado pelo basalto MORB (Pearce, 1983).

Conclusões

As observações das relações de campo dos corpos metabásicos e de suas características petrográficas e geoquímicas permitem inferir que as rochas metabásicas estudadas foram originalmente basaltos de fundo oceânico do tipo MORB enriquecido. Os resultados mostram que algumas destas rochas mostram assinaturas geoquímicas de ambiente de arco de ilha ou de ilhas oceânicas. A dispersão dos elementos observados nos diagramas de distribuição de elementos maiores e menores pode estar relacionada a remobilizações sofridas pelas rochas nos processos pós-magmáticos.

Referências

- Basei, M.A.S.; Siga Júnior, O.; Kaulfuss, G.A.; Cordeiro, H.; Nutman, A.P.; Sato, K. Cury, L.F.; Prazeres Filho, H.J., Passareli, C.R.; Harara, O.M.; Reis Neto, J.M., Weber, W. 2003. Geochronology and isotope geochemistry of Votuverava and Perau Mesoproterozoic basins, southern Ribeira Belt, Brazil. *In: IV South American Symposium on Isotope Geology*, Salvador, BA, Brazil, p. 501-504.
- Campanha, G.A.C. & Sadowski, G.R. 1999. Tectonics of southern portion of the Ribeira Belt (Apiaí Domain). *Precambrian Research*, **98**: 31-51.
- Campanha, G.A.C.; Bistrichi, C.A.; Almeida, M.A. 1987. Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da Faixa de Dobramentos Apiaí. *In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*, 3. Curitiba. v. 2. p. 725-742.
- Frasca, M.H.B.O.; Campanha, G.A.C.; Figueiredo, M.C.H.; Sadowski, G.R. 1997. Geoquímica e ambiência tectônica de metabasitos do alto e médio Vale do Ribeira, São Paulo e Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, **27**: 41-48.
- Irvine, T.M. & Baragar, W.R. 1971. A guide to the chemical classification of common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Science*, **8**: 523-548.
- Le Bas, M.J.; Le Maitre, R.W.; Streckeisen, A.; Zanettin, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, **27**: 745-750.
- Maniesi, V. 1997. Petrologia das rochas anfíbolíticas das regiões de Adrianópolis, Campo Largo e Rio Branco do Sul/PR. Tese de doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp, Rio Claro, SP. 215p.
- Maniesi, V.; Oliveira, M.A.F. 2000. Petrogênese dos metabasitos com afinidades dos toleitos de fundo oceânico das regiões de Adrianópolis e Campo Largo, PR. *Revista Brasileira de Geociências*, **30**: 607-614.
- Meschede, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, **56**: 207-218.
- Pearce, J.A. & Cann, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**: 290-300.
- Pearce, J.A. 1983. Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. *In: Hawkesworth, C.M. & Norry, M.J. (eds.), Continental basalts and mantle xenoliths*. Shiva, Nantwich, pp. 230-249.
- Winchester, J.A. & Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, **20**: 325-343.

RESULTADOS PRELIMINARES DA HIDROQUÍMICA NOS COMPLEXOS ALCALINOS DE TAPIRA (MG) E CATALÃO (GO)

Conceição¹, F. T.*; Bonotto², D. M.

¹UNESP/Sorocaba – Departamento de Engenharia Ambiental -

²UNESP/Rio Claro – Departamento de Petrologia e Metalogenia

*ftomazini@sorocaba.unesp.br

ABSTRACT

This investigation presents the first results of the hydrochemical analyses obtained for freshwater and rainwater samples collected at Tapira (Minas Gerais State) and Catalão (Goiás State) alkaline complexes in Brazil. The sampling campaigns were performed from January to March 2007 and the following variables were analyzed: temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, Cu, Sr, and Ba. The freshwaters of Mata and Fundo streams have been classified as Class 2, as confirmed by the physical-chemical data. However, some chemical parameters reported in this paper do not confirm this, suggesting conditions equivalent to waters of Class 3.

Key words: water quality, hydrochemical analyses, Tapira and Catalão alkaline complexes.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A água doce representa apenas 3% do total de água na natureza. Os restantes 97% encontram-se nos oceanos e mares salgados. A maior parte desta água doce, aproximadamente 2,3% dos 3% restantes, está congelada nas calotas polares e geleiras, ou em lençóis subterrâneos muito profundos (Porto *et al.*, 1991). Por esse motivo, preocupações atuais existem quanto à preservação desse importante recurso, sobretudo neste começo de século quando as atividades humanas têm contribuído significativamente para a degradação da sua qualidade, tornando impróprio seu uso para as mais diversas finalidades (Conceição & Bonotto, 2002). Este trabalho descreve os resultados preliminares de monitoramento conduzido para avaliação da qualidade das águas fluviais e pluviais nos complexos alcalinos de Tapira (MG) e Catalão (GO), levando-se em conta as suas características físico-químicas e químicas, de maneira a identificar os possíveis impactos ambientais ocasionados pelas atividades lá desenvolvidas.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Complexo de Tapira (MG) está situado aproximadamente 35 km a sudeste da cidade de Araxá e o Complexo de Catalão a 20 km a nordeste de Catalão (Fig. 1). O Complexo de Tapira é ultramáfico-carbonatítico e o de Catalão é ultramáfico-alcalino, ambos sendo relacionados ao evento magmático que afetou a plataforma brasileira do fim do Jurássico ao Terciário Inferior, o qual teve início com derrames basálticos da bacia do Paraná (Herz, 1977). Essas províncias são importantes, devido ao seu elevado interesse econômico, pois, são portadoras de carbonatitos enriquecidos em fosfato (apatita), nióbio (pirocloro), titânio (ilmenita, perovskita, anatásio, titanita, rutilo e leucoxênio), minerais terras raras e vermiculita (Oliveira & Imbernon, 1998). Ulbrich & Gomes (1981) incluíram esses complexos na província do Alto Parnaíba, sendo esses corpos intrusivos em metassedimentos Proterozóicos ao longo da margem sudeste do cráton do São Francisco, ambos com presença de auréola de fenitização, que pode atingir até 2 km de espessura. Catalão faz parte de uma região constituída de rochas pré-cambrianas correspondentes ao Grupo Araxá, que servem de encaixantes à intrusão ultramáfica-alcalina de Catalão (Barbosa *et al.*, 1970). Já em Tapira, as rochas encaixantes são pertencentes ao Grupo Canastra, de idade pré-cambriana (Hasui, 1968). Imbernon (1993) determinou uma idade de $91,8 \pm 3,3$ Ma (através das flogopitas) para as rochas de Catalão, enquanto as rochas de Tapira, segundo Hasui & Cordani (1968), apresentaram uma idade de 70 Ma, ambas determinadas pelo método do K/Ar.

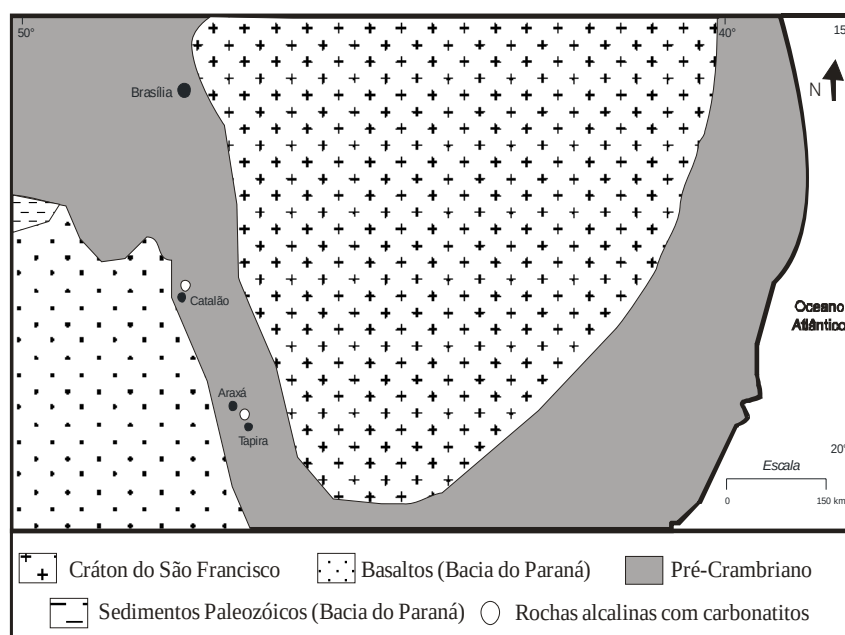


Fig. 1 – Mapa geológico e localização dos Complexos de Catalão (GO) e Tapira (MG) (Modificado de Oliveira & Imbernon, 1998).

3. METODOLOGIA

Coletaram-se amostras de água dos córregos da Mata (MG) e Fundo (GO), respectivamente, no final de janeiro e março de 2007. As águas pluviais foram coletadas nos meses de fevereiro e março de 2007, sempre no mesmo ponto de coleta, ou seja, nos complexos de mineração de Tapira (MG) e Catalão (GO). As águas fluviais foram caracterizadas quanto à temperatura (°C), pH, condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) e oxigênio dissolvido (mg/L), por intermédio de equipamentos de leitura direta no próprio local de amostragem, enquanto que as águas pluviais foram quantificadas somente em relação ao pH e condutividade. As amostras foram armazenadas em vasilhames de polietileno, filtradas em membrana Millipore de $0,45 \mu\text{m}$ e preservadas com HNO_3 para quantificação dos teores de Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, Cu, Sr e Ba, por intermédio de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) no LAGEO - Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Rio Claro. Já para cloreto, somente quantificado nas amostras de águas fluviais, utilizou-se o método potenciométrico ($0,1$ a $100 \pm 0,02 \text{ mg}/\text{L}$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as médias dos parâmetros determinados neste trabalho durante os meses de janeiro e março de 2007 para as águas fluviais dos complexos supérgenos de Tapira (MG) e Catalão (GO).

A temperatura desempenha papel importante no meio aquático, influenciando as reações que afetam os processos químicos, físicos e biológicos, ou seja, exerce grande influência na atividade biológica e crescimento de organismos aquáticos. Os valores encontrados foram mais elevados no Córrego da Mata (MG). O pH tem uma estreita interdependência entre as comunidades vegetais, animais e o meio aquático. Sobre as comunidades, o pH atua diretamente nos processos de permeabilidade da membrana celular, interferindo no transporte iônico intra e extracelular (Esteves, 1988). Como se observa na Tabela 1, os valores de pH tendem a ser ligeiramente alcalinos. Por intermédio da condutividade, é possível inferir sobre os macronutrientes, obter informações sobre a produção primária (reduz a condutividade) e a decomposição (aumenta a condutividade), identificar as fontes poluidoras e as diferenças hidrogeoquímicas (Porto, 1991). Os maiores valores de condutividade elétrica foram obtidos para o Córrego da Mata (MG) (média de $145 \mu\text{S}/\text{cm}$) relativamente ao

Córrego Fundo (GO) (média de 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Em relação ao oxigênio dissolvido (OD), suas principais fontes para a água são a atmosfera e a fotossíntese, devendo-se as perdas à decomposição de matéria orgânica (oxidação), difusão para a atmosfera, respiração dos organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos (Esteves, 1988). Os valores de OD, para ambos os córregos, estão acima do mínimo proposto para águas de Classe 2, ou seja, 5 mg/L (CONAMA, 2005).

Tabela 1 - Valores dos parâmetros analisados neste trabalho para as amostras de águas fluviais dos complexos de Tapira (MG) e Catalão (GO).

Data de coleta	Tem p (°C)	pH	Cond (µS/cm)																			
				OD	Ca	Mg	Na	K	Si	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Co	Cu	Sr	Ba	Cl
				(mg/L)																		
Tapira (MG)																						
30/01/2007	29,1	7,7	110	6,5	12,1	4,0	1,3	1,5	6,8	0,03	0,12	0,040	0,001	0,002	0,010	<0,001	0,005	0,003	0,003	0,238	0,442	0,03
29/03/2007	28,1	8,0	180	6,9	12,4	4,0	1,5	1,5	7,1	0,30	3,54	0,650	0,001	0,002	0,030	<0,001	0,780	0,001	0,005	0,250	0,190	0,07
Catalão (GO)																						
31/01/2007	23,5	7,8	40	7,0	9,8	5,5	6,9	5,6	6,0	0,35	0,67	0,190	0,001	0,002	0,046	<0,001	0,005	0,006	0,004	0,254	1,762	1,10
30/03/2007	22,9	7,6	90	6,8	11,3	6,8	9,4	6,2	6,9	0,64	1,24	0,430	0,001	0,009	0,060	<0,001	1,980	0,001	0,003	0,290	0,190	0,80

O cloreto é um ânion comumente encontrado nas águas naturais e, dentre as suas funções, está a de troca e transporte de outros íons para os meios intra e extra-celulares (Esteves, 1988). Os valores de cloreto, para ambos os córregos, estão abaixo do limite proposto para águas de Classe 2 (250 mg/L), de acordo com a Resolução CONAMA 357/05 (CONAMA, 2005).

O cálcio é essencial para o crescimento de algas, macrófitas aquáticas e muitos animais, em especial moluscos. O cálcio tem uma grande importância, pois, influencia a ciclagem de outros elementos importantes, como o fósforo. Além disso, interfere em um dos fatores físico-químicos mais importantes do meio aquático que é o pH (Esteves, 1988). A importância do magnésio deve-se a participação na formação da molécula de clorofila, também tomando parte em inúmeros processos metabólicos celulares (Esteves, 1988). As concentrações de cálcio e magnésio aumentaram de janeiro até março para o Córrego Fundo (GO). A dureza da água é função da quantidade de sais de cálcio e magnésio dissolvidos nas águas (Bonotto & Mancini, 1992). As amostras de águas fluviais analisadas neste trabalho podem ser classificadas como moles. Todas as águas naturais contêm sódio, pois, seus sais são altamente solúveis em água. O potássio é encontrado em concentrações baixas nas águas naturais, pois, rochas que contêm potássio são relativamente resistentes a ações intempéricas. Os menores teores de Na e K foram encontrados para o Córrego da Mata (MG), sendo eles praticamente iguais nas duas amostragens, enquanto que o Córrego Fundo apresentou maiores valores de Na e K na segunda amostragem. A sílica aumentou da primeira para a segunda amostragem, nos dois córregos.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros determinados neste trabalho para as amostras de águas pluviais dos complexos de Tapira (MG) e Catalão (GO).

Mês de coleta	pH	Cond (μS/cm)	Ca	Mg	Na	K	Si	Al	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Cr	Co	Cu	Sr	Ba
			(mg/L)																
Tapira (MG)																			
Fev/2007	6,1	10	3,9	0,5	2,1	0,5	0,1	0,20	0,19	0,006	0,001	0,004	0,032	<0,001	0,200	0,001	<0,001	0,039	0,007
Mar/2007	5,8	10	2,7	0,4	1,8	0,8	0,2	0,09	0,14	0,007	0,001	0,004	0,034	<0,001	0,210	0,020	<0,001	0,100	0,007
Mar/2007	5,9	10	2,4	0,8	1,9	1,1	0,6	0,32	0,35	0,030	0,004	0,020	0,056	<0,001	0,180	0,030	<0,001	0,043	0,070
Catalão (GO)																			
Fev/2007	5,9	10	0,9	0,1	1,5	0,1	0,05	0,04	0,08	0,040	<0,001	0,003	0,030	<0,001	<0,001	0,004	<0,001	0,028	0,002

Em relação aos demais elementos, no geral, os teores são mais elevados durante a segunda amostragem, nos dois córregos. Os resultados obtidos sugerem que as águas dos córregos estudados se enquadram na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/05 (limites de 0,001, 0,01, 0,05, 0,009, 0,025 e 0,18 mg/L para Cd, Pb, Co, Cu, Ni e Zn, respectivamente). Porém, em termos de alumínio, ferro e manganês, somente a amostra da primeira coleta para o Córrego da Mata (MG)

apresentou valores menores que o permitido para a Classe 2 (0,1, 0,3 e 0,1 mg/L, respectivamente). Os valores de concentração de cromo encontram-se acima do permitido para a Classe 2 (0,05 mg/L) somente na segunda amostragem, em ambos os complexos. O bário está acima do limite da Classe 2 (0,7 mg/L) somente na primeira amostragem do Córrego Fundo (GO); o seu teor diminuiu de janeiro para março. Assim, os valores acima daqueles permitidos para águas de Classe 2 poderiam sugerir uma condição de Classe 3 para esses córregos.

Na Tabela 2 constam os resultados obtidos para as amostras de águas pluviais nos meses de fevereiro e março de 2007 para os complexos de Tapira (MG) e Catalão (GO). Os valores obtidos nos parâmetros físico-químicos indicam que as águas de chuva possuem baixa acidez e condutividade. Em relação a Ca, Na, K, Mg, Si, Al, Fe, Ni, Pb, Zn, Cr, Sr e Ba, os maiores valores são obtidos sempre no complexo alcalino de Tapira (MG). Além disso, não se detectou a presença de Cd e Cu em ambos os complexos, com base nos limites da técnica analítica empregada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da presente investigação hidroquímica conduzida nos complexos alcalinos de Tapira (MG) e Catalão (GO) levaram em conta parâmetros geralmente empregados para avaliar alterações na qualidade das águas. Os córregos investigados poderiam ser enquadrados na Classe 2, desde que ao longo de seus cursos as características fossem compatíveis com essa classe. Porém, alguns parâmetros químicos analisados indicaram que isto não acontece. Os valores de pH e condutividade são maiores nas águas fluviais em relação às águas pluviais em ambos complexos alcalinos, o que também foi observado para a maioria dos cátions. Esses aumentos devem-se possivelmente aos processos de interação água-rocha/solo, os quais favorecem a liberação de elementos para as águas superficiais. Efeitos antrópicos envolvendo a transferência de elementos necessitam de melhor avaliação, a ser efetuada no decorrer da seqüência da investigação.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 05/59203-1 – Programa de Jovem Pesquisador) pelo suporte financeiro desta investigação e FOSFERTIL SA pela permissão desta pesquisa em suas áreas de lavra.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barbosa, O.; Braun, O. P. G.; Dyer, R. C.; Cunha, C. A. B. R. 1979. Geologia da região do triângulo mineiro. DNPM, Boletim 136, Divisão de Fomento da Produção Mineral.
- Bonotto, D. M.; Mancini, L. H. 1992. Estudo hidroquímico e isotópico dos aquíferos de Rio Claro (SP). *Geochimica Brasiliensis*, **6(2)**:153-167.
- Conceição, F. T., Bonotto, D. M. 2002. Relações hidroquímicas aplicadas na avaliação da qualidade da água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP). *Geochimica Brasiliensis*, **16(1)**:1-21.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA 357, Brasília, IBAMA, 2005.
- Esteves, F. A. Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro: Ed. Interciência/Finep, 1988, 575p.
- Hasui, Y.; Cordani, U. G. 1968. Idades K-AR de rochas eruptivas mesozóicas do oeste mineiro e sul de Goiás. *Anais do XXII Congresso Brasileiro de Geologia*, Belo Horizonte, p:63-85.
- Herz, N. 1977. Timing of spreading in the South America. Information from brazilian alkaline rocks. *Geol. Soc. America Bull.*, **88(11)**: 101-112.
- Imbernon, R. A. L. 1993. Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, Goiás. Dissertação de Mestrado, IG - USP, São Paulo.
- Oliveira, S. M. B.; Imbernon, R. A. L. 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **11(4)**:379-388.
- Porto, F. A.; Branco, S. M.; Luca, S. J. 1991. Estabelecimento dos parâmetros de controle da poluição. *Hidrologia Ambiental*. São Paulo: EDUSP, p:375-390.
- Ulbrich, H. H. G. J., Gomes, C. B. 1981. Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth Sciences Reviews*, **17**:135-154.

MONITORAMENTO AMBIENTAL DA ÁREA DO POLO GÁS SAL (RN) UTILIZANDO GEOPROCESSAMENTO E GEOQUÍMICA DE SOLOS

Reinaldo A. Petta¹, Fabiane H. S. Costa¹, Sven Sindern², Paulo S. R. Nascimento¹

¹Depto de Geologia UFRN, Campus Universitário 59.970-072 Natal (RN) petta@geologia.ufrn.br

² Geology Dpt.-Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen (Alemanha)

Abstract: This research report a diagnostic physical-environmental on area of influence of the Polo Gas-Salt (PGS), situated on portion northern of the state of the Rio Grande do Norte, into the Macau district, with the interface of geochemical analyses integrated at a Geographic Information System (GIS) made up by data bank, maps, tables and layouts and that can be used to model regional parameters and subsidize some future environmental administration on the area of influence of the PGS. The definition of basic soil parameters will be able to establish the natural background from area, since there are not yet installed industrial activities, and its interaction with the physiographic aspects will supply essentials parameters for the future monitoring of this area, and the settlement of reliever measures in cases of environmental accidents.

Key Word: Environmental Geochemistry, Geoprocessing, GIS.

Introdução: O Governo do Estado do Rio Grande do Norte estará implantando nos próximos anos, no município de Macau (centro norte do estado), um pólo químico-industrial denominado de Pólo Gás-Sal (PGS/RN). Este empreendimento pretende utilizar os insumos naturais da região (petróleo, gás natural, sal, águas mñas, sílica e calcário) para instalar as seguintes unidades: Eteno, Soda/Cloro/Potássio, Bromo e Barrilha, além de usinas termo-elétricas e pequenas destilarias da Petrobrás. Os principais produtos industriais esperados são: soda, potassa cáustica, resina PVC, sal refinado, magnésio metálico, brometos inorgânicos e orgânicos, vidro, barrilha e detergentes. Dessa forma, os empreendimentos que concretizarão o Pólo Gás-Sal podem ser classificados em duas vertentes de investimentos produtivos: uma denominada petroquímica (que tem como base os hidrocarbonetos do petróleo e do gás natural) e outra denominada química (a partir de sal e águas mñas das salinas e dos minérios de calcário e sílica).

Neste tipo de empreendimento, os efluentes líquidos e emissões atmosféricas constituem as formas potenciais de contaminação do meio ambiente. Embora se preveja a devida atenção aos requisitos impostos pela legislação vigente, os organismos de monitoramento ambiental precisam de parâmetros de referência para a avaliação continuada do impacto causado pelo funcionamento dessa grande atividade químico-industrial em uma área que exerce influência direta e/ou indireta em solos, riachos e rios, lagos e lagoas, ambientes costeiros, incluindo flora e fauna, cidades, lugarejos e propriedades rurais próximas, rodovias, ferrovias e atividades industriais de menor porte. Este trabalho apresenta a caracterização dos aspectos dos solos da região onde futuramente se instalará o Pólo Gás Sal, avaliando-se padrões geoquímicos que servirão como referência ao monitoramento ambiental e também como padrão em caso de um futuro desastre ambiental, ao mesmo tempo em que estabelece um Sistema de Informações Geográficas elaborado para gerenciar, monitorar e modelar os dados produzidos pelo estudo e o acompanhamento futuro do empreendimento.

Caracterização Fisiográfica

A área de estudo situa-se na porção setentrional do Estado do Rio Grande do Norte, com dimensão aproximada de 38 Km². As principais cidades são Macau e Macaúzinho, e dista de Natal/RN por cerca de 190 km. Os principais acessos à região são as BR-304 (Natal-Açu) e BR-406 (Natal-Macau).

Caracterização dos Solos: A cobertura pedológica da área de estudo (Figura 1), é caracterizada por diferentes tipos e associações de solos. (i) **O tipo AMd** - são solos essencialmente quartzosos, excessivamente drenados, rasos a profundos e com baixa fertilidade natural. (ii) **O tipo SK1**, caracterizado por apresentar crostas superficiais de sais cristalinos nos períodos de seca, são encontrados em áreas baixas (várzeas) do litoral norte, influenciado pelas águas do mar onde as altitudes predominantes atingem 2 e 3 m ou pouco mais. (iii) **O tipo AQd6** é composto pela associação de três diferentes tipos de solos: (a) Areias Quartzosas Distróficas de relevo plano, e são constituídos por areias quartzosas, cascalhos e concreções ferruginosas (goetita). (b) Latossolo Vermelho Amarelo Eutrófico textura média intermediária para Podzólico Vermelho Amarelo Eutrófico, são solos constituídos basicamente por areias e cascalhos quartzosos, geralmente com aderência argilo-ferruginosa, (c) Podzólico Vermelho Amarelo Eutrófico Latossólico, são solos predominantemente constituídos por areias e cascalhos quartzosos. (iv) **O tipo LVe4**, assim como o AQd6, é composto pela associação de três tipos de solos caracterizados por: (a) Areias Quartzosas Distróficas, (b) Latossolo Vermelho Amarelo Eutrófico e (c) Podzólico Vermelho Amarelo Eutrófico abrupto plínthico. O mapeamento pedológico foi baseado nos mapas da Sudene (1971) e da Natrontec (1998), sobre os quais foram realizadas atualizações através de classificações supervisionadas, pelo método de máxima verossimilhança e do Paralelepípedo, utilizando-se as imagens

do satélite imagens SPOT (2001) com cheque em etapas de campo juntamente com engenheiros agrônomos da ESAM/Mossoró.

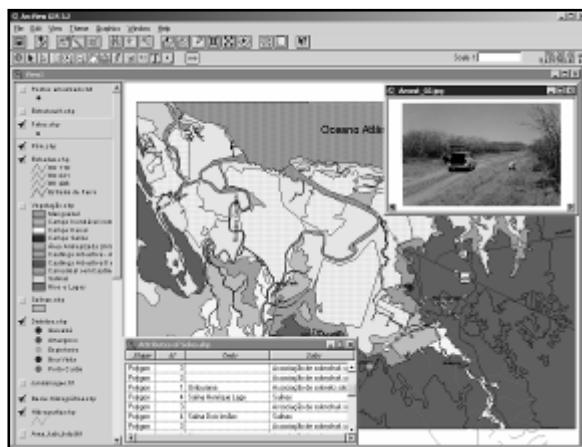


Figura 1 - Ilustração do SIG Arcview com Mapa Pedológico e respectivo banco de dados

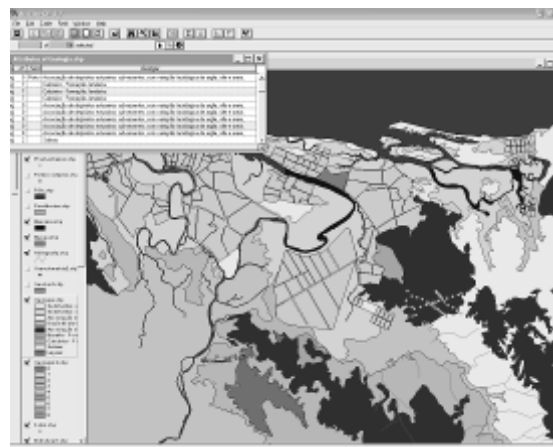


Figura 2 - Ilustração do SIG Arcview com Mapa Geológico e respectivo banco de dados.

Contexto Geológico: A área de estudos encontra-se inserida no contexto geológico da Bacia Potiguar. Neste trabalho adotou-se a litoestratigrafia de Araripe e Feijó (1994), que organizaram os litotipos da Bacia segundo três unidades principais, ordenadas da base para o topo como: Grupo Areia Branca, Grupo Apodi e Grupo Agulha. O Grupo Areia Branca constitui a sucessão basal da Bacia Potiguar, de caráter eminentemente clástico continental, e inclui as formações Pendências, Pescada e Alagamar. O Grupo Apodi engloba as formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas e Jandaíra. O Grupo Agulha envolve as formações Ubarana, Guamaré e Tibau, formadas por rochas sedimentares clásticas depositadas sob ambiente de alta e baixa energia. Três eventos magmáticos estão associados aos processos de formação da Bacia Potiguar e suas sedimentações correlatas, desde o Jurássico até o Terciário. (Figura 2)

Caracterização Geoquímica de Solos: O solo atua freqüentemente como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração e imobilizando grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes. Em função das características do solo, a água se infiltra e atravessa os diversos substratos horizontais, e desta forma, a migração dos poluentes através do solo, para as águas superficiais e subterrâneas, constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos. Um solo pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. No Brasil, a CETESB (2001) publicou o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” contendo valores orientadores para proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas, cujos valores foram adotados nesta pesquisa. Neste trabalho, a caracterização geoquímica do solo foi executada através da coleta sistemática de amostras em superfície (0–20 cm). Estas amostras foram analisadas através de Difração de raios X (DRX), Analisador de tamanhos de partículas (Granulômetro Laser), Análise Química (pH, acidez potencial, fósforo, potássio, sódio, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica) e Análise Química de Metais (As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Y, Zn, Zr e W), estas últimas realizadas no Institute of Mineralogy and Economic Geology (RWTH-Aachen University) através de FRX (Spectro XLab2000).

Os parâmetros selecionados para as análises químicas nos solos seguem uma metodologia pré-determinada no Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001), sendo eles: pH, CTC e matéria orgânica, por serem teoricamente relacionados com as concentrações naturais de metais no solo, tendo sido ainda acrescentados os parâmetros de acidez potencial, P, K e Na.

Elaboração do Sistema de Informações Geográficas: O SIG foi elaborado para gerenciar os dados produzidos pelo projeto, e permitirá monitorar a evolução dos parâmetros ambientais através da análise modelada de um banco de dados “linkado” a mapas e montado sobre a análise geoquímica dos solos da região do PGS e de suas periferias, visando se estabelecer os valores geoquímicos referenciais de base da referida região, de modo que a partir destes possa ser monitorado todo o desenvolvimento do Pólo e controladas suas influências sobre o meio ambiente. Este SIG deverá ser atualizado semestralmente a partir do início das atividades do PGS na região, de modo a realizar o acompanhamento da evolução dos parâmetros ambientais, podendo desta forma, identificar qualquer anormalidade que venha a modificar os parâmetros de background que foram estabelecidos quando esta região ainda estava isenta de

qualquer fonte de poluição. Com isto qualquer anormalidade poluente detectada nesta área, poderá ser avaliada em sua extensão e intensidade, permitindo inclusive a identificação da proveniência deste poluente. (Figura 03).

Os mapas temáticos são dados do tipo geo-campo e caracterizam-se por conter regiões definidas por um ou mais polígonos, como mapas temáticos da região. Os dados referentes a cada mapa são armazenados na forma de tabela em um banco de dados. A vantagem deste método é a capacidade de associação de vários arquivos de dados sobre um mesmo geo-objeto. A integração de um sistema de gerenciamento de banco de dados (SGBD) a SIG, permite que as informações armazenadas no banco de dados possam ser relacionadas aos arquivos de definição geográfica correspondente aos diferentes planos de informações gerados.

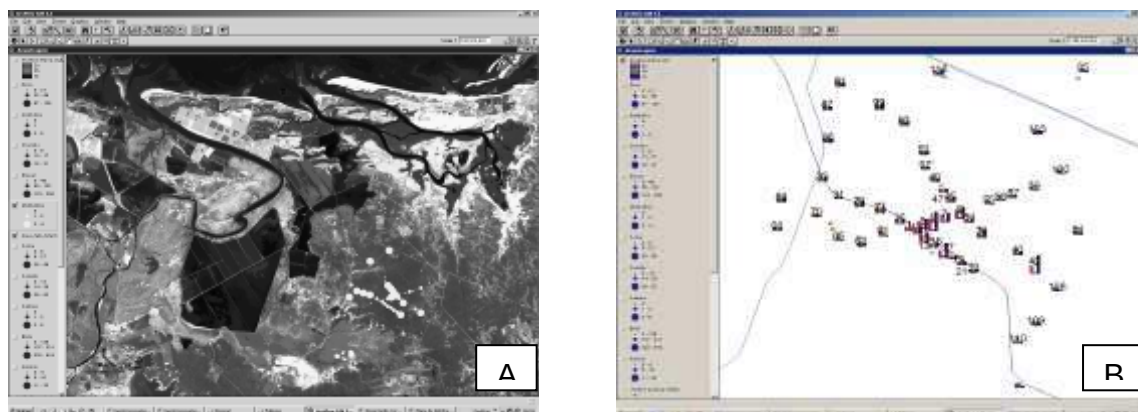


Figura 3 – (A) SIG apresentando a Imagem Spot da área com os pontos de amostragens. (B) Detalhe dos pontos de amostragens com gráficos das respectivas concentrações de Zn, Pb e Ni.

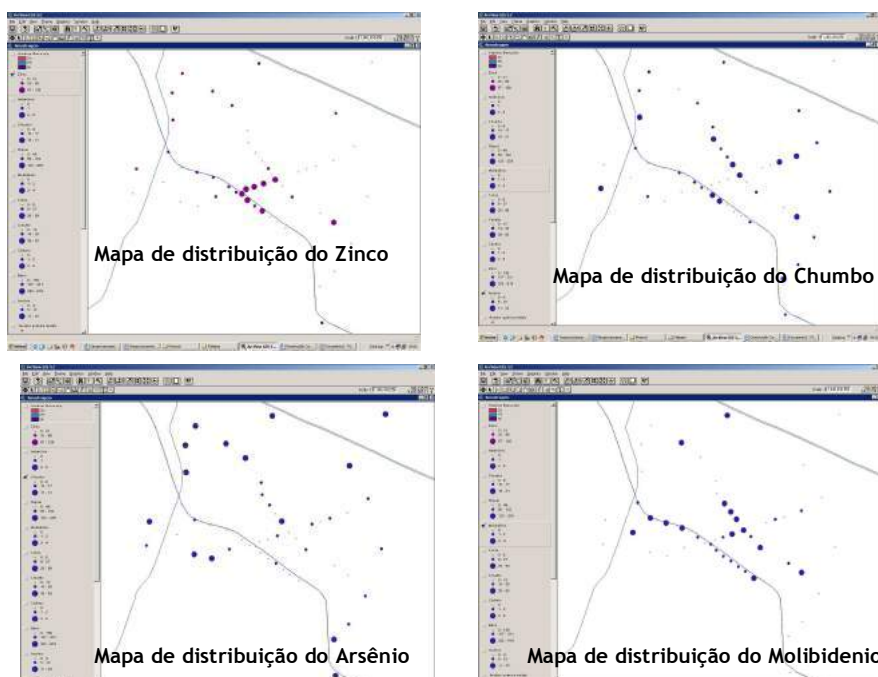


Figura 4 – Mapas de distribuição dos elementos Zn, Pb, As e Mo, visualizados no sistema SIG. A legenda destas figuras simboliza as variações de concentrações dos elementos desde as maiores (pontos maiores) até as menores concentrações (pontos menores).

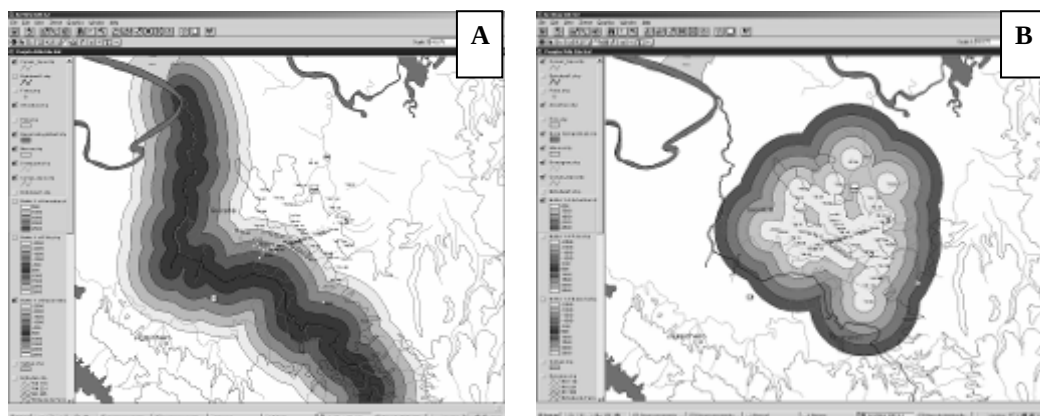


Figura 05 - Avaliação de área de influência da contaminação no caso de acidentes. (A) Proximidade da rede hidrográfica (buffer de 500m) e (B) proximidade da área amostrada (buffer

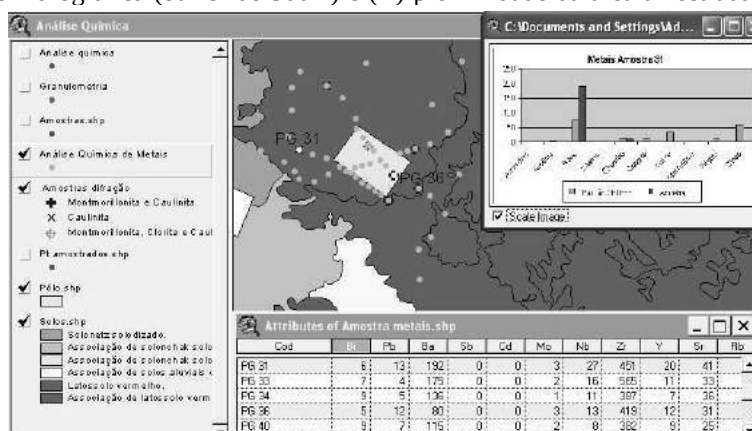


Fig. 06 - SIG com o tema de solos ativo. Temos uma consulta interativa do ponto 31 onde se vê no Banco de Dados as concentrações dos elementos neste ponto e sua comparação no gráfico com os parâmetros da CETESB e a tabela com os resultados dos metais, destacando os pontos 31 e 36.

Conclusões:

Com base na análise estatística da matriz de correlação, os pares que possuem uma correlação positiva são Ba-Pb, Cd-Cu, Sb-<0,062, Se-V, CTC-M.O. e os grupos Co com Cr, Cu, Ni, V, Zn e CTC; Cr com Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn, CTC e M.O.; Cu com Mo, Ni, Se, V, Zn e M.O.; Mo com Ni, Se, V, Zn e M.O.; Ni com Se, V, Zn, CTC e M.O.; Pb com Se e V; V com Zn, CTC e M.O.; Zn com CTC e M.O. Já os pares As-M.O., Mo-Pb, Ni-Pb e Se-pH possuem uma correlação negativa. Os teores de arsênio e bário encontram-se acima dos valores estabelecidos pela CETESB (2001) e se comparados com os intervalos de concentração das rochas existente na área do projeto, estão no limite padrão. Os pontos 63, 64, 83, 85 e 110, estão com concentrações de Ba acima da concentração natural. Os valores de cádmio encontrados na área de estudo, foram baixos se comparados com os parâmetros da CETESB (2001) e com o material parental na formação do solo, tendo apenas três pontos acima do limite. A distribuição dos valores de cobalto sobre os solos, quando comparado ao substrato rochoso e aos limites da CETESB (2001), encontram-se muito acima. Dos 50 pontos analisados, 18 apresentam esta característica. O cromo apresentou valores muito acima do limite estabelecido pela CETESB (2001), em apenas sete pontos os valores se correlacionados com o substrato, apresentam uma resposta positiva. Os valores de cobre encontram-se bem homogêneos e dentro do limite estabelecido pelos valores de referência da CETESB (2001). O níquel encontra-se muito acima dos limites da CETESB (2001) e isso acontece em quase todos os pontos, tendo mais de 50% das amostras estão acima do limite. Os teores de selênio e chumbo apresentam valores elevados se comparadas com os limites estabelecidos pela CETESB e intervalo estabelecido para rochas sedimentares, tendo cerca de 30% acima do limite. O zinco na maioria dos pontos amostrados tem suas concentrações dentro dos limites de referência. Em resumo, trata-se de solos sem concentrações expressivas de contaminantes.

Referências Bibliográficas

- CETESB, 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 246 p.
- NATRONTEC, 1998. Estudo de Impacto Ambiental para a Implantação do Pólo Gás-Sal no Município de Macau-RN. Diagnóstico, Análise de Impactos e Programa de gestão Ambiental. Relatório Final, Rio de Janeiro/Natal, 243 p.
- ARARIPE, P.T. & FEIJÓ, F., 1994. Bacia Potiguar. Boletim de Geociências da PETROBRÁS. 8(1): 127-141.

Influência da composição química (íons maiores e metais traço) da fração solúvel do particulado atmosférico sobre o Pico de Fluxo Expiratório (PEF) em pacientes asmáticos, na cidade de São Paulo.

Christine Bourotte^a, Ana-Paula Curi-Amarante^b, Maria-Cristina Forti^{c,d}, Luiz A. A. Pereira^e, Alfésio L. Braga^e, Paulo A. Lotufo^b

^aUniversidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Rua do Lago, 562, Cid. Univ. CEP 05508-090, São Paulo, SP, Brazil.

^bUniversidade de São Paulo, Hospital Universitário, Av. Lineu Prestes, 2565, Cid. Univ. CEP 05508-090, São Paulo, SP, Brazil.

^cNUPEGEL/USP. Av Pádua Dias, 11 Piracicaba, SP-Brazil CEP 13410-900.

^dInstituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), CP 515, São José dos Campos, SP-Brasil, CEP 12245-970.

^eNúcleo de Estudos em Epidemiologia Ambiental, Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental, Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, Av. Dr Arnaldo, 455, 1º andar, sala 1308, Cerqueira César, CEP 01246-903, São Paulo, SP, Brasil.

Abstract

This study was designed to assess the impact of the inorganic composition of particulate matter on asthmatic expiratory flow in São Paulo city. Fine and coarse particulate matter fractions were collected and their respective chemical composition (major ions and trace metals) were determined in each aqueous extract. The association between the chemicals of both fractions and the daily PEF measurements of asthmatic individuals was assessed through a linear mixed-effects model. The results showed a significant negative correlation between: morning PEF and coarse Cl^- (3-day moving average); evening PEF and coarse Na^+ (3-day moving average), coarse Mg^{2+} (3-day moving average) and coarse NH_4^+ (2- and 3-day moving average); and morning and evening PEF and Mg^{2+} in the fine fraction. For metals, results did not show a statistical significance, but a negative effect was observed between morning PEF and coarse Mn and Zn, and fine Cu; and evening PEF and coarse Fe and Zn, and fine Fe. These results also suggest that some particle chemical constituents may increase the responsiveness of airways and that coarse particles deposited in the upper airways may be more relevant for asthmatic response and irritation. However, the results do not prove a clear causal relationship.

Keywords: Atmospheric particulate matter, aqueous extracts, Peak Expiratory Flow.

1. Introdução

As emissões veiculares e industriais são as principais responsáveis pela deterioração da qualidade do ar na cidade de São Paulo. A exposição em curto e longo prazo aos poluentes atmosféricos aumenta a incidência de doenças respiratórias e cardiovasculares, mas o quadro de conhecimento ainda permanece muito incompleto. O material particulado em suspensão no ar, como um dos principais poluentes atmosféricos, constitui um assunto relevante por causar efeitos deletérios na saúde humana, tanto diretamente nos tecidos pulmonares como indiretamente sendo vetor de transferência de substâncias nele adsorvidas. As fontes e os impactos do material particulado fino ($d < 2,5 \mu\text{m}$) e grosso ($2,5 < d < 10 \mu\text{m}$) são distintos. Admite-se que o impacto do particulado fino é maior que o do particulado grosso por penetrar mais profundamente no sistema respiratório onde permanece e afeta a função pulmonar. A composição química varia também de uma fração para outra. A maioria dos estudos realizados considera a composição elementar total, enquanto que o extrato aquoso deste material pode trazer informações sobre a especiação das espécies químicas e sua bio-disponibilidade. Espécies de origem antrópica (emissões veiculares, re-suspensão de poeiras do solo, emissões industriais) encontram-se facilmente sob forma facilmente solúvel em água (Kyotani & Iwatsuki, 2002). Segundo Fernandez Espinosa et al. (2002) e Adamson et al (1999), esta fração torna-se disponível no trato respiratório sendo um fator de toxicidade. Assim, o objetivo principal deste estudo foi analisar os efeitos do particulado atmosférico e de sua composição química inorgânica sobre o fluxo expiratório de pacientes asmáticos atendidos no Hospital Universitário.

2. Materiais e métodos

2.1. Local de estudo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) tem aproximadamente 17,5 milhões de habitantes, 2000 indústrias e cerca de 7,4 milhões de veículos os quais são responsáveis pela emissão de 40% do material particulado. O local de estudo situa-se na região oeste da cidade de São Paulo, no Campus principal da Universidade de São Paulo, região que sofre a influência do tráfego intenso dentro e nos arredores do campus.

2.2. População estudada

Trinta e três pacientes portadores de asma e freqüentadores do Hospital Universitário foram selecionados para o estudo. Considerou-se também uma área de 10 km ao redor do campus como critério de seleção tanto do ponto de vista do local

de moradia quanto de trabalho. A idade média da população estudada foi de $39,8 \pm 12,3$ anos, composta por 23 mulheres e 10 homens; 63,3% dos voluntários nunca fumaram, 26,7% eram ex-fumantes e 10% eram fumantes. Do ponto de vista do diagnóstico de asma, 56% apresentaram asma leve, 37% asma moderada e 7% asma grave. A medicação durante o período de estudo não foi interrompida. Os voluntários registraram também os sintomas respiratórios, o uso de medicação e as medidas de Fluxo Expiratório (PEF) feitas de manhã e à noite.

2.3. Amostragem

O material particulado foi amostrado de modo contínuo durante 24 horas, de maio à junho de 2002, período característico de inverno com temperaturas mais baixas e ocorrência de inversões térmicas a qual dificulta a dispersão de poluentes na cidade. Os particulados, fino ($d < 2,5 \mu\text{m}$) e grosso ($2,5 < d < 10 \mu\text{m}$), foram coletados com um amostrador dicotômico com filtros de 47 mm de diâmetro. Foram empregadas membranas de policarbonato com $8,0 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro para a coleta da fração grossa e membranas de Teflon com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro para coletar a fração fina. A concentração média diária foi determinada por gravimetria.

2.4. Análises químicas

A fração solúvel do material particulado corresponde ao seu extrato em solução aquosa, obtido adicionando-se água deionizada em cada filtro e submetendo-o em seguida por 30 min ao ultra-som. Todos os extratos foram filtrados a $0,22 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro. Nesses extratos, foram analisados os íons maiores (NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) por cromatografia a líquido de íons (DIONEX DX500) e os metais traço (Fe, Mn, Zn, Pb e Cu) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (PerkinElmer, Analyst 800 e Analyst 700).

2.5. Análises estatísticas

Para estimar os efeitos da composição química do material particulado fino e grosso sobre o pico de fluxo expiratório (PEF), foram utilizados “linear mixed-effects models” considerando-se o sexo, a idade, o índice de massa corporal, a composição química do $\text{PM}_{2,5}$ e $\text{PM}_{2,5-10}$, a temperatura e umidade relativa do ar, como efeitos fixos, e cada indivíduo como efeito randômico. Considerou-se as concentrações das diferentes espécies químicas para o dia de coleta, e a média móvel de 2 e 3 dias. As análises estatísticas foram realizadas com o programa S-PLUS versão 4.5 (MathSoft Inc., Cambridge, MA, USA).

3. Resultados e discussão

3.1. Identificação das fontes do particulado atmosférico

As concentrações médias do material particulado foram de $11,9 \pm 5,12 \mu\text{g.m}^{-3}$ [$2,82 - 26,6 \mu\text{g.m}^{-3}$] para o $\text{PM}_{2,5}$ e $21,7 \pm 12,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ [$4,13 - 62,0 \mu\text{g.m}^{-3}$] para o $\text{PM}_{2,5-10}$. Os valores de concentração média, mínima, máxima e desvio padrão das espécies químicas analisadas são apresentados na Tabela 1. A soma das concentrações na fração solúvel do material particulado representa 21% e 13% para o $\text{PM}_{2,5}$ e o $\text{PM}_{2,5-10}$, respectivamente. Na fração fina, as espécies predominantes foram SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ , enquanto que NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Cl^- predominaram na fração grossa. As concentrações de Fe, Mn e Zn foram 48,7%, 83,9% e 66,6% mais altas, respectivamente, na fração grossa do particulado atmosférico do que na fração fina. As concentrações médias também foram inferiores aos valores limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde: 500 ng.m^{-3} para o Pb e 150 ng.m^{-3} para o Mn, embora, para o manganês, em alguns dias do período de coleta, alguns valores de concentração ultrapassaram ou foram muito próximo do valor limite estabelecido.

Foi realizada uma análise de fatores para identificar as principais fontes das espécies químicas estudadas. Os resultados são apresentados na Tabela 2 e mostram que, para a fração grossa do material particulado, 3 fatores foram identificados. O Fator 1 apresenta uma carga significativa para Ca^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-} . O segundo Fator apresenta uma carga significativa para Cl^- , Fe^{2+} e Zn^{2+} , associados com emissões antrópicas. O Fator 3 apresenta uma carga significativa para Na^+ , K^+ e Mg^{2+} e foi associado à origem terrígena e re-suspensão de partículas de solo. Para o particulado fino, 4 fatores foram identificados. O Fator 1 foi associado com conversão gás-partícula, pois possui cargas elevadas em NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e Zn^{2+} . O segundo Fator com carga elevada em Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Cl^- foi associado com fontes naturais eventualmente marinhas. O Fator 3 com cargas elevadas em Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Pb^{2+} caracteriza fontes antrópicas bem como o Fator 4 com carga alta para o Cu^{2+} . Segundo Manoli et al. (2002), a associação entre Cu, Pb, Mn, Zn e Fe no particulado fino foi atribuída à re-suspensão de poeira, pois os autores ressaltam que Fe e Mn podem refletir a composição geoquímica do solo enquanto que Zn pode ser oriundo dos pneus, o Fe do atrito dos freios, o Pb a emissões veiculares e Cu a emissões de veículos a diesel. A questão do chumbo em São Paulo merece ser discutida, pois o metal não é utilizado como aditivo na gasolina como vem sendo usado nos países do Hemisfério Norte. Sua fonte principal, sobreposta ao componente natural, pode ser atribuída principalmente à fontes industriais. Castanho e Artaxo (2001) atribuíram a associação entre Al, Si, Ti, Ca e Fe, e Ti, Ca, Mn e Fe à poeiras do solo, Cu, Zn, Pb e Fe à emissões veiculares e S, Ni, Zn, Pb e Mn à emissões industriais. Sánchez-Ccoyllo e Andrade (2002) associaram as cargas elevadas de Pb e Zn (e Cu, Fe, Mn) à processos de incineração de lixo. Maiores detalhes acerca das fontes prováveis para os íons maiores são discutidos em Bourotte et al. (2007).

Tabela 1 – Estatística para as concentrações de espécies iônicas e metais traço nas frações grossa e fina do material particulado atmosférico. (Min.: mínimo, Max.: máximo, Desv.: desvio padrão, n.a.: não analisado).

Espécie química	n	PM _{2,5-10}				PM _{2,5}			
		Média	Min.	Max.	Desv.	Média	Min.	Max.	Desv.
		(ng.m ⁻³)				(ng.m ⁻³)			
Na ⁺	66	112,9	-	1258	218,1	132,6	-	1040	196,2
K ⁺		82,33	-	964,4	160,6	138,7	-	637,9	166,1
Mg ²⁺		82,95	-	282,9	48,06	21,45	-	61,46	15,35
Ca ²⁺		391,0	-	1130	212,6	99,89	-	452,7	104,2
NH ₄ ⁺		22,69	-	350,3	58,21	303,4	-	1976	447,6
Cl ⁻		287,3	-	4654	696,5	115,2	-	660,0	161,6
NO ₃ ⁻		1036	91,05	2873	697,4	434,6	-	2723	478,7
SO ₄ ²⁻	33	869,6	47,42	2887	650,0	1204	88,95	4934	1228
Fe ²⁺		21,64	0,00	122,3	33,11	11,1	0,14	39,4	10,2
Mn ²⁺		136,2	0,00	1762	313,6	22,0	0,00	139	31,6
Zn ²⁺		44,02	0,00	271,7	69,31	14,7	0,00	87,6	26,4
Pb ²⁺		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	4,94	0,58	14,3	3,92
Cu ²⁺		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	7,26	0,00	83,7	16,1

Tabela 2 – Resultados obtidos para a análise de fatores com rotação Varimax realizada com as espécies químicas quantificadas nas frações grossa e fina do material particulado atmosférico.

Espécies	PM _{2,5-10}			PM _{2,5}			
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Na ⁺	-0,334	-0,047	-0,715	0,201	0,907	0,069	-0,001
K ⁺	0,141	-0,139	-0,593	-0,072	0,888	0,116	0,063
Mg ²⁺	0,362	0,172	-0,847	0,106	0,515	0,270	-0,312
Ca ²⁺	0,742	0,113	-0,380	0,054	0,410	0,757	-0,090
NH ₄ ⁺	0,161	-0,306	0,096	0,673	0,128	0,009	-0,277
Cl ⁻	-0,126	0,874	-0,026	-0,025	0,785	-0,148	0,288
NO ₃ ⁻	0,882	0,011	-0,075	0,834	0,114	0,035	0,050
SO ₄ ²⁻	0,804	-0,105	0,079	0,888	-0,108	0,185	-0,112
Fe ²⁺	0,127	0,658	0,042	0,380	-0,112	0,658	0,244
Mn ²⁺	-0,029	0,360	0,066	-0,060	0,040	0,805	0,016
Zn ²⁺	0,399	0,775	0,056	0,817	0,057	0,089	0,249
Pb ²⁺				0,411	-0,083	0,550	-0,420
Cu ²⁺				-0,027	-0,118	-0,062	-0,824
Expl.Variância	2,454	2,10	1,756	2,982	2,739	2,117	1,260
% Variância	25,01	18,09	14,23	28,01	20,31	12,68	8,99

3.2. Associação entre a composição química e a função pulmonar

Os valores do PEF diurno variaram entre 275,6 e 308,9 L.min⁻¹ e entre 276,7 e 316,3 L.min⁻¹ para o PEF noturno. Os valores do PEF foram associados com os valores de concentração diária do PM_{2,5} e PM_{2,5-10} e os resultados indicaram que algumas espécies químicas foram associadas com uma piora embora sem significância estatística. Isso foi verificado para o PEF diurno com o Na⁺ nas duas frações, e K⁺, Mg²⁺ (concentração diária, somente) e Cl⁻ na fração fina. Na fração grossa, o cloreto apresenta um efeito significativo para a média móvel de 3 dias. Para o PEF noturno, os resultados apresentaram um efeito negativo sem significância estatística com Na⁺ (média móvel de 3 dias), Mg²⁺ (média móvel de 3 dias), e NH₄⁺ (média móvel de 2 e 3 dias) na fração grossa e Mg²⁺ (concentração diária e média móvel de 2 e 3 dias) na fração fina. O efeito de piora foi também observado para 2 ou 3 dias de exposição o que sugere que a acumulação de poluentes pode ser responsável por este efeito ou que o efeito de uma determinada espécie pode permanecer por mais de um dia. Os resultados comprovam também que há tendência de piora preferencialmente durante a noite, e mais significativa para a fração grossa. A diferença de correlação entre o PEF diurno e noturno e as espécies químicas avaliadas pode também indicar um efeito cumulativo durante o dia que pode ser associado com uma piora progressiva até a noite. O particulado grosso é depositado principalmente na traquéia e nos brônquios enquanto que as partículas finas penetram mais profundamente e podem atingir a região alveolar dos pulmões. As espécies químicas biodisponíveis podem assim, após inalação, serem liberadas provocando uma reação inflamatória e conseqüentemente a exacerbação da asma. Embora as espécies predominantes nos extratos aquosos tenham sido o sulfato e o nitrato foram, a análise estatística não mostrou um efeito de piora associado a essas espécies. Entretanto, um efeito positivo não implica necessariamente em um efeito protetor, pois estas espécies podem ser neutralizadas nas vias respiratórias já que elas são muito solúveis. Para os metais traço, embora os resultados não se apresentassem estatisticamente significativos,

observou-se um efeito de piora do PEF diurno associado ao Mn e Zn na fração grossa e ao Cu na fração fina. Observou-se também um efeito de piora do PEF noturno associado ao Fe e Zn na fração grossa e ao Fe na fração fina. Estudos epidemiológicos e toxicológicos acerca dos efeitos da composição em metais traço do material particulado atmosférico ou de partículas metálicas vem sendo recentemente realizados e mostraram que a inalação de poeiras metálicas pode provocar fibrose e asma e que seus efeitos podem ocorrer após a dissolução destes metais nos pulmões. Metais solúveis podem ainda conduzir à um estresse oxidativo e à secreção de citoquinas pelos macrófagos alveolares. A resposta dependeria ainda do elemento, mas sua duração seria associada com a complexidade da mistura de metais na fração bio-disponível ou as características de um determinado metal em relação aos outros. Os mecanismos de danos aos pulmões após a exposição ao material particulado não são conhecidos e devem ser, provavelmente, intermediados pela presença dos metais como catalisadores de reações. Prieditis & Adamson (2002) mostraram que Zn e Cu são mais propícios a causar danos e inflamação nos pulmões do que outros metais como Fe e V. O manganês é citotóxico para as células epiteliais de um pulmão humano normal, podendo ativar numerosas enzimas envolvidas com a função catalítica ou regulatória (transferase, decarboxilases, hidrolases, por exemplo) e a inalação de compostos de Mn particulado provoca uma resposta inflamatória com tosse e baixa redução da função pulmonar. Entretanto, estudos toxicológicos tornam-se necessários para melhor entender os efeitos da composição química do material particulado sobre o trato respiratório.

4. Conclusão

Os resultados mostraram que a composição química do material particulado atmosférico apresenta um padrão diferente entre o PM_{2,5} e o PM_{2,5-10}, o qual pode ser atribuído a fontes e origens distintas. Os resultados mostraram ainda que a massa do material particulado não deve ser o único parâmetro a ser considerado para avaliar os seus efeitos sobre a saúde, mas também sua composição química. Algumas espécies químicas tais como Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Fe e Zn podem exacerbar a inflamação das vias respiratórias em asmáticos. O efeito negativo sobre o PEF noturno (piora) evidenciado para as duas frações do particulado indica que o efeito do particulado grosso pode ser associado a deposição de partículas e irritação nas vias respiratórias superiores, embora a maioria dos estudos indicam que o particulado fino é responsável por efeitos respiratórios mais agudos. Entretanto, é preciso ressaltar que os resultados não mostraram uma relação nítida de causa-efeito e que alguns parâmetros tais como a população de estudo ou variáveis ambientais podem ter limitado o estudo. Por outro lado, esta pesquisa apresenta uma nova abordagem com o intuito de melhor entender e determinar quais são as espécies químicas envolvidas e através de quais processos estas atuam e controlam os efeitos da exposição ao particulado atmosférico sobre a saúde.

5. Referências

- Adamson I.Y.R., Prieditis H., Vincent R. 1999. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **157**: 43-50.
- Bourotte C., Curi-Amarante A.-P., Forti M.-C., Pereira L.A.A., Braga A.L., Lotufo P.A. 2007. Association between ionic composition of fine and coarse aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in São Paulo city (Brazil). *Atmos. Environ.* **41**: 2036-2048.
- Castanho A.D.A. & Artaxo P. 2001. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmos. Environ.* **35**: 4889-4902.
- Fernandez Espinosa A.J., Rodriguez M.T., Rosa J.B., Sanchez J.C.J. 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmos. Environ.* **36**: 773-780.
- Kyotani, T. & Iwatsuki M. 2002. Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2,5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. *Atmos. Environ.* **36**: 639-649.
- Sánchez-Ccoyllo O.R. & Andrade M. F. 2002. The influence meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. *Environ. Pollut.* **116**: 257-263.
- Prieditis H. & Adamson I.Y. 2002. Comparative pulmonary toxicity of various soluble metals found in urban particle dusts. *Exp. Lung Res.* **28**: 563-576.

Agradecimentos

Financiamento FAPESP para Projeto de Pesquisa N° 01/13945-6 e bolsa de pos-doutoramento N° 02/04789-3.

DISCRIMINAÇÃO DE SUÍTES E AMBIENTES TECTÔNICOS DOS PROTÓLITOS DO COMPLEXO MANTIQUEIRA

Sheila Fabiana Marcelino de Souza¹; Beatriz Paschoal Duarte²; José Renato Nogueira²;

1- Pós-Graduação/FGEL/UERJ (sheilafmsouza@yahoo.com.br)

2- TEKTOS/DGRG/FGEL/UERJ

ABSTRACT

This paper presents the results of petrographic and geochemical analysis of 74 samples of orthogneisses from Mantiqueira Complex. This complex constitutes the basement rocks of Andrelândia Basin within the Andrelândia Tectonic Domain, central segment of Ribeira Belt. In this work, this complex was divided into two main gneissic sequences, following Nogueira (1999): Gneissic Sequence 1 and Gneissic Sequence 2. Based on petrological and statistical criteria and most on REE data, it was possible to identify, at least, nine different suites (two in Gneissic Sequence 1 and seven in Gneissic Sequence 2) within this unit.

key words: Mantiqueira Complex, Andrelândia Tectonic Domain, Ribeira belt

1. INTRODUÇÃO E CONTEXTO GEOTECTÔNICO

Este trabalho apresenta a integração de dados de petrografia e geoquímica de 74 amostras de rochas do Complexo Mantiqueira (Duarte, 1998 e Nogueira, 1999), aflorantes na região de Juiz de Fora, setor central da Faixa Ribeira. Esses dados foram analisados quantitativamente, com base em critérios petrológicos e estatísticos.

A Faixa Ribeira representa um cinturão de dobramentos e empurrões, gerado no Neoproterozóico/Cambriano, durante a Orogênese Brasileira, na borda sul/sudeste do Cráton do São Francisco e compreende quatro terrenos tectono-estratigráficos (Heilbron *et al.*, 2000): 1) o Terreno Ocidental, interpretado como resultado do retrabalhamento do paleocontinente São Francisco, é constituído de duas escamas de empurrão de escala crustal (Domínios Andrelândia e Juiz de Fora); 2) o Terreno Oriental representa uma outra microplaca e abriga o Arco Magmático Rio Negro (Tupinambá *et al.*, 1998); 3) o Terreno Paraíba do Sul, que constitui-se na escama superior deste segmento da faixa; e 4) o Terreno Cabo Frio, cuja docagem foi tardia, ocupa pequena área no litoral norte do estado do Rio de Janeiro (Schmitt *et al.*, 1999). O contato entre os terrenos Oriental e Ocidental é marcado por uma zona de cisalhamento de mergulho NW, denominada Limite Tectônico Central (Almeida *et al.*, 1998)

Em todos os diferentes compartimentos do segmento central da Faixa Ribeira podem ser identificadas três unidades tectono-estratigráficas: 1) unidades pré-1,8 Ga. (ortogneisses e ortogranulitos do embasamento); 2) rochas metassedimentares pós-1,8 Ga; e 3) granitóides/charnockitóides brasileiros. O Complexo Mantiqueira, composto de ortogneisses migmatíticos, tonalíticos a graníticos, e anfibolitos associados, constitui o embasamento pré-1,8 Ga das rochas da Megassequência Andrelândia no domínio homônimo do Terreno Ocidental.

2. COMPLEXO MANTIQUEIRA

Adotando a nomenclatura de Nogueira (1999), as rochas do Complexo Mantiqueira foram incluídas em duas grandes seqüências: Seqüência Gnáissica 1, estruturalmente inferior; e Seqüência Gnáissica 2, estruturalmente superior. Das 74 amostras analisadas, 12 (todas estudadas por Nogueira, 1999) são da Seqüência Gnáissica 1 e 62 (estudadas por Nogueira, 1999 e Duarte, 1998), da Seqüência Gnáissica 2. O tratamento dos dados litogeoquímicos foi quantitativo e teve como base critérios petrológicos e/ou estatísticos, fundamentados, principalmente, no comportamento de elementos terras raras, considerados imóveis, e nas razões $[La/Yb]_N$.

2.1. Seqüência Gnáissica 1

As rochas básicas a ácidas da Seqüência Gnáissica 1 pertencem a duas séries distintas: série subalcalina, de afinidade toleítica, no caso das rochas básicas; e série subalcalina, de afinidade calcioalcalina, no caso das intermediárias a ácidas (Fig. 1A e B).

A série toleítica compreende dois conjuntos litológicos distintos que Nogueira (1999) classificou como metagabros e anfibolitos. A análise quantitativa dos resultados geoquímicos das rochas dessa série mostrou que esta é petrogeneticamente heterogênea. Dado que as razões $[La/Yb]_N$ variam mais que 1,5 vezes (variação é de 1,74 a 6,49), o que é considerado alto para rochas cogenéticas, pode-se verificar a existência de, no mínimo, dois conjuntos distintos (Fig. 1C): 1) metagabros com $[La/Yb]_N$ entre 3,40 e 4,97, que definem uma suíte (tipo E-MORB e/ou intraplaca); e 2) anfibolitos com $[La/Yb]_N$ entre 1,74 e 6,49 (fontes do tipo E-MORB e/ou intraplaca), cuja ampla variação nos valores de $[La/Yb]_N$ sugere a existência de mais de uma suíte (Fig. 1).

A série calcioalcalina inclui apenas duas amostras do conjunto das rochas estudadas, o que restringe as possibilidades da aplicação de tratamentos quantitativos mais eficientes.

2.2. Sequência Gnáissica 2

As rochas da Sequência Gnáissica 2 pertencem a duas séries distintas: série calcioalcalina (rochas intermediárias a ácidas); e série transicional (rochas básicas, tanto de afinidade toleítica, quanto alcalina) (Fig. 2A e B). Dentre as rochas da série transicional, foram identificados 2 conjuntos (Fig. 2C): 1) rochas basálticas toleíticas, com $[La/Yb]_N$ entre 2,13 e 4,72 (fontes do tipo E-MORB e/ou intraplaca); e 2) rochas basálticas de afinidade alcalina, com $[La/Yb]_N$ entre 11,79 e 22,78 (intraplaca alcalina). As rochas da série calcioalcalina foram agrupadas em cinco diferentes conjuntos, corroborando a classificação de campo e petrológica feita por Duarte (1998) e Duarte *et al.* (2004) (Fig. 2D): 1) ortognaisses migmatíticos quartzo dioríticos a tonalíticos, com $[La/Yb]_N$ entre 11,37 e 38,26; 2) ortognaisses bandados de composição quartzo diorítica a granodiorítica, com $[La/Yb]_N$ entre 4,35 e 9,28; 3) ortognaisses homogêneos de composição tonalítica a granítica, com $[La/Yb]_N$ entre 16,57 e 38,59; 4) leucognaisses brancos de composição tonalítica/trondhjemítica a granítica, com $[La/Yb]_N$ entre 46,69 e 65,06; e 5) ortogneisse róseo porfiroclástico de composição tonalítica a granítica, com $[La/Yb]_N$ entre 82,70 e 171,36. Diagramas discriminantes de ambientes tectônicos sugerem que as rochas da série calcioalcalina representam granitos de arco vulcânico (Fig. 2E).

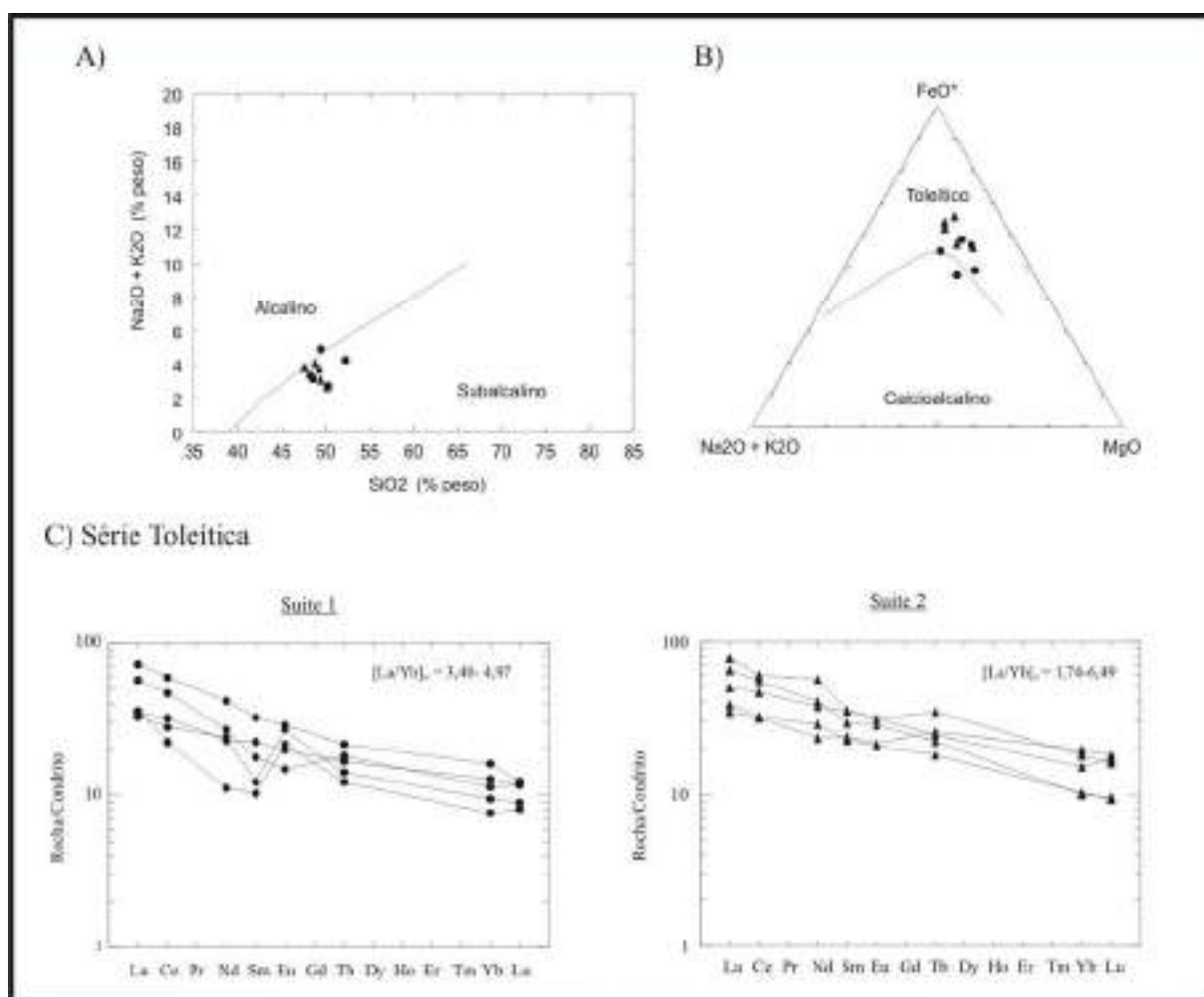
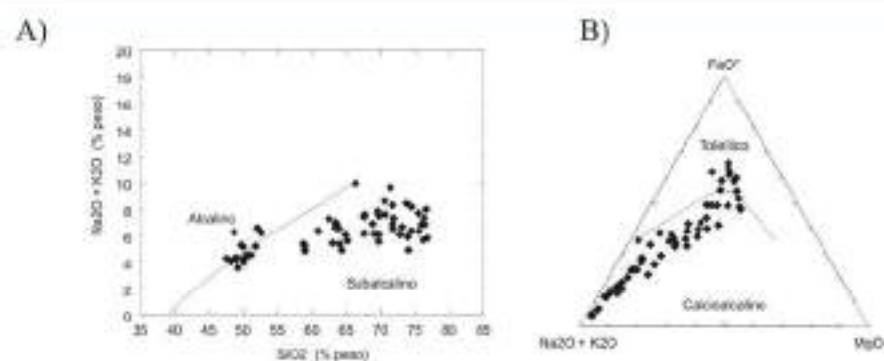
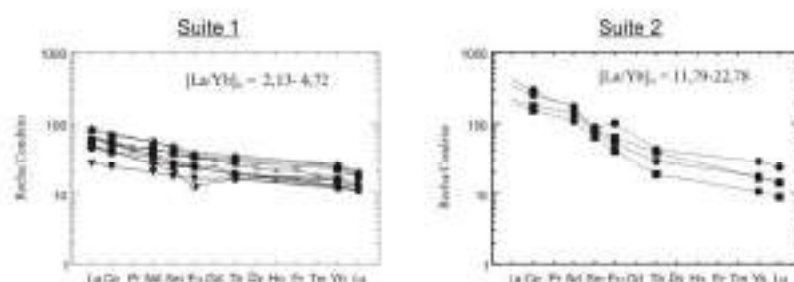


Figura 1 - Diagramas para a Sequência Gnáissica 1: A) Diagrama sílica x álcalis (Irvine & Baragar, 1971); B) Diagrama AFM (Irvine & Baragar, 1971); C) Padrões de distribuição de elementos Terras Raras (ETR) normalizados para condrito (Boynton, 1984), para série toleítica.



C) Série Transicional



D) Série calcioalcalina

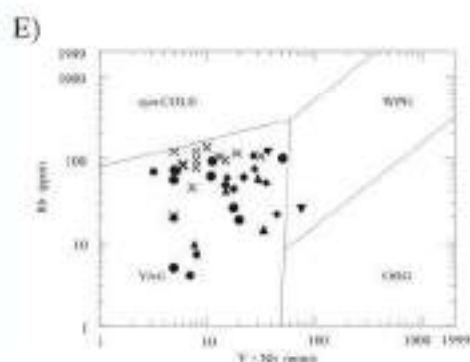
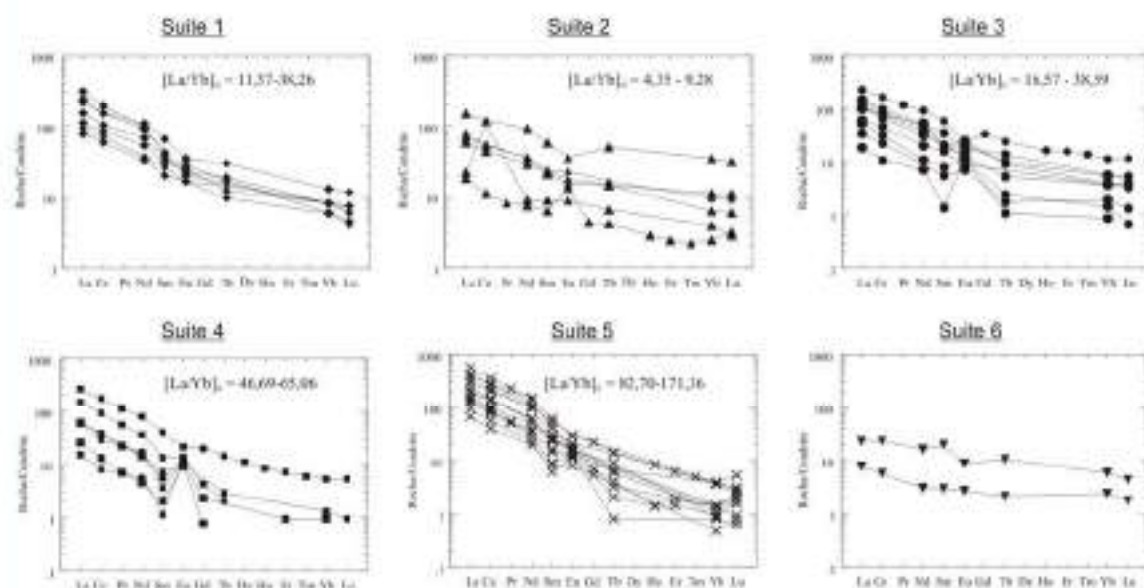


Figura 2 - Diagramas para a Sequência Gnáissica 2: A) Diagrama sílica x álcalis (Irvine & Baragar, 1971); B) Diagrama AFM (Irvine & Baragar, 1971); C) Padrões de distribuição de elementos Terras Raras (ETR) normalizados para condrito (Boynton, 1984), para série transicional; D) Padrões de distribuição de elementos Terras Raras (ETR) normalizados para condrito (Boynton, 1984), para série calcioalcalina; E) Diagrama discriminante de ambiente tectônico (Pearce *et al.*, 1984).

3. CONCLUSÃO

O Complexo Mantiqueira compreende uma grande variedade de ortognaisses de composição tonalítica a granítica e localmente ortoanfibolitos. Quimicamente são caracterizados por rochas intermediárias à ácidas, rochas básicas toleíticas e rochas alcalina a transicional.

A análise quantitativa de dados de litogeoquímica do Complexo Mantiqueira, baseada em critérios petrológicos e estatísticos, e, principalmente, no comportamento de elementos considerados imóveis e suas razões, levou à identificação de no mínimo 9 suíte, sendo duas suítes na seqüência 1 e 5 suítes na seqüência 2. Essa abordagem mostrou que esta unidade litológica é extremamente heterogênea, incluindo diversos grupos petrogeneticamente distintos.

Dados geocronológicos de U-Pb em zircão de duas suítes da seqüência 2 (Heilbron *et al.*, 2001; Duarte *et al.*, 2005), mostram idades paleoproterozóicas diferentes - suíte 2 (2,2 Ga) e suíte 5 (2,15 Ga) -, demonstrando que essas suítes, embora tenham características químicas de um mesmo ambiente tectônico, foram, provavelmente, formadas em eventos colisionais distintos. Duarte *et al.* (2004) sugeriu ambiente de arco vulcânico do tipo cordilherando, o que corrobora com os dados obtidos neste trabalho. Dados Sm-Nd (rocha total) e U-Pb em zircão (SHRIMP) foram obtidos para todas as suítes identificadas e encontram-se em fase de correção e tratamento.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Almeida, J.C.H.; Tupinambá, M.; Heilbron, M. & Trow, R. 1998. Geometric and Kinematic Analysis at the Central Tectonic Boundary of the Ribeira Belt, Southeastern Brazil. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 40, Anais.* p. 32.
- Boynton, W.R. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements meteorite studies. *In: Henderson, P. (ed). Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, Amsterdam, pp.: 63-114.
- Duarte, B. P. 1998. *Evolução Tectônica dos Ortognaisses dos Complexos Juiz de Fora e Mantiqueira na Região de Juiz de Fora: Geologia, Petrologia e Geoquímica*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 284p.
- Duarte, B.P., Heilbron, M., Ragatky, D., Valente, S.C. 2005. Mantiqueira and Juiz de Fora Complexes: reworked basement units within a Western Gondwana mobile belt in Brazil. *In: Gondwana 12 - Geological and Biological Heritage of Gondwana, Abstracts*, p.142
- Duarte, B.P.; Valente, S.C.; Heilbron, M.; & Campos Neto, M.C. 2004. Petrogenesis of the Orthogneisses of the Mantiqueira Complex, Central Ribeira Belt, SE Brazil: an Archaean to Palaeoproterozoic Basement Unit Reworked During the Pan-African Orogeny. *Gondwana Research*, 7 (2): 437-450.
- Heilbron M.; Mohriak, W.U.; Valeriano, C.M.; Milani, E.; Almeida, J.C.H.; & Tupinambá, M. (2000). From Extension to Collision: The roots of the Southeastern Continental Margin of Brazil. *In: Mohriak, W.U. & Talwani, M. (eds) Atlantic rifts and continental margins*. American Geophysical Union, Geoph. Monogr. Ser. 115, pp.: 1-32.
- Irvine, T. N. & Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. Jour. Earth Science*, 8: 523-548.
- Heilbron, M.; Machado, N. & Duarte, B.P. 2001. Evolution Of The Paleoproterozoic Transamazonian Orogen In Se Brazil: A View From The Neoproterozoic Ribeira Belt. *In: Geological Association Of Canada/Mineralogical Association of Canada, Joint Annual Meeting, Abstracts*, 26, p. 61.
- Nogueira, J.R. 1999. *Evolução geológica dos terrenos de alto grau metamórfico da Faixa Ribeira na região de Juiz de Fora, Minas Gerais*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Campinas, 190 p.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W. e Tindle, A.G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, pp.: 956-983.
- Schmitt, R.S.; Trouw, R.A.J. & Van Schmus, W.R. 1999. The characterization of a Cambrian ($\approx$ 520 Ma) tectonometamorphic event in the Costeiro Domain of the Ribeira Belt, using U-Pb in syntectonic veins. *In: Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos. Extended Abstracts*.
- Tupinambá, M.; Teixeira, W.; Heilbron, M. & Basei, M. (1998). The Pan-African/Brasiliano arc-related magmatism at the Costeiro Domain of the Ribeira Belt, southeastern Brazil: new geochronological and lithogeochemical data. *In: International Conference on basement tectonics*, 14, *Abstracts*, pp.: 12-14.

EMPREGO DE ARGILAS CAULÍNICAS NO TRATAMENTO DE ÚLCERA VENOSA EM IDOSOS

Amara Maria dos Santos. Enfermeira, SEMEHAR, Recife, PE; pós-Graduação Univ. Est. Ceará.

Bárbara Pereira d'Alencar. Enfermeira, Univ. Est. Ceará

Celerino A. Carriconde, Médico, SEMEHAR, Recife-PE.

Eldemar A. Menor, geólogo, Depto. Geologia CTG/UFPE

Resumo

Este trabalho aborda resultados preliminares sobre a aplicação de argilominerais caulínicos no tratamento de úlcera venosa em pessoas idosas. A pesquisa está sendo realizada no SEMEHAR - Associação de Serviço de Medicina Holística para Ação Revitalizadora, Recife-PE. Os resultados dos benefícios terapêuticos do tratamento, na cura das feridas, são interpretados segundo a satisfação dos pacientes em seus depoimentos.

Palavras-Chave: Argila caulínica, úlcera venosa, benefícios terapêuticos, idosos.

Abstract

The use of kaolinic clay minerals in the treatment of veined ulcer in old people

This work shows preliminaries results of a study about kaolinic clay minerals application in the treatment of veined ulcer in old people. This research has being accomplished in the Associação de Serviço de Medicina Holística para Ação Revitalizadora/SEMEHAR, Recife-PE. The results of the therapeutic benefits interesting the clay mineral application in the cure of the wounds, are interpreted in the patients' satisfaction with this treatment.

Key words: Kaolinic clay, veined ulcer, therapeutic benefits, elderly.

Introdução

As úlceras venosas em idosos são lesões crônicas de membros inferiores, geralmente localizadas abaixo do joelho até o pé, provenientes da insuficiência venosa, arterial e outras etiologias. A insuficiência do retorno do sangue venoso superficial e valvular do sistema venoso profundo dificulta o processo cicatricial dessas feridas, causando grande impacto ao bem-estar do indivíduo. No Brasil há poucos registros sobre as incidências de úlceras venosas. Sabe-se que nos atendimentos ambulatoriais, e domiciliares, os tratamentos não conseguem minimizar satisfatoriamente esses ferimentos, particularmente no caso de pacientes idosos de baixa renda, tendo em vista os custos exigidos pelo prolongado tempo para a cura (SBACV-RJ, 2006). Assim, a incidência desses casos constitui um problema social grave, sendo responsável por um aumento da morbidade e mortalidade de pessoas idosas.

O uso terapêutico de argilas remonta à antiguidade, aos tempos de Hipócrates (460 a 337 a.C.), médico grego considerado o pai da Medicina (Acharan, 1979). No Egito registra-se o uso da terra de Lemnos para mumificação de corpos, preservação de alimentos e tratamentos terapêuticos, por médicos gregos, árabes e romanos, como Dioscórides, Avicena, Galeno e Plínio. Defendia-se o uso de argilas para tratamento de pessoas, e também animais, acometidos de reumatismo e paludismo, com aplicações por todo o corpo, objetivando reduzir a alta temperatura (Dextreit, 1989). Outras referências e citações sobre essa geoterapia podem ser encontradas em Schineider (1985), Bourgeois (1986), Santos (1991), Santos (2000), Giovanini (2005). Esses procedimentos eram utilizados há algumas gerações no Brasil, como "sabedoria popular", para tratamento de processos inflamatórios e caxumba. Na Associação de Serviço de Medicina Holística para Ação Revitalizadora – SEMEHAR (Recife-PE) vêm sendo utilizadas argilas caulínicas como cataplasma nos tratamentos de úlcera venosa em idosos, como forma alternativa de tratamento, sobretudo para pacientes de baixa renda. Várias instituições nos Estados de Curitiba, São Paulo, Minas Gerais e Pernambuco, utilizam essa geoterapia para revitalização geral e tratamento de úlceras venosas em idosos.

O termo argilomineral é aplicado a minerais aluminosilicáticos hidratados, com dimensões $\leq 2 \mu\text{m}$, encontrados em sedimentos e solos (Krauskopf, 1967). Compreende vários grupos minerais, dentre eles: caulinitas, esmectitas, cloritas, etc., que, habitualmente, provêm da alteração de aluminosilicatos primários (geralmente feldspatos), por hidrólise (Krauskopf, *op.cit*). Nesse trabalho são apresentados resultados obtidos com a utilização de argilas caulínicas no tratamento de úlcera venosa, identificando-se seus benefícios terapêuticos conforme evidências fotográficas. Nesse estágio, o estudo é de natureza descritiva, com enfoque qualitativo, uma vez que responde a pontos muito particulares do universo estudado. Segundo Minayo *et al.* (2002), a pesquisa qualitativa se preocupa com o nível de realidade que não pode ser quantitativa, ou seja, trabalha-se com uma natureza de significados, aspirações, crenças, valores e atitudes.

Materiais e métodos

Na pesquisa participaram 6 pacientes, três do sexo masculino e três do sexo feminino, com idade mínima de 60 anos, e renda familiar máxima de um salário mínimo, admitidos para tratamento inicial de úlcera venosa crônica,

cl clinicamente diagnosticada. Essa população estudada é baseada no conhecimento prévio sobre a população, o que permite selecionar os sujeitos tpicos para o estudo (Polit *et al.*, 2004).

Os dados vêm sendo planilhados desde janeiro 2007, devendo se estender até dezembro 2007, em prontuários onde constam: identificação do sujeito pesquisado, tipo de medicação usada anteriormente, data de início do tratamento, tipo de úlcera, aparência e estágio da ferida com suas dimensões e comprimento, características do tecido ao redor da ferida e sua coloração, tipo de tecido interno, tipo de exsudato, culturas (análises), tipo de tratamento adotado com o argilomineral e sua duração. Tomadas fotográficas são feitas a partir do engajamento do sujeito no projeto de pesquisa, e da, mensalmente, ou quando um acontecimento merecer registro, para estudo do estágio evolutivo da ferida. Estão sendo colhidos os registros de depoimentos dos pacientes, suas expectativas e satisfação com o tratamento, por meio de gravações, transcritas e dispostas em categorias, para análise.

A coleta de argilas, e as técnicas de sua aplicação como base da terapêutica na cura de úlcera venosa, podem ser encontradas em diversos trabalhos: Schneider (1985), Santos (1999), Giovanini (2005). Cuidados são recomendados na extração para finalidades medicinais, para evitar sua contaminação, notadamente por agentes tóxicos ou patognicos. A coleta deve ser procedida em terrenos não contaminados, distanciados de estradas, depósitos de lixo, fábricas, estábulos ou bairros residenciais (Giovanini, *op. cit.*), e a uma profundidade que possa assegurar ausência de materiais orgânicos do solo. Uma vez coletado e processado, o produto deve ser preservado em local limpo, livre de insetos e de trânsito de pessoas e animais, poeira, ou outros agentes contaminantes. Sua estocagem é feita em sacos plásticos hermeticamente fechados, após peneiramento abaixo de 100 mesh. O produto caulínico utilizado nessa pesquisa provm de jazida de caulim da Mineração Brennand, localizada na região de Picos, Piauí. O material é de natureza sedimentar, pertencente a camadas argilosas da Formação Pimenteiras, de idade Siluro-Devoniana.

Adequadamente preparados, produtos argilosos podem ser utilizados para diferentes fins terapêuticos (Santos 2001, apud Giovanini 2005; Schneider, 1985), com diferentes formas de aplicação. No presente caso empregou-se a técnica de curativo com “creme de argila” (pasta do argilomineral com água deionizada). Schneider (*op. cit.*) menciona que o uso externo de materiais argilosos tem capacidade de adsorver toxinas e outras secreções de feridas ou úlceras de pele, ou das mucosas inflamadas. Esclarece que “a força de adsorção das argilas”, ou seja, a força pela qual outras substâncias se fixam a ela, tem relação com o tamanho de suas partículas. Quanto menores essas partículas, tanto maior a superfície de contato destas e, conseqüentemente, a sua força de adsorção.

Análises químicas de duas amostras do produto caulínico (Tab. 1), utilizado no tratamento de úlcera venosa em idosos, apresentaram resultados semelhantes, posto que provm de um mesmo perfil geológico, e de uma mesma camada sedimentar. Estequiometricamente, esses produtos são compostos basicamente de silicato de alumínio hidratado (caulinita), com presença residual de quartzo (excesso de SiO₂) e de óxidos de Fe e de Ti. A caulinita perfaz aproximadamente 95% do sedimento total. Análises em DRX (p desorientado) comprovaram sua presença dominante, associada a quantidades reduzidas de quartzo. Análises bacteriológicas, das mesmas amostras de caulim, realizadas no Laboratório de Processos Fermentativos – Dep. de Antibioticos UFPE, forneceram resultados semelhantemente negativos (Tab. 2).

Tab. 1: Análises químicas de duas amostras de argilominerais da região de Picos, jazida da Mineração Brennand (produto *in natura*, abaixo de 100 mesh). Laboratório: Actlab’s, Ontário - Canadá

Resultados analíticos	Amostra IV-1 %	Amostra IV-2 %
Sílica, (SiO ₂)	45,04	46,47
xido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	36,50	36,03
xido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	2,46	2,66
xido de Magnésio (MgO)	< 0,01	0,25
xido de Cálcio (CaO)	0,21	0,15
xido de Potássio (K ₂ O)	0,07	0,27
xido de Sódio (Na ₂ O)	0,07	0,11
xido de Titânio (TiO ₂)	0,58	0,46
xido de Fósforo (P ₂ O ₅)	0,26	0,12
Perda ao fogo (1300°C)	14,39	13,30

Tab. 2: Análise bacteriológica de duas amostras de caulim, Jazida da Mineração Brennand, Picos, Piauí.
Produto *in natura*, após peneiramento abaixo de 100 mesh.

Ensaio	Amostras IV 1 e IV-2
Bactérias coliformes	Ausentes
Bactérias aeróbicas ou anaeróbicas, facultativas em placas com ágar-nutritivo	Ausentes
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Ausentes
Leveduras e fungos filamentosos em ágar-Sabouraud	Ausentes
Bactérias esporuladas	Ausentes
Contagem total de bactérias heterotróficas e fungos	< 2UFC/mL (unidades formadoras de colônias/mL, para bactérias e fungos)

As aplicações da “pasta de argila” (Fig. 1a), com espessura de 0,5-1cm, são feitas cobrindo toda a extensão do ferimento, após limpeza do mesmo com soro fisiológico e enxugamento com gaze esterilizada. A consistência inicial da pasta é assegurada pela mistura de produto caulínico com água deionizada até uma condição cremosa, permitindo sua aplicação com espátula, enfaixamento com gaze esterilizada e fixação com faixa crepe (fig. 1b), assim permanecendo de 4 a 12 horas, quando se faz sua remoção sob cuidados ambulatoriais. A continuidade do tratamento não é interrompida até cicatrização, podendo, conforme a extensão e gravidade inicial do ferimento, e conforme respostas fisiológicas de cada paciente, durar de 3 a 6 meses. Nenhum tratamento alopático coadjuvante é recomendado, mas apenas uma dieta “mais natural”.



Fig. 1a, 1b: Tratamento ambulatorial: Início de aplicação da pasta de argila (a); enfaixamento final (b)

Resultados e discussão

De uma forma geral, na amostragem investigada, a retração do ferimento (Figs. 2a, 2b), a atenuação dos odores, e a sensação de conforto fisiológico, têm sido observadas desde as aplicações iniciais. Visualmente, observa-se também a diminuição progressiva de exsudatos, ao longo do tratamento. Hipoteticamente, acredita-se que as qualidades terapêuticas da “pasta de argila” dependem das dimensões reduzidas (<2µm) dos particulados que a integram, sobretudo da taxa de colóides presentes no caulim utilizado, conferindo-lhe um poder de adsorção suficientemente forte para remover células mortas e exsudatos dos ferimentos, permitindo-lhe funcionar como eficiente vetor no processo de cicatrização natural. Determinações de Carbono Orgânico Total, assim como de C-N-H-S, deverão ser procedidas nas amostras de pasta pré e pós-tratamento, a fim de se caracterizar a atuação das cataplasmas caulínicas como removedores de células mortas e compostos orgânicos patogênicos dos ferimentos.



Fig. 2a, 2b: Paciente IBB, 60 anos, estágio inicial (a) e estágio evolutivo (b) aos 6 meses de tratamento

Conclusões

A terapia de aplicação tópica de argila caulínica, como cataplasma nos tratamentos de úlcera venosa crônica em idosos, vem confirmando resultados positivos. Constatou-se, em toda a amostragem dos pacientes, ao longo do tratamento, a regressão no tamanho, comprimento e profundidade das feridas, além da diminuição de exsudatos, sugerindo possibilidades de cicatrização completa. Os depoimentos dos pacientes ratificam o conforto e o bem-estar sentidos durante o tratamento, resultando em elevada satisfação e melhoria na qualidade de suas vidas.

A prática vem demonstrando que a utilização de argilominerais é um procedimento tópico possível de ser feito pelos profissionais de saúde, para terapia de feridas em pessoas idosas. Além de eficaz, seu baixo custo é acessível até para as camadas mais pobres da população. Conforme resultados obtidos, recomenda-se a continuidade das pesquisas e o emprego dessa geoterapia, sob acompanhamento médico, principalmente para clientes de baixa renda.

REFERÊNCIAS

- ACHARAN, M. L. Medicina natural ao alcance de todos. S. Paulo, Ed. Hermes, 1979, p. 158-166.
- BOURGEOIS, P. Curativi con l'argilla. Milano, Ed. Giovanni de Vecchi, 1986, 120 p.
- BRÜNING, J. A saúde brota da natureza. Curitiba: Ed. EDUCA, 1990, p. 206-212.
- DEXTREIT, R. El poder curativo de la argilla. Barcelona, Ed. IBIS, 1989, 224 p.
- GIOVANINI, T. Utilização de argila nos cuidados de enfermagem. Enfermagem Brasil, R. Janeiro, v. 4 (3), p. 15-19, 2005.
- KRAUSKOPF, K. Introduction to Geochemistry. New York, McGraw-Hill Book Comp., 706 p.
- MINAYO, M. C. S. et al. Pesquisa social: teoria, método e criatividade. In: M.C.S. Minayo (Edit.): Ciência, técnica e arte: o desafio da pesquisa social. Petrópolis, Ed. Vozes, 2002, p. 9-29.
- POLIT D. F., BECK C. T. & HUNGLER B. P. Fundamentos de pesquisa em enfermagem: métodos, avaliação e Utilização, 5. ed., Porto Alegre, Ed. Artmed, 2004, 231 p.

SANTOS, A. M. Cura-te com argila: tratamento com argila, práticas não convencionais. Recife, s/d, 1991, 66 p.

SBAVC-RJ. Relatório Interno. Soc. Brasileira de Angiologia e Cirurgia Vascular do Rio de Janeiro, 2006.

Disponível em: <<http://www.sbacvrj.com.br>>. Acesso em 25 maio 2006.

SCHINEIDER. E. La salud por la naturaleza. Madrid, Enciclopédia Científica de Medicina Natural, 1985, p. 385-448.

Origem do flúor em águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: uma aproximação através de ferramentas estatísticas

Arthur Schmidt Nanni, arthursn@fepam.rs.gov.br – FEPAM - IG/UFRGS

Ari Roisenberg, ari.roisenberg@ufrgs.br - IG/UFRGS

Jandira Fachel, fachel@ufrgs.br - IM/UFRGS

Gilberto Mesquita, nae@mat.ufrgs.br - IM/UFRGS

Cristiano Danieli, cristianodanieli@pop.com.br - IG/UFRGS

Abstract

Principal component analysis is applied to 309 groundwater chemical data information from wells in the Serra Geral Aquifer System. Correlations among seven hydrochemical parameters are statistically examined. A four-component model is suggested and explains 81% of total variance. Component 1 represents calcium-magnesium bicarbonated groundwaters with long time of residence. Component 2 represents calcium and sodium sulfated and chlorinated groundwaters; Component 3 represents sodium bicarbonated groundwaters; and Component 4 is characterized by sodium sulfated with high fluoride facies. The components' spatial distribution shows high fluoride concentration along analyzed tectonic fault system and aligned on northeast direction in other areas, suggesting other hydrogeological fault systems. High fluoride concentration increases according to groundwater pumping depth. The Principal Component Analysis reveals features of the groundwater mixture and individualizes water facies. In this scenery, it can be determine hydrogeological blocks associated with tectonic fault system here introduced.

Palavras-chave: Flúor, água subterrânea, fluorose, geoestatística, hidroquímica

INTRODUÇÃO

A escassez dos recursos hídricos superficiais e a crescente demanda de águas próprias para o consumo humano exige a busca de recursos hídricos subterrâneos pela crescente utilização no abastecimento público. Em razão dos baixos custos com o tratamento químico e técnicas cada vez mais acessíveis de exploração, as águas subterrâneas são consideradas como elemento estratégico ao desenvolvimento humano.

A ocorrência de águas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) com teores impróprios de flúor para o consumo humano tem causado uma intensa discussão em relação à origem e distribuição deste elemento. Várias regiões no Estado do Rio Grande do Sul vêm sofrendo graves impactos com incidência de fluorose e conseqüente dispêndio de finanças públicas na busca de alternativas para o abastecimento de comunidades, sobretudo as comunidades rurais.

Dentre as hipóteses para o enriquecimento em F^- em águas subterrâneas, a interação água-rocha em prolongado tempo de residência é bastante aceita no meio científico (Kim, 2005, Carrilo-Rivera et al., 2002, Fraga, 1992). Esta hipótese de filiação litoquímica para altas concentrações de F^- foi descrita como atrelada à acumulação de águas evaporadas em zonas de fluxo lento no SASG no Estado do Paraná (Fraga, 1992).

Outra hipótese está alicerçada no controle estrutural das águas subterrâneas do SASG. Esta hipótese baseia-se na conexão hidráulica entre diferentes aquíferos, por intermédio de estruturas tectônicas que possibilitam a ascensão de águas de aquíferos sotopostos ao SASG (Fig. 1), como o Sistema Aquífero Guarani (SAG), aquíferos associados a estratos permo-carboníferos da Bacia do Paraná ou mesmo aquíferos fraturados do Escudo Cristalino. Neste caso, resultam águas com diversas condições de mistura (Lisboa & Menegotto, 1997, Portela Filho, 2002, Fraga, 1992), gerando várias fácies hidroquímicas no SASG.

No presente trabalho foram considerados dados hidrogeoquímicos de 309 poços tubulares profundos utilizados no abastecimento público, cuja captação dá-se exclusivamente no SASG (Fig. 1).

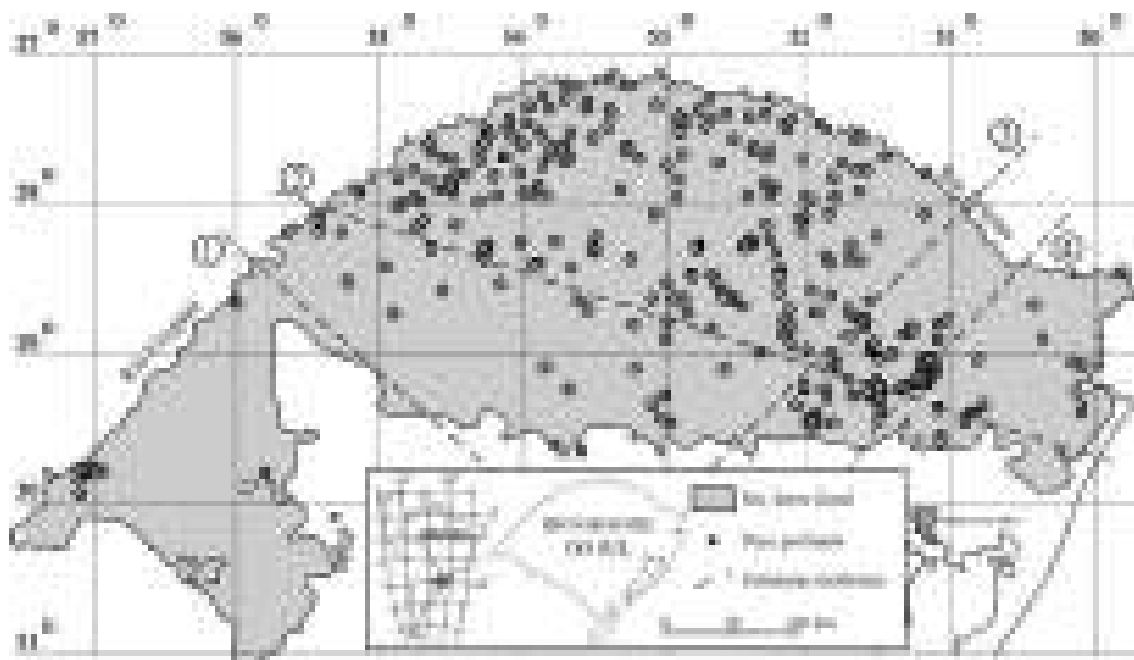


Figura 1: Localização dos poços analisados e principais estruturas tectônicas: (1) Mata-Jaguari, (2) Terra de Areia-Posadas, (3) Perimpó, e (4) Leão.

METODOLOGIA

A Análise Fatorial de Componentes Principais (AFCP) foi utilizada para separar as fácies hidroquímicas existentes no SASG. Este procedimento é realizado para facilitar a interpretação de um grande número de variáveis através da maximização das diferenças entre elas (Invernizzi & Oliveira, 2004).

A AFCP foi testada para 2, 3 e 4 componentes principais e normalizada para o valor de 1, mínimo *eigenvalue* aceito (Kaiser, 1958). Posteriormente, os *outliers* foram cortados através de análise visual em *boxplots* e em gráficos de dispersão para as variáveis F^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- . Estes parâmetros foram assim selecionados por possibilitarem a classificação das águas e suas fácies segundo o diagrama de *Piper* e restringir a análise ao foco do fluoreto, evitando interferências de outros parâmetros na AFCP.

RESULTADOS

A AFCP com 4 componentes mostrou os melhores resultados na determinação de fácies hidroquímicas, demonstrando em quais grupos o F^- está associado. A análise com 4 componentes explicou 81% da variância total e, praticamente, isolou o F^- em uma delas (Tab.1).

Tabela 1: Matriz rotacionada com 4 componentes e seus parâmetros característicos.

Parâmetros	Componentes			
	1	2	3	4
Mg^{2+}	.874	.063	.072	.139
Ca^{2+}	.811	.231	-.045	-.043
Na^+	-.143	.188	.870	.271
Cl^-	.353	.707	.206	-.051
HCO_3^-	.572	.095	.699	-.091
SO_4^{2-}	.030	.872	.074	.237
F^-	.067	.145	.150	.956
Variância explicada	37.433	20.260	12.694	10.770
% cumulativa da variância	37.433	57.693	70.386	81.156

A Componente 1 é principalmente influenciada por HCO_3^- , Ca^{2+} , e Mg^{2+} e representa águas bicarbonatadas cálcicas e magnesianas com longo tempo de residência, evidenciado pelo Mg^{2+} . A Componente 2 é definida por SO_4^{2-} e Cl^- , compreendendo águas cloretadas e sulfatadas, cálcicas e sódicas. A Componente 3 é marcada por HCO_3^- e Na^+ , representada por águas bicarbonatadas sódicas. O F^- seguido de Na^+ e SO_4^{2-} definem a Componente 4, que compreende a fácies de alto F vinculada ao sódio e sulfato.

O fluoreto participa com similar intensidade nas Componentes 2 e 3, sugerindo duas origens para as águas que contém altas concentrações de fluoreto, associadas a águas bicarbonatadas sulfatadas e sódicas.

Baseado no resultado de componentes foi executada a análise de agrupamento para nove *clusters*, pois esta demonstrou a melhor individualização das fácies hidroquímicas. Posteriormente foi realizada a interpretação dos *clusters* com base nos valores centrais de cada. Assim, cada cluster foi renomeado conforme a predominância de cada íon (Tab. 2). No intuito de facilitar a interpretação, as componentes receberam denominações do acordo com os íons que as definem. Desta forma, a Componente 1 foi renomeada como **CaMg**, a Componente 2 como **SO4**, a Componente 3 como **Na** e a Componente 4 como **F**.

Tabela 2: Escores centrais para cada cluster, componentes predominantes e reclassificação de nomes.

Componente	Cluster								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaMg	1.6143	-0.6137	-0.228	0.511	-0.152	-0.724	2.042	-0.722	-1.720
SO4	0.987	4.411	-0.377	-1.198	-0.113	9.303	-0.236	-0.260	-0.348
Na	-0.892	3.032	-0.881	-0.667	-0.305	-0.845	1.092	1.653	2.691
F	-0.330	-1.357	1.244	6.986	-0.250	2.849	0.285	-0.034	4.786
Casos	22	2	19	3	212	2	11	36	2
Fácies Hidroquímica	CaMg	SO4Na	F	F	Meteórica	SO4F	CaMg	Na	NaF

Os *clusters* 3 e 4 são compostos predominantemente pela fácies **F**. Os *clusters* 1 e 7 compreendem a fácies **CaMg**. O *cluster* 8 é composto pela fácies **Na**. Os demais *clusters* mostram predominância de duas componentes, originando assim, as fácies **SO4**, **SO4F** e **NaF**.

A distribuição espacial das fácies hidroquímicas confirmam a relação entre as altas concentrações de fluoreto e os sistemas de falhas Mata-Jaguari, Terra de Areia-Posadas, Perimpó, e Leão (Fig. 2).

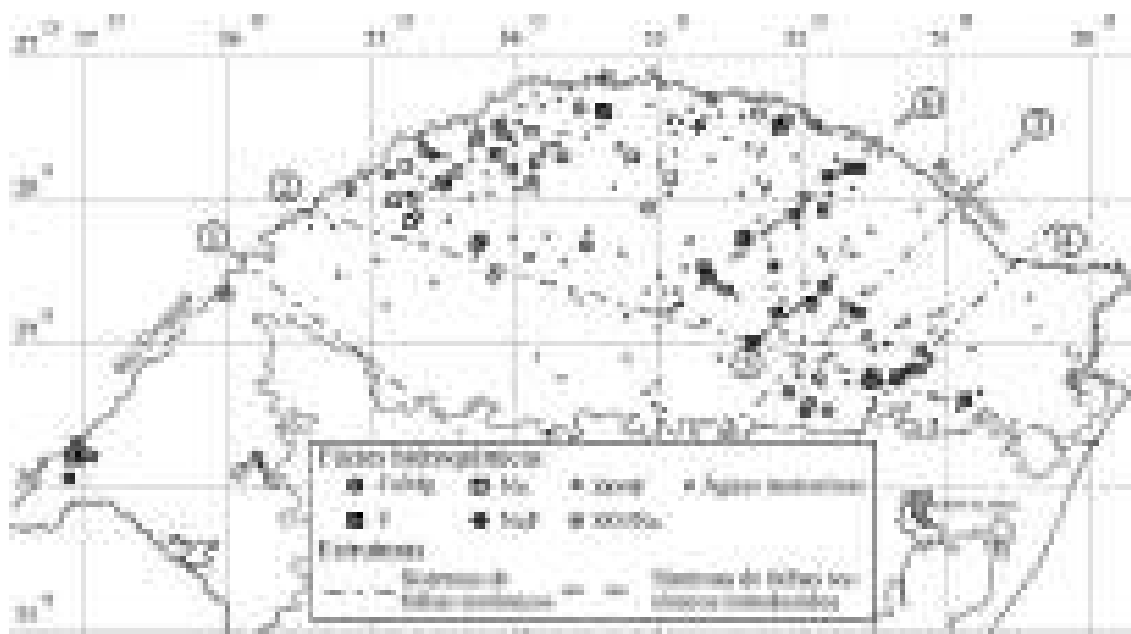


Figura 2: Distribuição das componentes, sistemas de falhas descritos e sistemas de falhas hidrogeológicos sugeridos Fontoura Xavier – Paraí (5) e Victor Graeff – Barracão (6).

A Fácies de **Águas Meteoricas** ocorre em todo o SASG evidenciando o principal processo de recarga das águas subterrâneas deste sistema. A fácies **CaMg** está vinculada às zonas de descarga do SASG nas regiões oeste, noroeste e sudeste da área de trabalho. A fácies **Na** é dominante na região noroeste, onde a Fm. Serra Geral apresenta máxima espessura, individualizando um bloco hidrogeológico, no qual águas ascendentes são enriquecidas em Na^+ . A fácies **SO₄Na** aparece apenas no alinhamento nordeste do Rio Uruguai e a fácies **SO₄F** está presente apenas na seção leste-oeste do mesmo corpo hídrico. A fácies **NaF** está espacialmente vinculada ao bloco hidrogeológico da fácies **Na** e mostra que, em poucos locais, pode haver ascensão de águas ricas em fluoreto.

A Fácies **F** compreende águas com as mais elevadas concentrações de fluoreto e está distribuída na porção centro-nordeste do SASG. A distribuição dos poços compreendidos por esta fácies é paralela aos sistemas de falhas Terra de Areia-Possadas, Leão e Perimpó, corroborando a ocorrência de recarga ascendente. Desta forma, são sugeridos e introduzidos no presente estudo os sistemas de falhas Fontoura Xavier-Paraí e Victor Graeff-Barracão, paralelos aos sistemas Leão e Perimpó (Fig. 2).

CONCLUSÕES

A análise de componentes principais mostrou-se eficiente ferramenta para determinação de fácies hidrogeoquímicas de águas subterrâneas no SASG. A distribuição espacial destas fácies confirma a presença de blocos hidrogeológicos limitados por alinhamentos tectônicos. Dois novos sistemas de falhas estão aparentemente presentes na porção central da área de estudo, indicadas pela distribuição de águas com altas concentrações de fluoreto. A condição de sistema aquífero é reafirmada, considerando a complexidade das misturas químicas, processos de recarga e percolação através da trama fraturada.

Bibliografia

- CARRILO-RIVERA, J. J.; CARDONA, A.; EDMUNDS, W. M. Use of abstraction regime and knowledge of hydrological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Potosí basin, Mexico, 2002.
- FRAGA, G. C. Origem de fluoreto em águas subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Botucatu e Serra Geral da Bacia do Paraná, 1992.
- KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation factor analysis. 1958.
- KIM, K.; JEONG, G. Y. Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula, 2005.
- LISBOA, N. A.; MENEGOTTO, E. Diferenciações hidrogeoquímicas no sistema aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul, 1997.
- PORTELA FILHO, C. V.; FERREIRA, F. J. F.; ROSA FILHO, E. F.; BUCHMANN, A. C.; ROSTIROLLA, S. P. Estudo preliminar da conexão entre os Aquíferos Serra Geral e Guarani com base em dados aeromagnetométricos e hidroquímicos, 2002.

MÉTODOS DE MINERAIS INDICADORES E GEOQUÍMICOS PARA LOCALIZAR FONTES PRIMÁRIAS DE DIAMANTE NA CHAPADA DIAMANTINA OCIDENTAL (BA) – PROJETO BARRA-OLIVEIRA DOS BREJINHOS

Oliveira, J. E¹; Oliveira, N.S²

1. Serviço Geológico do Brasil – CPRM/SA. erasmo@sa.cprm.gov.br
2. Companhia Baiana de Pesquisa Mineral – CBPM. nelsinho@cbpm.com.br

ABSTRACT

The Barra-Oliveira dos Brejinhos Project is being carried out through co-operation accord and technical-scientific Support between CBPM – Companhia Bahiana de Pesquisa Mineral and CPRM-Serviço Geológico do Brasil, comprising an area of approximately 18,000 km², situated in Eastern Chapada Diamantina, north center region of Bahia State, between 11°00' and 12°30'S parallels and 42°15' and 43°30' WGr meridians (Figure 1).

The diamond deposits, though related to Cenozoic deposits placer type, are distributed spacially in the area of occurrence of Tombador and Morro do Chapéu Formation/ Chapada Diamantina Group, whose basal conglomerate represents the source (paleoplacer) of concentrations now existing. Though one have notices about presence of kimberlitic bodies in the region, that would represent the primary sources of diamonds, no example of mineralized kimberlite is known in this area.

The use of geochemistry of stream sediment is becoming popular in kimberlite exploration due to its versatility (regional and local surveys) and initial low cost when compared with processing and analysis of indicator minerals.

The works of integration and interpretation of geological, geophysical, geochemical and mineral resource data, in 1:100.000 scale, recommend additional surveys in lacking knowledge areas and/or recognized metalogenetic potential

PALAVRAS-CHAVE: Diamante, Geoquímica, Prospecção

INTRODUÇÃO

Desde 800 a.C. diamantes aluviais eram conhecidos na Índia, e em 400 a.C foram ativamente comercializados ali. A região da Chapada Diamantina (Bahia) já foi famosa no século XIX por sua produção de diamantes, quando conheceu um grande desenvolvimento. Os conglomerados diamantíferos do Mesoproterozóico ocorrem nas formações Tombador e Morro do Chapéu, na porção superior do Grupo Chapada Diamantina, e no Cenozoico aluviões e coluviões originados pelo intemperismo e pela erosão das camadas conglomeráticas em decorrência da atuação dos rios, os quais foram lavrados essencialmente por garimpeiros. Os kimberlitos diamantíferos econômicos restringem-se preferencialmente às áreas cratônicas mais antigas que 1,8 Ga. Os kimberlitos encontrados em faixas móveis mais jovens normalmente são estéreis ou fracamente mineralizados (Dardenne & Schobbenhaus, 2001).

Em 1968 a empresa SOPEMI, posteriormente denominada De Beers do Brasil, descobriu no rio Santo Inácio, região de Coromandel (MG), o primeiro kimberlito no Cráton do São Francisco. Na parte norte do cráton ocorrem cerca de trinta intrusões de kimberlitos, distribuídas nos blocos arqueanos de Serrinha e Gavião. Em função da idade, a exposição da rocha no bloco Gavião, objeto do presente trabalho, está sujeita à erosão de unidades estratigráficas mais jovens que compõem estruturas do tipo *horst*. A exposição da rocha kimberlítica está sujeita à presença desta estrutura. Regionalmente, foi observado que a área das ocorrências se insere na Chapada Diamantina, cuja evolução está ligada à estruturação do rifte Espinhaço na Bahia. As rochas que compõem o Supergrupo Espinhaço nesta região estão distribuídas nos grupos Rio dos Remédios, Paraguaçu e Chapada Diamantina. Localmente, o kimberlito aflorante corre como *blow* ao longo de falha transcorrente com direção NW-SE. A petrografia e as análises dos concentrados descrevem a intrusão como “flogopita kimberlito na fácies hipabissal, que sofreu metamorfismo de baixo grau e alteração abundante para talco, sílica e clorita. Espinélio e raramente diamante constituem os minerais indicadores da intrusão (Pereira & Fuck, 2005)”.

MATERIAIS E MÉTODOS

Kimberlitos são rochas ultrabásicas ricas em CO₂ e H₂O, de origem magmática, derivadas de fusão parcial limitada do manto em pressão muito alta (10 Gpa ou 300 km de profundidade). Kimberlitos e carbonatitos parecem ser geneticamente interligados, sendo os kimberlitos um fase intermediária entre as rochas ultrabásicas e os carbonatitos, quanto às suas composições de elementos secundários e traços. Kimberlitos têm associações geoquímicas características, sendo ricos em elementos “incompatíveis” como: Sr, Ba, ETRL (La, Ce, Sm e Nd), Nb, Ta, Hf, Zr, P e Ti e, também, grandes concentrações de elementos de transição de primeira ordem como: Mg, Ni, Cr e Co, os quais são de afinidades ultramáficas. A presença de distintiva associação mineralógica de abundantes minerais resistentes ao intemperismo (piropo, Mg –

ilmenita, Cr-diopsídio, Cr-espinélio), conhecidos como minerais indicadores de kimberlitos, juntamente com as assinaturas geoquímicas supracitadas, são fundamentais como métodos de prospecção de diamante.

Para todos os tipos de amostragem, é sensato estabelecer “impressões digitais” para tipos de minerais pesados ou elementos rastreadores em termos de sua dispersão dentro e ao redor de litologias conhecidas na zona do prospecto. Esse tipo de trabalho de amostragem orientativa é importante na identificação de indicadores genuínos que têm associação com diamante.

A área teste escolhida abrange três ocorrências de kimberlitos situadas a cerca de 40 km a SW da cidade de Barra do Mendes (Figura 1). Teve como finalidade definir os parâmetros necessários à caracterização do comportamento geoquímico e mineralógico das ocorrências de diamante cadastradas no domínio da área-teste e a sua possível conexão com os kimberlitos.

Na exploração geoquímica regional realizada na escala de 1:100.000, os diferentes cursos d’água foram marcados em mapas, e as concentrações de 50 a 100 kg de alúvios, em pontos afastados normalmente de 10 a 50 km, juntamente com uma amostra de sedimento de corrente. Esta fase a amostragem foi realizada preferencialmente em locais onde exista uma maior probabilidade ocorrer minerais pesados, (concentradores naturais).

Peneirar, por métodos manuais usando amplas peneiras tem sido bastante eficiente para recuperar minerais indicadores até o tamanho do grão de 1,0 mm. Abaixo desse tamanho, o bateamento convencional (usando uma bateia tipo chapéu de chinês) parece concentrar minerais pesados melhor.

O peneiramento é realizado dando solavancos a um conjunto de três peneiras (termo) acopladas, parcialmente preenchidas com material, para cima e para baixo, sob água, por diversos minutos. No meio aquoso, os grãos se separam espacialmente por suspensão e, através de efeitos da gravidade (“deposição retardada”), nas camadas mais pesada na base é onde se concentram geralmente indicadores e diamantes, na direção do centro das peneiras especialmente a de (0,5m a 1,0 mm). Para examinar essa camada, a peneira deve ser invertida, ação que requer moderada habilidade para evitar distúrbios do “olho” de concentrados no centro. Material muito pesado, como ilmenita e magnetita, ocupam a posição mais central, com os minerais pesados um tanto mais leves (granada e piroxênio) concentrando-se na periferia do “olho”. Diamante, possivelmente devido à sua superfície repelente à água, tende a se concentrar em direção ao centro, apesar de sua densidade relativamente baixa (3,5).

O concentrado de minerais pesados não-ferromagnéticos é examinado para recuperar e analisar minerais indicadores em kimberlito e sedimentos. Embora eles ocorram na fração do tamanho areia fina (0,06-0,25 mm), minerais indicadores nessa fração são caros e demorados para recuperar. Em vez disso, minerais indicadores tipicamente são escolhidos de: 1) areia média (0,25-0,5 mm); 2) areia grossa (0,5-1,0 mm); e 3) areia muito grossa (1,0 – 2,0 mm). Dessas três variações de tamanho, minerais indicadores são muito abundantes na fração 0,25-0,5 mm, a qual, portanto, é mais freqüentemente selecionada (fração concentrante). Porém, as variáveis associadas com a dispersão de minerais indicadores ao redor do corpo hospedeiro são múltiplas, e escolher o espaçamento para uma malha requer consideração cuidadosa. Também, para recuperar não apenas os indicadores, Mg-ilmenita, piropo e Cr-diopsídio, mas outros tipos de minerais kimberlíticos, é necessário ajustar o tamanho mínimo de liberação para ser <1 mm (p.ex.: 0,3-0,4 mm).

Batear exige maior habilidade do que peneirar, e é portanto um método menos confiável a se usar em recuperação no campo. Também, apenas volumes de material relativamente pequenos podem ser processados. A bateia é carregada até à metade com material (usualmente pré-peneirado) para processar, em um pouco de água. A concentração de minerais pesados é obtida por uma ação em espiral/rotacional ou balanço para manter o material mais leve em suspensão, os grãos mais pesados ficando na base da bateia concentrando-se no pinhão.

A análise mineralógica de minerais pesados foi efetuada em 201 amostras de concentrado de bateia por meios óticos, assim como por outros métodos físicos, complementados por métodos químicos. O padrão semiquantitativo foi o mais indicado para obter maior informação da ocorrência de minerais de interesse econômico. O resultado é dado nas seguintes faixas percentuais: >75%; 50-75%, 25-50%, 5-25%, 1-5% e <1%. Os minerais indicadores recuperados serão identificados por análise de microsonda eletrônica para a determinação de concentrações de elementos químicos principais. Embora este seja um processo relativamente direto, pode haver problemas ao tentar diferenciar minerais indicadores provenientes de kimberlito daqueles de outras fontes de *bedrock*.

As análises químicas para 419 amostras de sedimentos de corrente foram realizadas por ICP MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) conforme o esquema adotado pela Acme, (*Analytical Laboratories Ltda*) (Au, Ag*, Al, As, B*, Ba*, Be*, Bi, Ca*, Cd, Ce*, Co, Cr*, Cs*, Cu, Fe*, Ga*, Ge*, Hf*, Hg, In, K*, La*, Li*, Mg*, Mn*, Mo, Na*, Nb*, Ni, P*, Pb, Pd*, Pt*, Rb*, Re, S, Sb, Sc*, Se*, Sn*, Sr*, Ta*, Te, Th*, Ti*, Tl, U*, V*, W*, Y*, Zn, Zr*). Alguns elementos (*) registram concentrações parciais devido aos minerais refratários.

CONCLUSÕES

Minerais e elementos rastreadores são importantes na procura de rochas hospedeiras primárias de diamante, visto que eles fornecem evidência direta da presença de sua fonte. O método mais bem sucedido e amplamente aplicado em exploração de diamantes é a amostragem de minerais pesados, que, através da recuperação de minerais indicadores e diamantes, tem levado à descoberta de muitas minas pelo mundo.

Ao usar métodos de prospecção por minerais pesados para procurar rochas fontes primárias de diamante, o objetivo é detectar grãos de minerais diagnósticos ou diamantes, derivados dessas rochas, testando-os em amostras de material detrítico ou residual coletadas na área em estudo. Os minerais diagnósticos, dos quais granada, ilmenita, cromita e piroxênio são os mais importantes, não são necessariamente exclusivos de rochas hospedeiras de diamante, mas, pelo uso de adequada perícia e técnicas mineralógicas de especialistas, eles podem ser reconhecidos, e seus vínculos com essas rochas podem ser freqüentemente estabelecidos conclusivamente.

O uso da geoquímica está se popularizando em exploração de kimberlito devido a sua versatilidade (levantamentos regional e local) e baixo custo inicial quando comparado com processamento e análises de minerais indicadores. Similarmente, geoquímica de sedimento de corrente parece ter bom potencial para levantamentos regionais.

A discriminação proporcionada por esses métodos geoquímicos é embasada na incomum composição de elementos secundários e traços de kimberlitos. Uma suíte característica de elementos farejadores de kimberlito é utilizada, incluindo os elementos de transição de primeira ordem: Mg, Ni, Cr, Co, V, Mn e Fe e uma suíte de elementos incompatíveis incluindo: La, Ce, Nd, Sm, Nb, Ti, P, Ba, Ta, Hf, Zr e Sr. Esses elementos são farejadores úteis em várias combinações que dependem em parte da composição de kimberlito, são importantemente no reconhecimento da geoquímica de *bedrock* regional. Anomalias geoquímicas são geradas pelo contraste entre kimberlito e rochas hospedeiras. Para reduzir os efeitos de pequenas variações locais produzidas pelos baixos contrastes e halos de dispersão restritos às zonas anômalas, bem como para reduzir a variabilidade analítica produzida por elementos resistidos de interesse ao projeto, foi utilizado com sucesso os conceitos de halos compostos aditivos e halos compostos multiplicativos aplicados a sedimentos de corrente.

Uma boa visualização da correlação entre as variáveis de elementos incompatíveis Sr, Be, P e Li e os elementos de transição de primeira ordem Mg, Ni, Cr do sistema de rochas de afinidade ultramáfica e alcalinas/pegmatíticas, é obtida através da matriz de correlação. (p.ex.: $\text{Be} \rightarrow .95 \text{ Ni} \rightarrow .92 \text{ P} \rightarrow .89 \text{ Mg} \rightarrow .88 \text{ Cr} \rightarrow .87 \text{ Sr} \rightarrow .82 \text{ Li}$)

Uma amostra de concentrado de bateia em aluvião coletada no estudo orientativo em sítio kimberlítico alterado para talco apresentando-se como material argilo-ferruginoso-micáceo, foi seca e submetida a análise por difração de raios-X. Apresenta-se como mistura de dois espinélios (cromita e magnetita) classificada como donathita $[(\text{Fe}, \text{Mg}) (\text{Cr}, \text{Fe})_2 \text{O}_4]$, fosfato laueita $[\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, ilmenita (FeTiO_3) e talco $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$.

A análise mineralógica semiquantitativa de 200 amostras de concentrado de bateia, em aluviões coletadas durante o levantamento geoquímico regional, apresentam 1477 minerais pesados em sua composição compreendendo: fragmento de rocha (13%), limonita (13%), hematita (11%), turmalina (11%), ilmenita (9%), zircão (9%) leucoxênio (7%), epidoto (7%), rutilo (5%), anfíbólio (4%) micas (3%) magnetita (2%), anatásio (1%) e granada (1%); além de piroxênio, pirita, scheelita, barita, cromita, apatita, titanita, cianita, sillimanita, agregados de ferro, agregados orgânicos e minerais não identificados como minerais traço. Destas foram selecionadas 20 amostras para identificação de granadas, ilmenitas e piroxênios por microsonda eletrônica.

REFERENCIAS

DARDENNE, SCHOBENHAUS, C.2001 Metalogênese do Brasil. Brasília: UnB, CPRM. 392 p.

PEREIRA, R.S.; FUCK, R. A. 2005. Kimberlitos e rochas relacionadas no Cráton do São Francisco. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, 3. Salvador. **Anais...** Salvador: SBG, 2005. p.114-117.

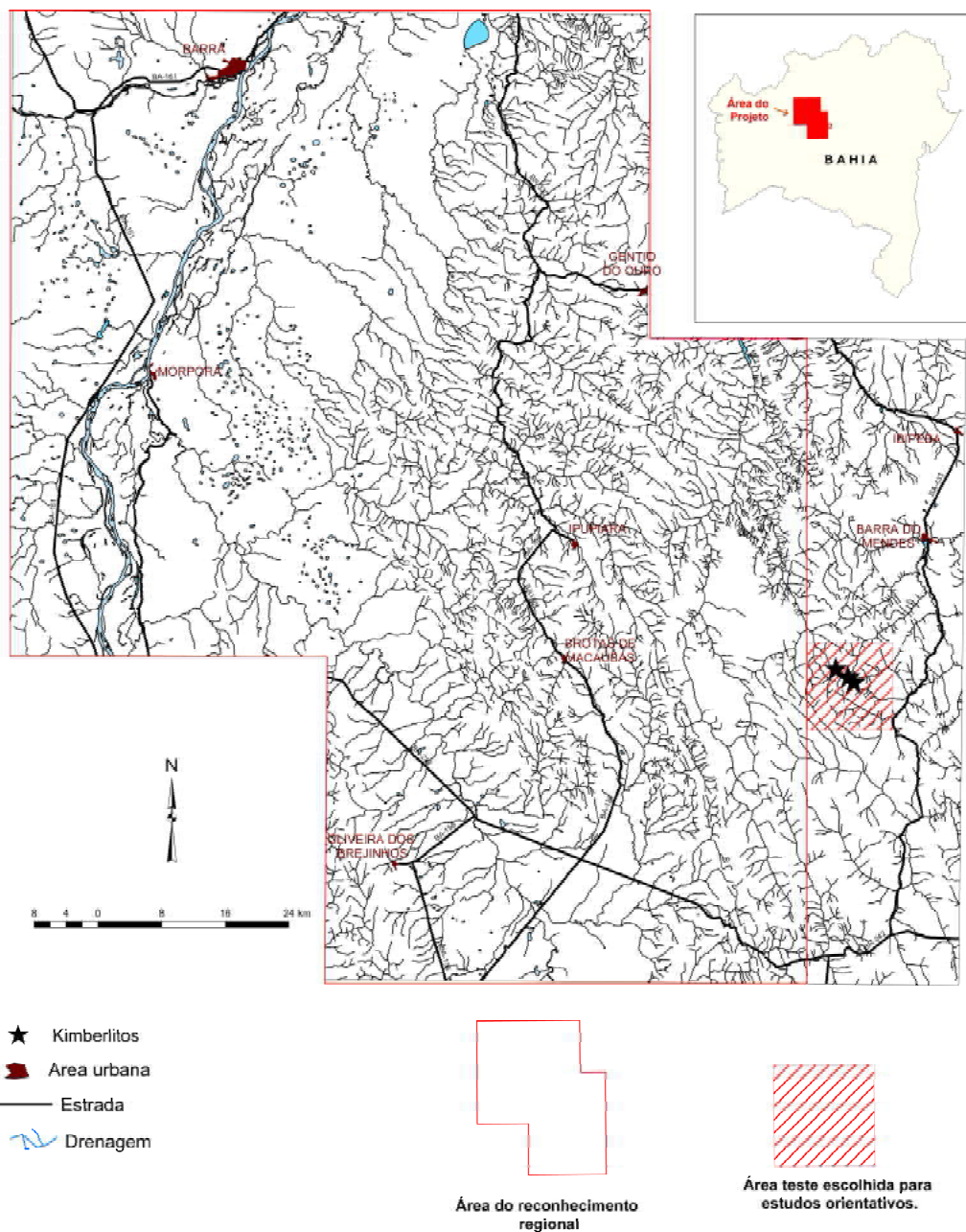


Figura 1: Prospecção Geoquímica Orientativa e Regional - Projeto Barra Oliveira dos Brejinhos

ESTUDO DE ZIRCÃO EM GRANITOS DO TIPO A: CONTEÚDOS DE ELEMENTOS TRAÇOS E COEFICIENTES DE PARTIÇÃO MINERAL-ROCHA

Ingke Frotta Muller¹; Eduardo Fontana¹; Lauro V. S. Nardi²; Milton L. L. Formoso², Kym Jarvis³

¹Bolsista de iniciação científica – CPGQ/IGEO/UFRGS

²Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica/IGEO/UFRGS

³Kingston University, Inglaterra

Abstract

Zircon grains from four A-type granites, from southern Brazil and Amazon, with Neoproterozoic and Paleoproterozoic ages, were analysed for trace-element including REE. Analytical determinations were done by LA-ICP-MS and controlled with NIST610 glass. In spite of the large concentration range observed for all elements, the obtained patterns are similar to those referred by other authors. The zircon grains show high Hf, Y, U, HREE and Th concentrations. REE patterns are consistent with those referred for granitic zircon. The zircon/melt partition coefficients for trace elements are consistent with mineral/melt partition coefficients from bibliographic references, which are interpreted as evidence that the trace-element signatures of the studied zircon grains reflect the chemistry of their parental magmas. Therefore, despite the complexity of trace-element distribution in zircon, its trace-element signature can be potentially used for provenance studies. The variation of trace-element contents in zircon grains is very large and further studies are necessary in order to evaluate its causes and controls.

Keywords zircon, mineral geochemistry, partition coefficient.

Introdução

O zircão ocorre como um mineral acessório em uma grande variedade de rochas, sendo particularmente abundante em rochas ígneas félsicas. É extremamente resistente aos processos físicos e químicos, podendo resistir ao intemperismo e transporte, assim como ao metamorfismo de alta temperatura e mesmo à anatexia, sendo portanto, capaz de ser encontrado também em muitas rochas metamórficas e sedimentares. É também uma fase importante na fração detrítica de depósitos sedimentares recentes. A grande importância deste mineral acessório está na combinação da sua tendência de incorporar elementos traço e na sua resistência física e química que o torna uma ferramenta de grande importância em estudos de petrogênese ígnea, proveniência sedimentar e geocronologia. Este trabalho tem por objetivo identificar geoquimicamente, com ênfase em elementos traços, o zircão de granitos do tipo A. Para tanto foram comparados os teores do elemento no zircão com os teores das rochas hospedeiras – coeficiente mineral/rocha – com os coeficientes de partição mineral/líquido encontrados na bibliografia. Foram escolhidos quatro diferentes granitóides, já previamente estudados e classificados como do tipo A. São eles: o granito Madeira, fácies rapakivi e fácies biotita granito, ambos membros do Complexo Ígneo Madeira (CIM), de idade paleoproterozóica no Amazonas (Lenharo *et al* 2003); o granito Jaguarí, na sua fácies monzogranito heterogranular, membro da Suíte Intrusiva do Saibro (SIS) de idade neoproterozóica (Gastal & Nardi 1992) e o granito do Maciço Sienítico Piquiri, fácies subsolvus, de idade neoproterozóica (Nardi *et al* 2007). O Complexo Ígneo Madeira situa-se na parte norte do cráton Amazônico, e contém mineralizações de criolita e metais raros (Zr, Nb, Y, ETR), que ocorrem dentro da fácies albita granito, altamente evoluída e oxidada. O complexo contém três fácies principais: (1) **granito rapakivi** de granulação fina a grossa, equigranular a porfíritico; (2) **biotita granito** de granulação fina a média, equigranular, localizadamente inequigranular e cortada por veios de microgranito; (3) albita granito de granulação fina a grossa contendo as mineralizações.

O granito Madeira rapakivi possui textura predominante do tipo porfíritica, contém biotita, horblenda, titanita, apatita, zircão, opacos e fases de ETR. São comuns megacristais de K-feldspato subédricos a anédricos. Auréolas de oligoclásio ao redor do K-feldspato são frequentemente observadas. O biotita granito Madeira apresenta texturas que variam de equigranular ou seriada a porfíritica. Contém biotita, topázio, fluorita, opacos e zircão. Evidências de alteração hidrotermal incluem sericitização no núcleo dos grãos de plagioclásio e pigmentação de hematita nos feldspatos (Lenharo *et al* 2003). O Granito Jaguarí constitui um típico representante dos granitos metaluminosos da associação alcalina, sendo incluído na Suíte Intrusiva do Saibro (SIS), de caráter pós-orogênico, localizada na porção sudoeste do Escudo Sul-Rio-Grandense. Possui três fácies petrográficas distintas sienogranitos de granulação grossa a média, equigranulares a inequigranulares; monzogranitos de granulação média a grossa, heterogranulares, e monzogranitos heterogranulares com textura seriada a porfíritica e granulação média a fina. Os monzogranitos heterogranulares, de onde foram obtidos os cristais de zircão para este estudo, possuem zonação marcante do plagioclásio e feições de reabsorção. No K-feldspato são

observadas texturas rapakivi e albita intergranular. O zircão ocorre como inclusões na biotita. O Maciço Sienítico Piquiri, situado no extremo sul do Brasil, é parte do magmatismo pós-colisional neoproterozóico relacionado ao Ciclo Brasileiro-Pan-Africano. Os granitos ultrapotássicos deste maciço foram produzidos por cristalização fracionada a partir de magmas sieníticos e podem ser considerados como representantes de um grupo particular de granitos ultrapotássicos do tipo A (Nardi *et al* 2007). Foram analisados cerca de vinte grãos de zircão de cada um dos diferentes tipos de granitóides, com cerca de 40 análises pontuais por amostra. A técnica analítica empregada foi o ICP-MS com canhão *laser* para elementos traços, incluindo elementos terras raras (ETR). As análises foram realizadas no laboratório da Universidade de Kingston, Inglaterra, sob a supervisão da Dra. Kym Jarvis. Para controle foi utilizado o padrão NIST 610.

O zircão dos granitos tipo A – elementos traços

Os grãos estudados mostram formas predominantemente euédricas e dimensões entre 0,2 e 0,4 mm. Zoneamentos composicionais são freqüentes. Os conteúdos de HfO_2 variam de 1,30 a 2,20 peso% e são mais altos que os observados em granitóides shoshoníticos, em torno de 1 a 1,4 peso% (Liz *et al.* 2007). Este elemento, possui características químicas fortemente similares às do Zr, o que gera a solução sólida - zircão-hafnã - de seus silicatos. Os teores dos demais elementos analisados (Tab. 1) mostram grande variação entre os grãos da mesma amostra e mesmo entre análises no mesmo grão, conforme observado anteriormente por diversos autores (Hoskin & Schaltegger 2003). As concentrações dos elementos foram comparadas com as concentrações em rocha total obtendo-se o coeficiente de partição zircão/rocha, ilustrado na figura 1. Estes coeficientes, por sua vez, foram comparados com coeficientes de partição mineral/líquido – Kd - (Fig. 1) referidos por Mahood & Hildreth (1983) e Thomas *et al.* (2002) observando-se uma relativa similaridade. As maiores discrepâncias foram observadas para elementos como Rb, Ba e Sr que mostram valores maiores que os previstos com base nos Kds. Os dados obtidos comprovam a grande capacidade do zircão de concentrar elementos como Y (até aprox. 2 %peso), terras raras pesadas, U e Th (Yb, U, e Th até aprox. 1 %peso). Os padrões de ETR normalizados pelos valores condriticos C1, (Fig. 1) ilustram a grande variação dos teores nos grãos de uma mesma amostra e a tendência geral de enriquecimento do zircão em terras raras pesadas. Exceto pelos grãos do granito ultrapotássico (CD 23a), os demais apresentam as anomalias negativas de Eu presentes nas rochas hospedeiras e o típico enriquecimento em ETR pesadas. O granito ultrapotássico mostra grãos com forte enriquecimento das terras raras leves a intermediárias (Ce-Sm), talvez atribuíveis à cristalização tardia dos mesmos. Já a ausência da anomalia negativa de Eu decorre da mesma não estar presente na rocha hospedeira. Anomalias positivas de Ce, muito freqüentes em zircões ígneos, ocorrem em raros grãos dos granitos estudados. A similaridade dos coeficientes de partição zircão/rocha determinados neste trabalho com os Kds referidos na bibliografia, exceto para Rb, Ba e Sr, permite concluir que os padrões de elementos traços, inclusive as terras raras, refletem os padrões dos magmas parentais que originaram os granitos estudados. A complexa e grande variação do conteúdo de elementos traços dos grãos de zircão decorre de vários fatores como: assembléia mineral cristalizada simultaneamente com o grão, resistência e inércia química do zircão dificultando o equilíbrio com o líquido adjacente, momento da cristalização, partição dos elementos entre o magma e eventuais fases voláteis presentes, principalmente em rochas mineralizadas. Apesar das dificuldades de compreender e quantificar a distribuição dos elementos traços no zircão, os dados obtidos e sua compatibilidade com os estimados a partir dos Kds, permitem pressupor a validade de utilizar suas assinaturas de elementos traços em estudos de proveniência com base em minerais detríticos.

Referências bibliográficas:

- Belousova, E.A.; Griffin, W.L.; O'Reilly, S.Y.; Fisher, N.I. 2002. Igneous Zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib Mineral Petrol*, **143**: 602-622.
- Gastal, M.C.P.; Nardi, L.V.S. 1992. Petrogênese e evolução do granito Jaguari: um típico representante metaluminoso da Suíte Intrusiva do Saibro, RS. *Geochim Brasil*, **6**(2): 169-189.
- Hoskin, P.W.O., Schaltegger, U., 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, **53**; p. 27-62.
- Lenharo, S.L.R.; Pollard, P.J.; Born, H. 2003. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga Mine, Amazonas, Brazil. *Lithos* **66**: 37– 61
- Liz, J.D.; Nardi, L.V.S.; Lima, E.F.; Jarvis, K. 2007. Geochemistry of trace elements in zircons from Lavras do Sul Shoshonitic Association, southernmost Brazil. (em preparação).
- Mahood, G. & Hildreth, W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochim Cosmochim Acta*, **47**:11-30.
- Nardi, LVS, Pla Cid, J, Bitencourt, MF, Stabel, LZ. - Geochemistry and petrogenesis of post-collisional ultrapotassic syenites and granites from southernmost Brazil: the Piquiri Syenitic Massif. *Anais Acad Bras Ci*, submetido em 01/2007.

- Plá Cid, J.; Nardi, L.V.S.; Stabel, L.Z.; Conceição, R.V.; Balzaretto, N.M., 2003. High-pressure minerals in mafic microgranular enclaves: evidences for co-mingling between lamprophyric and syenitic magmas at mantle conditions. *Contrib Mineral Petrol*, **145**, 444-459.
- Stabel, L.Z., Nardi, L.V.S., Plá Cid, J. 2001. Química mineral e evolução petrológica do Sienito Piquiri: magmatismo shoshonítico, neoproterozóico, pós-colisional no sul do Brasil. *Rev Bras Geoc*, **31**(2)211-222.
- Thomas, J.B., Bodnar, R. J., Shimizu, N., Sinha, A. K., 2002. Determination of zircon/melt trace element partition coefficient s from SIMS analysis of melt inclusions in zircon. *Geochim Cosmochim Acta*, **66** (16): 2887-2901.

Amostra	CD23-A (N= 42)			LN 671 (N= 43)			PIT2 ii (N= 26)			PIT2 iii (N=23)		
	Média	D.P.*	C.V.**	Média	D.P.*	C.V.**	Média	D.P.*	C.V.**	Média	D.P.*	C.V.**
Rb	8,72	10,77	1,24	8,66	8,42	0,97	17,46	42,11	2,41	45,9	38,19	0,83
Sr	122,48	153,33	1,25	61,1	86,35	1,41	68,97	81,91	1,19	223,23	89,78	0,4
Y	1407,72	937,94	0,67	9677,7	9063,35	0,94	3279,43	2834,27	0,86	14641,45	8444,61	0,58
Nb	36,51	32,59	0,89	771,94	1057,82	1,37	17,39	28,86	1,66	926,91	798,71	0,86
Ba	78,53	149,88	1,91	157,76	150,19	0,95	37,74	48,42	1,28	234,1	127,04	0,54
La	152,36	185,21	1,22	227,19	216,05	0,95	89,68	148,47	1,66	373,09	256,58	0,69
Ce	980,49	1083,15	1,1	551,59	463,90	0,84	310,83	509,18	1,64	1060,12	607,13	0,57
Pr	152,57	177,3	1,16	110,06	109,80	1,0	38,06	64,46	1,69	162,31	98,41	0,61
Nd	850,17	1015,15	1,19	533,4	522,65	0,98	187,69	323,87	1,73	760,86	461,41	0,61
Sm	187,82	10,66	1,12	269,8	260,01	0,96	60,07	85,67	1,43	391,48	268,45	0,69
Eu	48,44	50,91	1,05	4,93	3,68	0,75	8,68	16,65	1,92	30,38	33,45	1,1
Gd	135,82	134,09	0,99	401,55	339,20	0,84	102,31	109,16	1,07	611,88	423,67	0,69
Tb	23,82	20,28	0,85	117,81	98,95	0,84	33,01	32,70	0,99	188,04	117,74	0,63
Dy	166,95	121,82	0,73	1189,49	1013,72	0,85	348,13	332,49	0,96	1792,06	1071,91	0,6
Ho	49,0	34,27	0,7	351,92	299,68	0,85	129,55	118,71	0,92	549,08	307,68	0,56
Er	172,96	105,26	0,61	1363,59	1208,95	0,89	537,56	503,4	0,94	2279,81	1301,04	0,57
Tm	35,7	21,41	0,6	280,3	269,2	0,96	122,37	123,68	1,01	552,39	339,49	0,61
Yb	321,77	185,4	0,58	2532,44	2588,48	1,02	1116,33	1159,06	1,04	5720,54	3725,42	0,65
Lu	51,49	28,51	0,55	383,96	352,36	0,92	184,36	190,31	1,03	846,88	578,74	0,68
Hf	14070,24	2309,16	0,16	17624,5	4244,02	0,24	15329,9	1872,4	0,12	17445,05	3895,59	0,22
Ta	2,68	2,06	0,77	36,45	40,39	1,11	4,31	6,82	1,58	92,57	84,07	0,91
Pb	147,15	76,99	1,2	201,98	254,35	1,26	510,33	1571,9	3,08	839,33	1271,88	1,52
Th	1312,41	1935,82	1,48	1388,45	1386,81	0,96	845,21	1869,41	2,21	4990,11	3048,05	0,61
U	1604,57	1204,41	0,75	2029,29	2118,61	1,04	1141,48	1808,45	1,58	6624,34	3425,62	0,52
Th/U	0,72	0,39	0,54	1,8	0,8	0,49	0,53	0,17	0,32	0,78	0,35	0,44
Nb/Ta	14,23	10,97	0,76	19,07	12,66	0,66	3,82	1,66	0,43	10,92	4,3	0,39

* D.P. = Desvio Padrão
 ** C.V. = Coeficiente de Variação

Obs: valores dados em ppm
 N= número de análises por amostra

Tabela 1: Médias, desvio padrão e coeficientes de partição

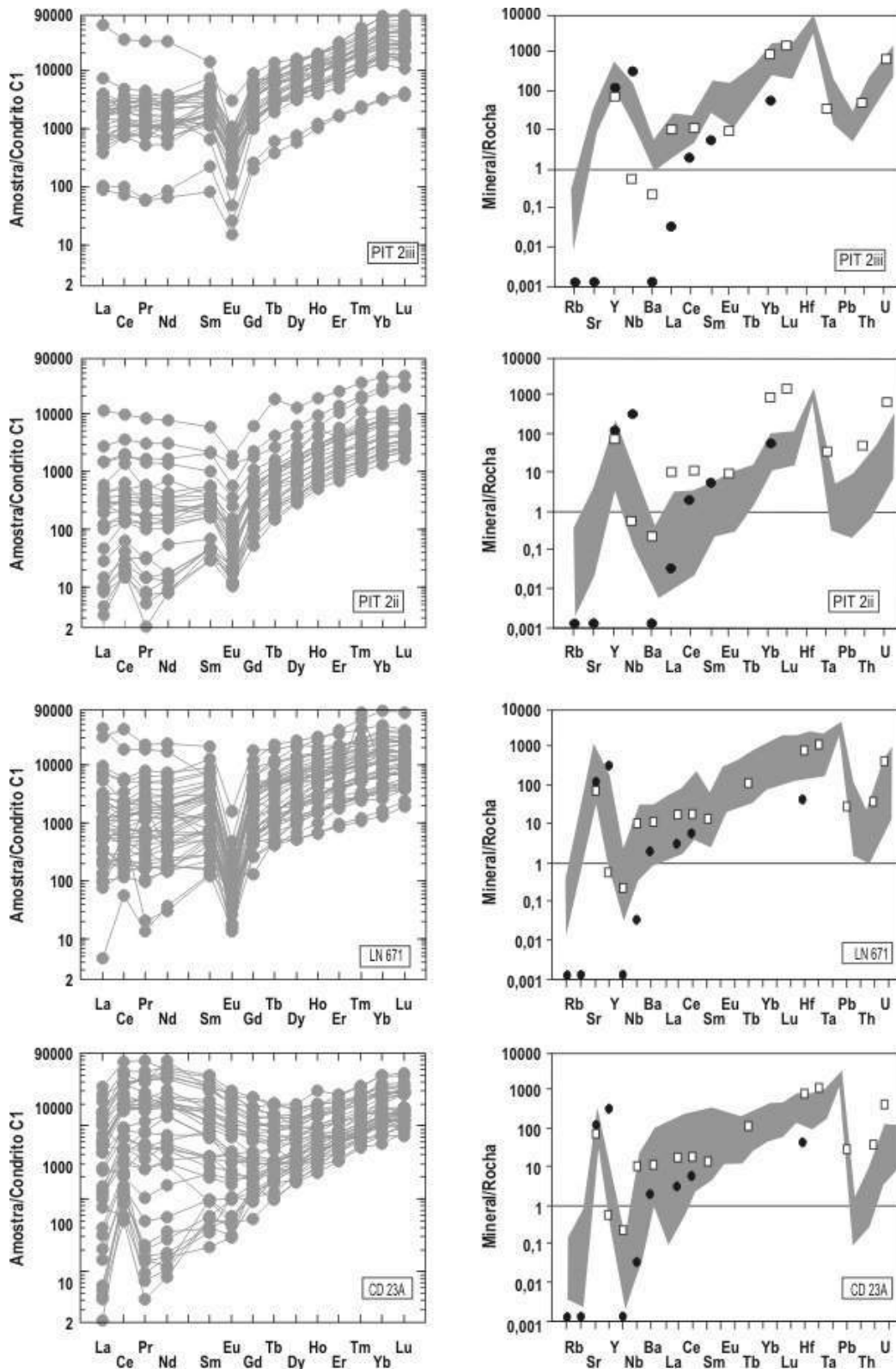


Figura 1: Coluna da esquerda, padrões de ETR normalizados para condritos C1. Coluna da direita, coeficientes mineral/rocha para elementos traços. (□ - Mahood & Hildreth 1993), (● - Thomas et al. 2002).

ANÁLISES PETROGRÁFICAS E QUÍMICAS DOS CARVÕES E PARTÍCULAS NÃO QUEIMADAS NAS CINZAS DA TERMOELÉTRICA PRESIDENTE MÉDICI, CANDIOTA-RS.

GUSTAVO SIMÃO, EDUARDO SBARAINI, DANIELA BONGIOLO, WOLFGANG KALKREUTH.

Instituto de Geociências, Univ. Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

ABSTRACT

The present study presents results on petrological, chemical and mineralogical characteristics of Candiota coal and fly-ashes formed during combustion at the Presidente Médici power plant.

The petrographic analyses (vitrinite reflectance measurements) indicate for the Candiota coal a sub-bituminous rank, whereas the petrographic composition is variable, with vitrinite being the predominant maceral group, frequently associated with macerals of the inertinite group and mineral matter. The petrographic composition of the fly-ashes is highly variable, with network residues being predominant, associated with abundant solid/fusoid particles and fragments.

Chemical analyses of the coals indicate a high ash yield (average 49 wt.%), composed mainly of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 with minor contributions of TiO_2 , CaO , K_2O as determined by X-ray fluorescence. Quartz is the predominant mineral associated with k-feldspar, kaolinite, hematite, pyrite and calcite as determined by X-ray diffraction.

Keywords: Coal; Fly ashes; Presidente Médici Power Plant, RS.

INTRODUÇÃO. Nos últimos 10 anos, o consumo de energia mundial aumentou 25%. As projeções da IEA (Agência Internacional de Energia) indicam que a demanda por energia continuará a crescer em proporções consideráveis até 2030. As fontes de energia, tais como: gás, petróleo e o carvão continuarão prevalecendo, atendendo a cerca de 85 % desse aumento, o que demonstra que o carvão ainda permanecerá na matriz energética mundial por um longo período de tempo. Energias renováveis estão crescendo rapidamente, mas em proporção pequena, até 2030 elas devem suprir cerca 14 % do total da necessidade mundial necessária (IEA 2005). De acordo com a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), 1,7 % da energia elétrica brasileira é produzida em centrais térmicas a carvão, o potencial instalado é de 1414 MW. Dentre as centrais térmicas do país, a UTPM (Usina Termoeletrica Presidente Médici) tem capacidade instalada de 446 MW. As reservas brasileiras de carvão mineral totalizam 32 bilhões de toneladas (MME/ DNPM, 2000), 12 bilhões de toneladas desse total encontram-se na jazida de Candiota, a maior reserva de carvão mineral do Brasil. O Brasil produz 13 milhões de toneladas/ano ROM (*Run-of-mine*) de carvão mineral, a maior parte deste carvão é utilizado para a queima em centrais térmicas na geração de eletricidade.

O presente trabalho tem como objetivo realizar as caracterizações químicas, mineralógicas e petrográficas da matéria orgânica e inorgânica dos carvões da jazida de Candiota, utilizados para geração térmica, e de suas cinzas leves resíduos do processo de queima na UTPM. Essa caracterização faz-se importante devido ao fato de que as características físico-químicas dos diferentes componentes da matéria orgânica do carvão têm influência sobre a eficiência no processo de combustão e a composição química da matéria inorgânica apresenta implicações para a utilização da cinza.

ÁREA DE ESTUDO. A Usina Termoeletrica Presidente Médici pertencente à CGTEE –(Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica), localiza-se no município de Candiota, no extremo sul do estado do Rio Grande do Sul, distante 400 km da capital, Porto Alegre. As instalações da usina UTPM localizam-se próximas a mina de candiota, explorada pela CRM – (Companhia Riograndense de Mineração), de onde são extraídos 1,7 milhões de toneladas de carvão por ano, para o abastecimento da usina. O minério é extraído a céu aberto pelo método em tiras (*Stripping Mining*), britado e transportado por um sistema de correias com 4 km de extensão até a usina.

A jazida é composta por 17 camadas de carvão, das quais as camadas candiota superior e inferior são as únicas em lavra com uma espessura média cumulativa de 4,5 metros. As camadas da jazida de Candiota são aflorantes na região, tendo 18 % de sua área de coberturas menores que 50 metros, o que viabiliza lavra a céu aberto. Geologicamente os carvões da jazida pertencem à Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná de idade Permiana (275 Ma).

METODOLOGIA. A coleta de amostras foi realizada na UTPM em dois dias e procedeu da seguinte forma; carvões brutos foram coletados nos silos alimentadores das unidades A e B da usina carvões pulverizados foram coletados nos moinhos logo acima das caldeiras, cinzas leves foram coletadas nos precipitadores eletrostáticos que ficam acoplados as chaminés das caldeiras (Fig.1).

Para a caracterização das propriedades petrográficas do carvão, foram utilizados os seguintes métodos: Reflectância da vitrinite para determinação do *Rank* e contagem de macerais e minerais, para a determinação da composição petrográfica. A reflectância da vitrina consiste na medida do poder refletor das vitrinitas do carvão, realizando-se um número mínimo de 50 medidas do poder refletor das partículas por amostra. A análise de macerais consiste na avaliação quantitativa dos grupos de macerais (Vitrinite, Liptinite, Inertinite, diferenciados entre si por características morfológicas e tons de cinza) e matéria mineral presentes nas amostras (Fig.2 a, b,c,d), ambas empregando-se o microscópio óptico de luz refletida leitz MPV-SP, segundo as normas do ISO: 7404/5 - (1984) e 7404/3 - (1984). Essa

caracterização faz-se importante devido ao fato de que o grau de maturação do carvão é diretamente relacionado ao poder calorífico do carvão, assim como os diferentes grupos de macerais tem reatividades diferentes, sendo Vitrinita (reativo), Inertinita (semi-reativo), liptinita (muito reativo).

Para a caracterização petrográfica das cinzas leves, inicialmente a amostra de cinza é desmineralizada, concentrando-se somente a matéria orgânica não queimada. Essa matéria orgânica é objeto de uma contagem quantitativa e qualitativa utilizando-se o método de contagem de partículas não queimadas (char), diferenciadas entre si por características genéticas e morfológicas segundo classificação proposta por Bailey et al. (1990) e Alvarez et al. (1997). As partículas foram classificadas como: cenosfera (Fig. 2-F,J), estruturas em rede (Fig. 2-G), maciços (Fig. 2-E,I), fragmentos (Fig. 2-K) e não queimados (Fig. 2-H,L) quanto a morfologia, e isotrópicos ou anisotrópicos quanto ao comportamento óptico em luz polarizada.

Na caracterização química foram determinadas: composições de elementos maiores e menores pelo método da fluorescência de Raios-X, teor de carbono orgânico total das amostras. A mineralogia foi determinada por difração de Raios-X. Para a determinação das propriedades físico-químicas do carvão (Poder Calorífico, Matéria Volátil, Umidade e Teor de cinza), foi utilizado o método da análise imediata segundo a ASTM (1991).

Lab. #	Nº Origem	Tipo de Amostra
04-152	Caldera 1	Cinza Leve
04-153	Caldera 2	Cinza Leve
04-154	Silo Mistura Fase A	Cinza Leve
04-155	Carvão Bruto	Carvão
04-156	Moinho da caldeira 1	Carvão Pulverizado
04-157	Moinho da caldeira 2	Carvão Pulverizado
04-158	Cinza FIA1	Cinza Leve
04-159	Cinza FIA2	Cinza Leve
04-160	Cinza FIA3	Cinza Leve
04-162	Cinza pesada Fase B	Pesada
04-163	Carvão bruto Fase B	Carvão
04-164	Carvão Pulverizado fase B	Carvão Pulverizado
04-188	Cinza leve silo FIA	Cinza leve

Figura 1: Lista de amostras utilizadas.

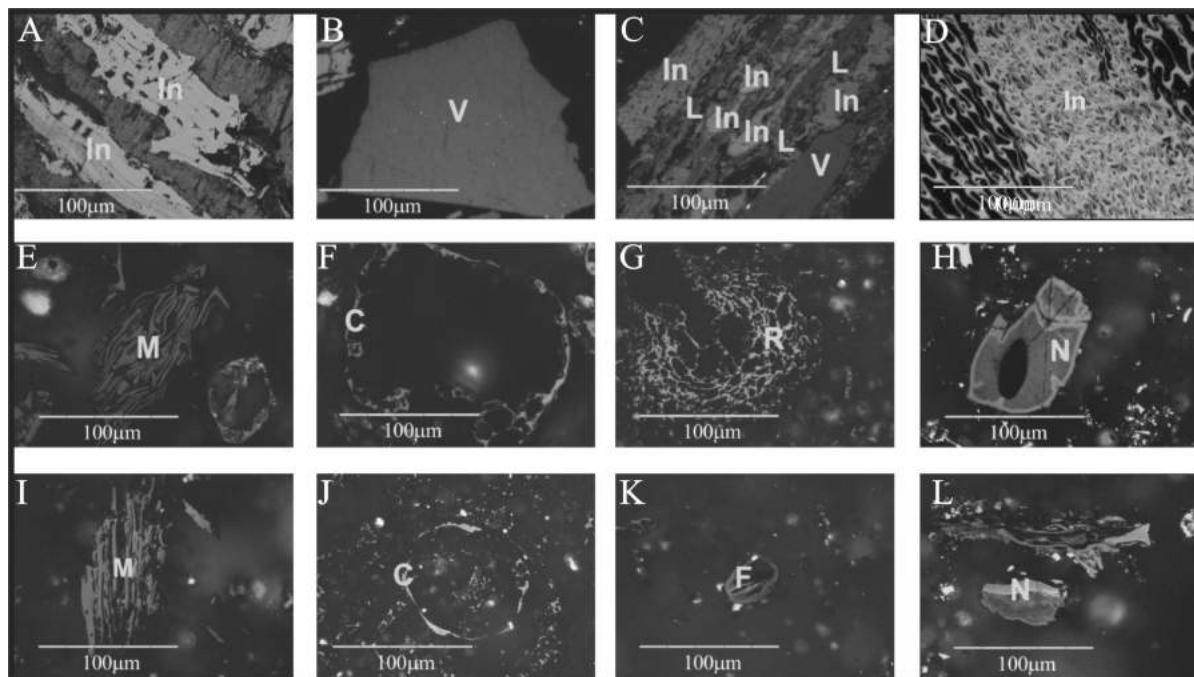


Figura 1: Fotomicrográfas de componentes do carvão e da cinza dos carvões de candiota: Macerais do carvão: In = Inertinita, V = vitrinita, L = Liptinita. Componentes da cinza: R = Rede, C = Cenosfera, M = Maciço, F = Fragmentos, N = Não queimados.

RESULTADOS. Baseado nas análises petrográficas dos carvões, observou-se que a vitrinita é o maceral mais abundante apresentando variações de 62 - 64 %, inertinita apresentando variações de 33 - 36 % e o maceral Liptinita apresentando variações de 1 - 5 %, (Fig. 3)

Nas análises de determinação da reflectância da vitrinita observou-se uma variação de poder refletor das partículas medidas de 0,41 - 0,49 (Rrandom %), permitindo-se classificar o carvão como do estágio de carbonificação Sub-Betuminoso, (Fig. 3).

	Carvão Bruto Fase A	Carvão Pulverizado Fase A 1	Carvão Pulverizado Fase A 2	Carvão Bruto Fase B	Carvão Pulverizado Fase B 1,2
	04 - 155	04 - 156	04 - 157	04 - 163	04 - 164
Vitrinita	64	64,1	62,1	64,5	63,5
Liptinita	2,9	2,3	1,8	4,9	3
Inertinita	33,1	33,5	36,1	30,6	33,5
Reflectância	0,49	0,48	0,48	0,41	0,56

Figura 3: Análises petrográficas realizados nos carvões de Candiota em vol. (%), e reflectância (Rrandom %).

Através das análises imediatas pode-se constatar que em média os carvões são compostos de: cinzas (matéria inorgânica) 48 %, umidade 6,1 %, matéria volátil 29,3 %, carbono fixo 16,6 %, (fig. 4).

Os carvões apresentam valores de poder calorífico em torno de 3000 Kcal/Kg e enxofre em torno de 1,57 - 2,06 %.

Origem dos carvões	Número	Umidade	Cinza	M.V.	C.F.	P.C. (Kcal/kg)	S
Carvão Bruto Fase A	04-155	8,9	47,5	33,0	10,5	3165	1,57
Carvão Pulverizado Fase A 1	04-156	6,5	50,1	28,6	14,8		
Carvão Pulverizado Fase A 2	04-157	4,4	52,1	26,6	16,9		
Carvão Bruto Fase B	04-163	6,1	46,4	34,7	12,8	3025	2,06
Carvão Pulverizado Fase B	04-164	4,8	43,4	23,7	28,1		
Média	-	6,1	48	29,3	16,6	3100	1,8

Figura 4: Análises imediatas (Umidade, Teor de cinza, M.V = Matéria volátil, C.F = Carbono fixo, S = enxofre), valores em (% peso). P.C = Poder calorífico em Kcal/kg.

A composição.

Nas análises petrográficas das cinzas leves observou-se que a composição é altamente variável com predominância de partículas em rede com valores de 13 - 51%, (fig. 5), com grandes ocorrências de partículas maciças e fragmentos.

Na determinação do carbono orgânico total (COT) observaram-se valores de 0,02 - 0,96 (% peso).

CINZA LEVE	04 - 152	04 - 153	04 - 154	04 - 158	04 - 159	04 - 160	04 - 161	04 - 188
Cenosfera	3	0	4	0	1	1	2,2	2,6
Rede	32	30,8	51,4	31	32	21,8	13,6	26
Maciço	30,6	23,4	22	36	32	27,1	31,6	32,6
Fragmentos	34,4	45,8	22	33	34,8	41,3	47,4	38,2
Não Queimados	0	0	0,6	0	0,2	7,6	5,2	0,6
COT	0,96	0,02	0,62	0,02	0,02	0,025	0,025	0,034

Figura 5: Resultados das análises petrográficas realizados nas cinzas leves de Candiota, valores em (%) e análises de carbono orgânico total (COT) valores em (% peso).

Por meio de análises químicas observou-se que a matéria inorgânica do carvão é composta predominantemente por SiO₂, com valores em torno de 67%, Al₂O₃ com valores em torno de 20% e Fe₂O₃ com valores em torno de 5%; ocorrem de forma menos representativa TiO₂, CaO, K₂O.

A mineralogia na matéria mineral do carvão é composta predominantemente por quartzo e K-feldspato e argilo-minerais (illita e caolinita), identificando-se algumas ocorrências de calcita, gipsita e pirita.

A mineralogia das cinzas leves é dominada por quartzo, K-feldspato e mullita, aparecem de forma menos expressiva magnetita.

CONCLUSÕES. As análises indicam que o carvão utilizado tem um bom potencial para combustão, visto que seu poder calorífico é alto, e o enxofre é baixo.

Nas cinzas leves as partículas em rede são as mais encontradas e são reflexos da grande quantidade de macerais do grupo da inertinita (maceral que tem reatividade mais baixa sofrendo dificuldade na combustão). A baixa quantidade de partículas não queimadas evidencia que o processo de queima da usina é muito eficiente na queima dos macerais reativos, eficiência essa comprovada pelos baixos valores de COT.

O alto teor de cinza (matéria inorgânica), observado nas análises imediatas dos carvões utilizados na UTPM, é um empecilho devido ao fato de que esse carvão gera grande quantidade de resíduo na forma de cinzas leves e pesadas. A cinza leve é coletada e utilizada para a fabricação de cimento pozolânico, e a cinza pesada é levada de volta para a mina Candiota, e lá depositada em antigas cavas de mineração que estão sendo reabilitadas.

A composição química da matéria inorgânica, a qual é predominantemente dominada pelos elementos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 com menor representatividade TiO_2 , CaO , K_2O , é reflexo de uma mineralogia em que predominam quartzo, argilo-minerais (illita e caolinita), associado a K-feldspato, calcita, pirita e gipsita em menores quantidades, nas cinzas a caolinita é transformada em mullita (Nesosilicato formado a altas temperaturas), pirita, gipsita, calcita também são destruídas, e aparecem hematina e magnetita, quartzo e K-feldspato permanecem estáveis.

REFERÊNCIAS:

Alvarez, D., Borrego, A.G., Menéndez, R., 1997. Unbiased methods for the morphological description of chars structures. Fuel 76, 1241-1248.

Bailey, J.G., Tate, A., Diessel, C.F.K., Wall, T.F., 1990. A char morphology system with applications to coal combustion. Fuel 69, 225-239.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em : <<http://www.aneel.gov.br>>.

IEA. Internacional Energy Agency. Disponível em: < <http://www.iea.org/>>.

ASTM. 1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. Standard Test Methods for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM, Philadelphia, PA, p.324-325.

ASTM .1991. Annual Book of ASTM Standards. Sec 05.05. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke From Coal. ASTM, Philadelphia, PA, p.326-328.

Informativo Anual da Indústria Carbonífera, Brasília, MME/ DNPM, julho de 2000.

ISO7 404/3. 1985. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 3. Methods of determining maceral group composition. 4p.

ISO 7404/5. 1985. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 5. Method of determining microscopically the reflectance of vitrinita. 11p.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E PETROGRÁFICA DO CARVÃO E DAS CINZAS DA USINA TERMELÉTRICA DE FIGUEIRA, PARANÁ, BRASIL

J. Levandowski & W. Kalkreuth

Instituto de Geociências, UFRGS
Porto Alegre, RS, Brasil

The aim of the present study is the petrographic and chemical characterization of the feedcoal and fly and bottom ashes generated in the combustion process at the Figueira power plant, Paraná, Brazil. Petrographic characterization was carried out through maceral analysis and vitrinite reflectance measurements. Chemical characterization included: proximate and ultimate analysis, determination of calorific value, X-ray diffraction, ICP-MS and ICP-OES, X-ray fluorescence, GC-MS and determination of sulphur content. Vitrinite reflectance analyses indicate a high-volatile B to C bituminous coal. Maceral analyses show predominance of the vitrinite maceral group. Calorific values of feedcoals are relatively high with average values of 5205 kcal/kg. Ash yields range from 21.4 - 38.1 wt.%. Coal, fly- and bottom-ashes have high SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 contents. The coal is rich in Zn and Y, whereas the ashes have high As and Zn contents. In the coal minerals comprise kaolinite, quartz, plagioclase and pyrite, while the ashes are composed of mullite, pyrite, gypsum, ettringite, calcite, quartz, magnetite and hematite. The saturated hydrocarbon distribution show C_{13} to C_{25} in most of the samples. Predominance of the C_{29} sterane, suggests a contribution by terrestrial land plants. The predominance of pristane over phytane is typical for organic matter which accumulated in a peat swamp.

keywords: combustion, coal, ashes

INTRODUÇÃO

O carvão é uma matéria-prima muito utilizada na geração de energia, por isso é importante conhecer suas propriedades, bem como as propriedades das cinzas geradas através da combustão do mesmo.

Os dados fornecidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (2006) indicam que cerca de 19% da energia elétrica gerada no Brasil vem de unidades termelétricas, incluindo carvão, gás, biomassa e outros combustíveis. Deste total, pouco mais de 11% é gerado em sete unidades alimentadas a carvão nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, que juntas produzem quase 1500 MW de eletricidade.

Na geração de eletricidade, as usinas termelétricas do Brasil produzem cinzas na ordem de três milhões de toneladas/ano, composta de 65 - 85% de cinzas volantes e de 15 - 35% de cinzas pesadas. A maior parte das cinzas volantes é usada na produção do cimento pozzolânico e em pavimentações, enquanto que as cinzas pesadas são depositadas em terrenos baldios, às vezes junto com rejeitos de carvão para neutralizar o alto nível de acidez dos rejeitos.

OBJETIVOS

O presente estudo visa a caracterização química e petrográfica dos carvões da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), utilizados para geração de energia elétrica pela usina termelétrica de Figueira, Paraná, bem como a caracterização química das cinzas leves e pesadas geradas através da combustão desse carvão.

Para tanto foram realizadas análises petrográficas e químicas com o objetivo de identificar o *rank* do carvão, sua composição petrográfica, bem como a identificação dos elementos maiores e traços presentes no carvão antes da queima, assim como nas cinzas pesadas e leves geradas durante o processo industrial de combustão e suas características industriais. Além disso, o estudo poderá aprimorar parte da cadeia de energia térmica a carvão mineral nacional, fornecendo dados que futuramente poderão ser correlacionadas a estudos de impacto ambiental e também a uso industrial.

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área do trabalho localiza-se na cidade de Figueira, ao norte do Estado do Paraná, aproximadamente 314 km a noroeste de Curitiba. A usina termelétrica está instalada às margens do rio do Peixe e pertencida à Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL), porém a partir de 2004 a concessão passou para a Carbonífera do Cambuí (Campaner & Espoladore, 2004). As camadas de carvão são exploradas na Mina subterrânea Cambuí, a uma profundidade média de 40 m.

GEOLOGIA LOCAL

Estratigraficamente a jazida pertence à Formação Rio Bonito, Membro Triunfo, de idade Permiana, e as camadas de carvão foram geradas num ambiente de zonas de turfeiras alojadas em regiões deltáicas e costeiras (sistema laguna-barreira). O Membro Triunfo compõe-se, da base para o topo, de arenitos finos a muito finos, e se enriquece em frações pelíticas – siltitos, folhelhos carbonosos, leitos de carvão e argilitos.

O carvão, pertencente ao Campo Carbonífero do Rio do Peixe, Jazida Cambuí - onde se reúne a maior parte das reservas economicamente recuperáveis do Paraná - ocorre em duas camadas, sendo a camada inferior, com espessura de aproximadamente 38 cm e a camada superior de aproximadamente 18 cm, e encontra-se intercalados entre siltitos e arenitos.

METODOLOGIA

Para atingir os fins do presente trabalho foi realizada primeiramente uma revisão bibliográfica sobre os principais trabalhos relacionados à geologia da área de Figueira, ao carvão lá minerado, à cinza proveniente de sua combustão e suas relações com o meio ambiente.

A amostragem de carvão e cinzas foi realizada durante três meses, uma vez por mês, a fim de monitorar sistematicamente as propriedades do carvão e das cinzas provenientes da usina termelétrica de Figueira. As amostras foram coletadas na mina subterrânea, no beneficiador de carvão e na usina termelétrica. Na coleta das amostras da mina subterrânea foi realizada amostragem de canal com o objetivo de criar uma amostra representativa.

No total, foram coletadas 11 amostras de carvão, englobando carvão da mina, da usina e do beneficiador (bruto, pulverizado, fração grossa e fração fina) e 12 amostras de cinza, leve e pesada, coletadas em diferentes locais da usina, como no filtro de mangas, no ciclone, na tina de escórias e nas correias transportadoras.

As análises químicas realizadas foram: análise imediata, a qual se compõe de três diferentes tipos de análises - porcentagem de umidade, porcentagem de cinzas e porcentagem de matéria volátil. Através da análise imediata é possível obter a quantidade relativa de compostos orgânicos leves (matéria volátil) em oposição à matéria orgânica não volátil (carbono fixo), além de determinar a quantidade de umidade no carvão e a medida dos compostos inorgânicos deixados como resíduos ou cinzas quando o carvão é submetido à combustão; poder calorífico, o qual determina o calor produzido pela combustão de uma quantidade unitária de uma substância sob condições específicas; teor de enxofre; difração de raio-X para identificação da mineralogia contida nas amostras; fluorescência de raio-X para determinação dos elementos maiores; Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para determinação de elementos-traço, além de análise de cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massa e análise elementar (C, H, N).

As análises petrográficas realizadas foram análise quantitativa dos grupos de macerais e macerais individuais (análise de macerais) e determinação do grau de carbonificação (*rank*) utilizando a técnica da reflectância da vitrinite em seções polidas das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises petrográficas do carvão de Figueira mostram um *rank* de betuminoso alto volátil B/C. A matéria orgânica predominante é a vitrinite (51,6-70,9 Vol%), secundariamente inertinita (19,4-38 Vol%), já a liptinita mostra um baixo conteúdo, de 6,4 a 12,4 Vol%.

Quanto à matéria mineral, o carvão estudado apresenta um conteúdo relativamente alto, de 13,4 a 38,4 %, dependendo do tipo de amostra. A matéria mineral predominante é argila, seguida de pirita, porém também aparecem quartzo e carbonato em pequenas quantidades.

Quanto as análises químicas, os resultados da análise imediata indicaram valores relativamente altos de cinza nas amostras de carvão de Figueira, como pode ser visto na tabela 1, variando de 21,4 a 69,1% . A amostra de carvão ROM foi responsável pelo valor máximo pelo fato de ser uma amostra não beneficiada e que pode conter rejeitos. A matéria volátil obteve valores de 34,4 a 39,5% (d.a.f.). As amostras do carvão de Figueira têm um poder calorífico relativamente alto, com média de 5529 kcal/kg (desconsiderando a amostra ROM). A amostra que obteve maior valor de poder calorífico foi a amostra de carvão da camada superior da mina subterrânea, com valor de 6030 kcal/kg. Quanto ao teor de enxofre, a média dos valores foi de 5,73% sendo que os maiores valores foram de 12,68% na camada inferior e 10,00% na camada de carvão superior. As demais amostras mostraram valores mais baixos graças ao processo de beneficiamento.

Quanto a análise elementar, a média do teor de carbono é de 54,05%. Somente a amostra de carvão ROM indicou teor de Carbono baixo, sendo este de 21,67%. O valor do teor de Hidrogênio de todas as amostras é similar, exceto pela amostra ROM que apresentou um valor reduzido (1,6%), bem como os valores de nitrogênio, os quais são próximos a 1%, com exceção da amostra ROM, que novamente exibiu um valor muito abaixo dos demais, este de 0,3%.

Referente aos elementos maiores tanto no carvão quanto nas cinzas SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 apresentam os maiores valores (Tab.1), sendo que, nas cinzas, os maiores valores de Fe_2O_3 correspondem às cinzas pesadas, enquanto que os maiores valores de Al_2O_3 correspondem a cinza leve coletada no filtro de mangas, ou seja, aquela correspondente as menores partículas. O restante dos elementos maiores analisados mostrou baixos conteúdos.

O elemento-traço com maior concentração no carvão, de acordo com a análise de fluorescência de raio-X, foi Y o com valor máximo de 6633,5 ppm em uma amostra de carvão do beneficiador, seguido do Zn com valor máximo de 2719,73 ppm em uma amostra da camada inferior da mina subterrânea, enquanto que o elemento com menor concentração é o Ga com 3,64 ppm também na amostra da camada inferior da mina subterrânea. Os elementos que apresentaram maior concentração nas cinzas foram o Zn (7470ppm) e o As (1834ppm), onde ambas as amostras eram de cinza leve do filtro de mangas. Os elementos com mais baixa concentração são o Ga (20ppm) e o Nb (18ppm) onde ambas as amostras são de cinza pesada.

Segundo a análise de *ICP-MS* e *ICP-OES* o elemento-traço com a maior concentração nas amostras de carvão foi o Zn, seguido pelo As, além disso, o U indica valores bem mais elevados que a maioria dos carvões. Com relação às cinzas a maior concentração novamente é de Zn e As confirmando os dados de fluorescência e a literatura existente.

A mineralogia do carvão compõe-se principalmente de caolinita, quartzo, plagioclásio e pirita, enquanto que a mineralogia das amostras de cinzas compõe-se principalmente de mulita, minerais pesados (hematita e mais raramente magnetita), sulfatos, carbonato e quartzo, o que concorda com os dados encontrados na fluorescência de raios-X.

Quanto à análise de hidrocarbonetos, obteve-se um perfil dos hidrocarbonetos saturados de C13 a C25 em média, com leve predomínio dos átomos de carbono ímpares sobre os pares, com concentração máxima no linear C25 sugerindo contribuição de vegetais superiores além do predomínio de pristano sugerindo um relativo baixo grau de carbonificação da matéria orgânica, mostrando que não sofreram grandes transformações químicas. Além disso, o predomínio do esterano C29 sobre o C27 e C28 sugere um paleoambiente predominantemente terrestre.

CONCLUSÕES

Enfim, quanto às propriedades de combustão, o carvão de Figueira é classificado como um carvão adequado para geração de energia elétrica, pois apresenta poder calorífico adequado para combustão e um *rank* entre 0,63 a 0,71, porém também possui valores relativamente altos de inertinita (maceral relativamente inerte a queima) o que produz uma grande quantidade de matéria orgânica não-queimada.

AGRADECIMENTOS

O estudo recebeu apoio financeiro do CNPq (processo 550804/2005-6). Agradecemos o apoio logístico da Companhia Carbonífera do Cambuí, Figueira, durante a coleta das amostras.

REFERÊNCIAS

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em : <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em jun de 2006.

Campaner, V. P. & Espoladore, A. 2004. A Exploração de carvão como fator de desenvolvimento regional - O caso de Figueira, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEÓGRAFOS, 6., 2004, Goiânia, Goiás. **Resumos...**, Goiânia.

Tabela 1. Composição química para elementos maiores (valores em porcentagem) e elementos-traço (concentração dos elementos em ppm) de amostras representativas de carvão e cinzas determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X e gravimetria (P.F.) - corrigidos para “coal basis”.

Cv:carvão; ROM: *Run of Mine*; benef.:beneficiado; pulver.:pulverizado; Cz:cinza; L:leve; P:pesada

Elem.	n° am.	06-062	06-065	06-068	06-069	06-070	06-082	06-170	06-073	06-074	07-174	06-173	06-075	06-076	06-171
	tipo de amostra	Cv Mina	Cv Mina	Cv ROM	Cv benef.	Cv benef.	Cv pulver.	Cv bruto	Cz L e P	Cz L (f)	Cz L (f)	Cz L (c)	Cz L (c)	Cz P	Cz P
cinzas		21,4	22,1	69,1	38,1	22,7	25,6	24,4							
SiO2		3,59	4,48	43,23	22,67	9,92	13,31	13,38	55,28	54,03	52,42	54,25	56,78	53,85	47,48
Al2O3		1,08	2,13	9,24	7,21	3,36	4,65	4,70	19,87	21,41	22,37	15,84	19,97	16,42	11,98
TiO2		0,09	0,12	0,56	0,42	0,20	0,26	0,27	1,15	1,21	1,26	0,9	1,21	0,94	0,69
Fe2O3(T)		15,16	10,88	8,98	3,36	2,30	3,94	3,05	12,85	11,98	12,95	17,6	11,98	17,65	27,69
MnO		0,00	0,04	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02	0,07	0,06	0,07	0,1	0,06	0,1	0,1
MgO		0,11	0,09	0,83	0,52	0,22	0,32	0,33	1,26	1,43	1,44	1,14	1,46	1,13	0,81
CaO		0,64	2,12	1,24	1,15	0,42	0,82	0,63	2,5	2,04	2,78	4,21	2,13	3,4	4,11
Na2O		0,07	0,01	1,00	0,44	0,15	0,24	0,24	0,96	0,97	0,94	0,99	1	0,92	0,76
K2O		0,10	0,06	1,52	1,12	0,38	0,61	0,63	2,56	2,78	3,04	2,2	2,74	2,07	1,66
P2O5		0,01	0,20	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,15	0,2	0,22	0,12	0,15	0,12	0,13
SO4		0,26	0,81	1,35	0,00	0,00	0,39	0,56	1,03	2,31	0	1,03	0	0	1,03
P.F.		0,40	0,76	1,02	0,57	5,55	0,54	0,39	1,2	1,5	0,9	0,22	0,87	2	2,39
Y		23,33	32,266	61,50	6633,59	77,2	80,6	65,6	339	289	338	233	273	327	180
Pb		143,6	115,8	210,8	108,2	112,6	123	138	540	684	1033	371	535	124	144
Ni		21,6	31,6	63,6	37	32	32	36	70	61	66	57	59	69	46
Co		80,678	53,703	40,078	16,00	19,5	23,04	23,4	63	64	71	86	57	86	124
Cu		31	14	38,0	28	26	27	42	100	89	86	75	87	97	76
Ga		3,64	3,32	19,35	12,2	8,6	9,5	8,5	44	51	54	23	42	20	15
Sr		5,99	426,75	112,63	80,0	165,9	81,7	56,4	487	511	337	325	398	475	286
Zr		78,54	95,03	249,45	285,8	228,1	231,2	206,2	1080	940	999	702	914	964	514
Zn		2719,73	267,85	1968,66	795,15	569,09	809,22	724,68	3820	4739	7470	2740	3652	1040	1693
Nb		2	5	20	18	11	12	9	53	47	46	32	44	42	18
Rb		6,206	6,41	98,81	54,86	19,295	22,27	9,03	117	104	32	32	110	72	29
As		196,24	363,99	503,74	277,37	220,19	297,73	397,23	1147	1834	2867	893	1184	269	382
Cr		179,76	185,42	243,23	175,64	88,76	41,47	132,49	178	177	171	132	167	149	104
Ba		31,89	267,41	329,61	235,46	140,97	183,04	163,97	675	581	694	731	629	701	789

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE MATURAÇÃO E O TIPO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DE PETRÓLEO, FORMAÇÃO LA LUNA, BACIA DE MARACAIBO, VENEZUELA – ATRAVÉS DA ANÁLISE DOS ASFALTENOS E PARÂMETROS GEOQUÍMICOS CONVENCIONAIS

LUCIANA PROBST DE CASTRO ⁽¹⁾, NOELIA DEL VALLE FRANCO RONDÓN ⁽¹⁾, LILIANA LÓPEZ ⁽²⁾, WOLFGANG KALKREUTH ⁽¹⁾, SALVADOR LO MÓNACO ⁽²⁾, GASTON ESCOBAR ⁽²⁾

(1) Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500 – Campus do Vale – 91501-970 Porto Alegre, RS

(2) Instituto de Ciencias de la Tierra, UCV. Paseo Los Ilustres. Urb. Valle Abajo. Apartado Postal 3895. Caracas, Venezuela, 1020-A

Abstract – The subject of the present study is the determination of maturity and type of organic matter in organic-rich black shale of the La Luna Formation (Cenomanian – Campanian), Maracaibo Basin, Venezuela. Analytical methods applied include determination of total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis, liquid chromatography, gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) and nuclear magnetic resonance (NMR). At present time analytical data are available from TOC determination, Rock Eval and liquid chromatography. TOC values range from 0.53 – 6.49 wt. %, with most samples having TOC values > 4.0 wt. % indicating excellent source rock potential. Rock-Eval data indicate that the organic matter in all samples is within the oil window (435 – 455 °C Tmax). Based on Hydrogen Index (HI) and Oxygen Index (OI) the kerogen in the La Luna Formation samples is of Type II/III. The hydrocarbon fractions based on liquid chromatography are dominated by heterocompounds (36-75%), followed by saturated hydrocarbons (9-44%) and aromatics (15-24%).

Keywords: petroleum source rocks, geochemical characterization, La Luna Formation

INTRODUÇÃO – O nível de maturação térmica da matéria orgânica e o tipo de matéria orgânica são importantes parâmetros geoquímicos na avaliação do potencial de geração de óleo e gás nas rochas geradoras de petróleo. Este parâmetro refere-se ao grau de evolução térmica, ao qual a matéria orgânica contida nestas rochas foi submetida durante o processo geológico de soterramento e indica o tipo de ambiente deposicional onde foi gerada.

As amostras usadas neste estudo pertencem à Formação La Luna, considerada a principal rocha geradora de hidrocarbonetos da Bacia de Maracaibo, Venezuela. Devido à importância desta formação, este trabalho pretende integrar os dados do nível de maturação térmica das amostras em estudo, obtidos através dos parâmetros geoquímicos e petrográficos convencionais (%Ro, Tmax e biomarcadores), com as propriedades físico-químicas e moleculares dos asfaltenos.

Os asfaltenos são compostos de alta massa molecular, presentes tanto nos óleos expulsores como nos betumes extraídos das rochas geradoras. Estes compostos têm se transformado em foco de interesse de pesquisa na área de geoquímica orgânica, devido às semelhanças destes com o querogênio e à sua resistência frente aos processos de biodegradação (Behar *et al.*, 1984; Philp e Gilbert, 1985). Trabalhos realizados por Xianming *et al.* (1998), Escobar *et al.* (2004) entre outros autores, tem mostrado a utilidade desta fração como parâmetro de maturação da matéria orgânica.

Até o presente momento os dados obtidos fazem parte das análises de pirólise *Rock-Eval*, carbono orgânico total (COT) e cromatografia líquida.

ÁREA DE ESTUDO – A Formação La Luna, na Bacia de Maracaibo, compreende rochas carbonáticas pretas e folhelhos com matéria orgânica dispersa indicando um sistema marinho restrito (Erlich *et al.*, 2000). A acumulação da matéria orgânica se deu em um ambiente anóxico do Mar La Luna no oeste da Venezuela e uma pequena parte no leste da Colômbia, durante o período Cretáceo (Cenomaniano – Campaniano). As amostras da Formação La Luna selecionadas para este estudo correspondem a três diferentes poços localizados no Estado Zulia, Venezuela, e os mesmos são identificados neste trabalho como A, B e C.

METODOLOGIA – O método experimental aplicado para atingir os objetivos deste estudo consistiu na coleta de amostras da rocha geradora de petróleo, na caracterização geoquímica das rochas, dos betumes extraídos das mesmas através da técnica de extração *Soxhlet* e da determinação das composições dos betumes em: saturados, aromáticos e heterocomponentes (resinas e asfaltenos). A caracterização petrográfica, a caracterização geoquímica da fração de saturados (biomarcadores), e as propriedades físico-químicas dos asfaltenos precipitados dos betumes serão analisadas mais tarde nesse estudo.

A caracterização petrográfica e geoquímica das rochas geradoras de petróleo são realizadas através da determinação dos parâmetros de reflectância da vitrinite (Ro%) e conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT). Outros parâmetros geoquímicos tais como: temperatura de máxima geração de hidrocarbonetos (Tmax), índice de produção (IP), índice de hidrogênio (IH) entre outros foram determinados através da técnica de pirólise *Rock-Eval*. Para a determinação da

composição química dos betumes, em função da concentração dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (resinas e asfaltenos), foi empregada a Cromatografia Líquida Preparativa (CLP). A fração de hidrocarbonetos saturados será caracterizada pelas técnicas de Cromatografia a Gás (CG) e Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM) a fim de determinar as principais razões de biomarcadores usados para estimar o nível de maturação da matéria orgânica e o tipo da matéria orgânica.

Os asfaltenos serão precipitados do betume usando n-heptano como solvente e os mesmos serão analisados através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN).

RESULTADOS – Os resultados dizem respeito aos parâmetros determinados através das técnicas de COT, pirólise *Rock-Eval* (Tab. 1) e cromatografia líquida preparativa, feitas nas treze amostras dos poços selecionados. O conteúdo de COT obtido para as amostras em estudo, mostra no poço A, um potencial de geração de óleo de bom a muito bom, no poço B, muito bom a excelente, já no poço C (0,53-5,85), varia de razoável a excelente.

Tabela 1. Parâmetros obtidos através da Pirólise Rock-Eval. COT (% peso)= carbono orgânico total; S1=mg de hidrocarbonetos livres contidos em 1g de rocha; S2 = mg de hidrocarbonetos gerados pelo craqueamento térmico do querogênio em 1g de rocha; S3= mg de CO₂ gerado por 1g de rocha; Tmax (°C)= temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos; Calc Ro(%)= Reflectância da vitrinita calculada a partir do Tmax; IH (mg hidrocarbonetos/ COT)= índice de hidrogênio; IO (mg CO₂/COT)= índice de oxigênio; IP(S1/(S1+S2))= índice de produção.

Amostras	Prof. (m)	COT	S1	S2	S3	T max	Calc. Ro (%)	IH	IO	IP
A1	4648,2	4,59	1,68	3,83	0,34	455	1,03	83	7	0,30
A2	4654,3	1,91	0,92	1,67	0,41	455	1,03	87	21	0,36
B1		3,32	0,4	12,61	0,26	435	0,67	380	8	0,03
B2		6,49	1,03	27,06	0,48	436	0,69	417	7	0,04
C1	4656,7	4,62	1,99	20,97	0,4	440	0,76	454	9	0,09
C2	4672,6	4,38	2,15	16,93	0,42	442	0,80	387	10	0,11
C3	4679,6	1,46	0,08	3,80	0,27	445	0,85	260	18	0,02
C4	4688,1	0,53	0,05	0,67	0,14	445	0,85	126	26	0,07
C5	4691,2	3,95	1,79	10,98	0,45	439	0,74	278	11	0,14
C6	4710,4	4,87	2,19	14,79	0,36	441	0,78	304	7	0,13
C7	4721,0	4,88	0,13	10,66	0,30	445	0,85	218	6	0,01
C8	4733,2	1,22	0,67	3,45	0,32	438	0,72	283	26	0,16
C9	4735,4	5,85	0,18	13,58	0,28	446	0,87	232	5	0,01

Quanto aos parâmetros geoquímicos que descrevem os níveis de maturação térmica a partir do *Rock-Eval*, a temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos e a reflectância da vitrinita, que nesse caso foi calculada a partir da Tmax (%Ro calculada = 0.0180 x Tmax - 7.16), avaliaram a maturidade do querogênio dentro da zona de óleo (valores entre 435 e 455°C e 0,67 a 1,03 Ro%). Os índices de hidrogênio e de oxigênio mostram a matéria orgânica como sendo do tipo II (marinha), II/III (misto), e III (terrestre). O tipo II encontra-se na maioria das amostras e possui índice de hidrogênio entre 304 e 454 mg de HC/g COT, é o mais propício à geração de óleo enquanto o tipo III tende a gás (Fig.1).

As quantidades em miligramas de hidrocarbonetos livres presentes em um grama da rocha (S1) apresentam valores mais altos no poço A, indicando um potencial razoável a bom para óleo. No poço B, varia de pobre a bom potencial, no poço C há uma variação de 0,05 a 2,19, ou seja, varia de pobre a muito bom potencial para geração de petróleo. Porém, no poço C, as amostras C3, C4, C7 e C9 devem apresentar uma quantidade menor porque passaram pela extração *Soxhlet* antes da análise de COT e *Rock-Eval*.

O potencial de geração de óleo medido pelo parâmetro S2 na pirólise *Rock-Eval* é, na maioria das amostras, muito bom (10,66 – 16-93 mg HC/g rocha), mas varia de pobre a excelente (0,67 – 27,06 mg HC/g rocha).

O índice de produção mostra valores baixos, aproximadamente ou menor que 0,1 (matéria orgânica imatura) nos poços B e C, e no poço A os valores já são maiores, acima de 0,3 (fim da janela do óleo), onde a profundidade é menor relativa aos outros poços.

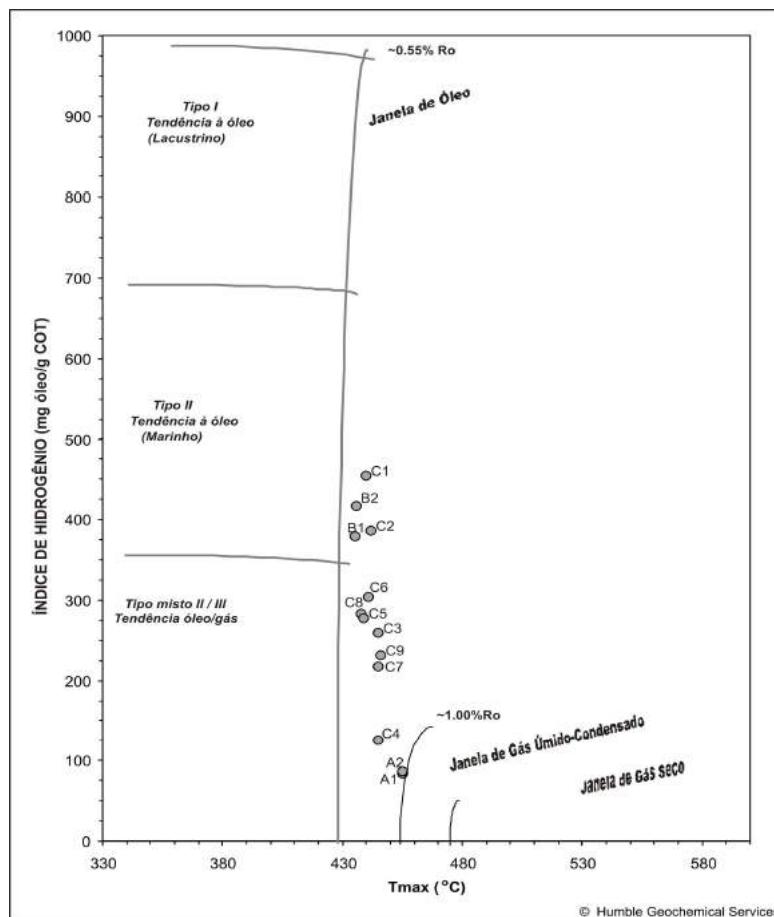


Figura 1. Diagrama Índice de Hidrogênio X Tmax. Indicando a maturação através do Tmax e a reflectância da vitrinite (calculada), apresentando também o tipo de matéria orgânica das amostras.

O betume foi extraído das amostras através da extração *Soxhlet*, depois foram separados os compostos (saturados, aromáticos e polares) pela cromatografia líquida. A composição dos betumes é na maior parte de compostos polares (as resinas e os asfaltenos), por exemplo, nas amostras do poço B. As amostras do poço A têm composição mais que a metade de hidrocarbonetos saturados, já as amostras do poço C variam de maior concentração de polares a saturados, sendo que os aromáticos são os compostos em menor concentração nas amostras (Fig.2).



Figura 2. Composição química dos betumes extraídos das amostras em porcentagem de compostos saturados, aromáticos e polares (resinas e asfaltenos).

CONCLUSÕES – Através dos resultados obtidos até o momento é possível dizer que as amostras analisadas, quanto a maturidade, estão dentro da “janela de geração de óleo”, segundo a Tmax (temperatura máxima de geração de hidrocarbonetos). A maioria das amostras, não importando a profundidade, são ricas em matéria orgânica (COT), portanto com um potencial bom a muito bom para geração de hidrocarbonetos. No entanto, é necessário que o tipo de matéria orgânica seja propício para geração de óleo, como nesse caso, a matéria orgânica foi classificada através do índice de hidrogênio como tipo II (marinha) na maioria, seguida do tipo II/III (mista) tem tendência a gerar óleo e gás (Fig. 1).

O índice de produção em relação ao Tmax indica as amostras na zona de óleo, porém, o índice de produção apenas, mostra valores baixos (matéria orgânica imatura) nos poços B e C. No poço A os valores são maiores, fim da janela do óleo, onde a profundidade em relação aos outros poços é menor. Isto significa que a maioria das amostras tem ainda potencial para gerar óleo e gás. Com os dados da composição do betume extraído da rocha, que é composta principalmente por hidrocarbonetos pesados (resinas e asfaltenos), é possível avaliar que a matéria orgânica presente nas mesmas pode ser craqueada para gerar mais óleo e gás.

Referências

- Erlich, R.N.; Macsotay I., O.; Nederbragt, A.J.; Antonieta Lorente, M. 2000. Birth and death of the Late Cretaceous “La Luna Sea”, and origin of the Tres Esquinas posphorites. *Journal of South American Earth Sciences*, **13**: 21-45.
- Philp, R. P. e Gilbert, T. D. 1986. Biomarker distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. In: Leythaeuser D. and Rullkötter J. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*. Pergamon Press, Oxford. *Organic Geochemistry* **10**: 73-84.
- Behar, F.H.; Pelet, R. e Roucache, J. 1984. Geochemistry of asphaltenes. *Organic Geochemistry* **6**: 587-596.
- Escobar G., Garcia, J.A.; Lo Monaco, S. e Lopez L. 2004. Estudio del uso de parámetros físico-químicos de asfaltenos en la evaluación del nivel de madurez de rocas fuente. In: Memórias del 9^{no} Congresso Latino-Americano de Geoquímica Orgánica Mérida, México, 125-129.
- Xianming, X.; Wilkins, R.W.; Zufa, L. e Jiamo, F. 1998. A preliminary investigation of the optical properties of asphaltenes and their application to source rock evaluation. *Organic Geochemistry* **28**: 669-676.

DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NO REGOLITO DO DEPÓSITO LATERÍTICO DE Au DO IGARAPÉ BAHIA, PARÁ.

Aline Nogueira¹, Cícera Neysi de Almeida² e Cláudio Ghereim Porto².

¹Iniciação Científica - Departamento de Geologia/UFRJ; ²Departamento de Geologia/UFRJ.

Abstract

The Igarapé Bahia deposit is located in the Carajás, Mineral Province, northern Brazil, being composed of volcano-sedimentary rocks metamorphosed in low greenschist facies of the Group Igarapé Bahia, grouped in Itacaiúnas Supergroup. The regolith of the deposit comprises from bottom to top a saprolite zone overlain by Fe zone, Fe crust and latossol. The aim of the paper is to analyze the REE behavior during laterization processes in the regolith in five drill hole. The REE patterns of the different units are similar showing intense leaching, being, in general, the MREE more leached than the HREE and LREE. The ETR greatest concentrations are registered in the samples that cut the mineralized hydrothermal breccias, indicating that beyond the climate, the parent rock constitutes an important factor in the final concentration of REE in the lateritic weathering profiles.

Key-words: Igarapé Bahia deposit, REE, laterization processes.

1. Contexto Geológico

O depósito de ouro laterítico Igarapé Bahia está inserido na Província Mineral de Carajás, situada na porção leste do Cráton Amazônico no estado do Pará, região norte do Brasil (fig. 1). A Província Carajás tem como embasamento os migmatitos e gnaisses do Complexo Xingu e os ortogranulitos do Complexo Pium (Silva *et al.*, 1974), ambos metamorfizados a 2,8 Ga (Machado *et al.*, 1991). Segundo Tallarico *et al.* (2003), as sequências supracrustais abrangem rochas vulcanossedimentares metamorfizadas na fácies xisto verde baixo (Grupo Grão Pará) e na fácies anfibolito/granulito (Grupo Salobo), unidades também conhecidas como Grupo Igarapé Bahia e agrupadas no Supergupo Itacaiúnas com idade aproximada de 2,75 Ga (Machado *et al.*, 1991; Trendall *et al.*, 1998; Tazava, 1999).

A mineralização primária no Igarapé Bahia está hospedada em brechas hidrotermais do Grupo Igarapé Bahia (Docegeo, 1988) e pode ser classificada como tipo de óxido de ferro-Cu-Au da Província Carajás.

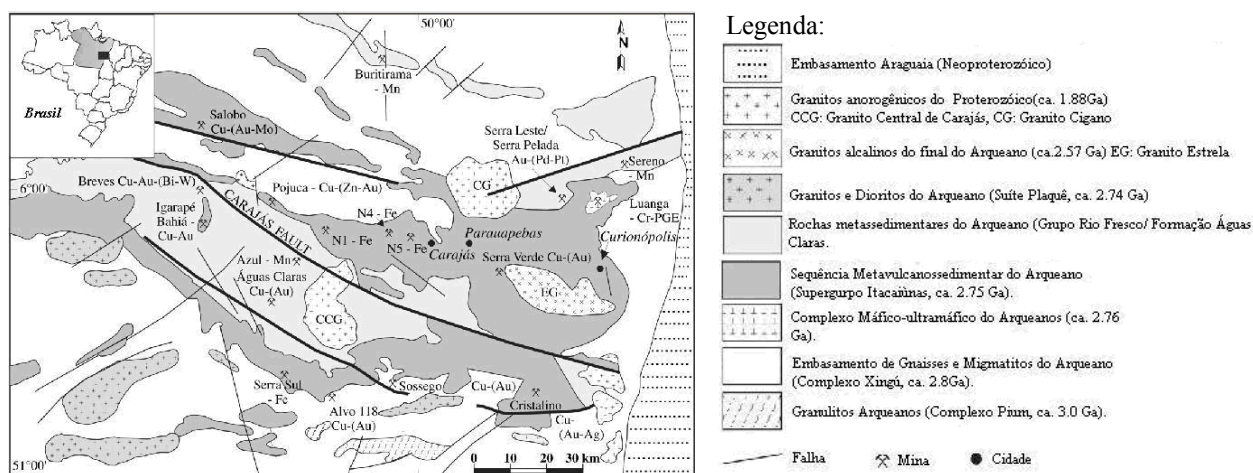


Figura 1: Mapa geológico de Igarapé Bahia, Pará, Brasil. (simplificado de Docegeo 1988 e Tallarico *et al.* 2000).

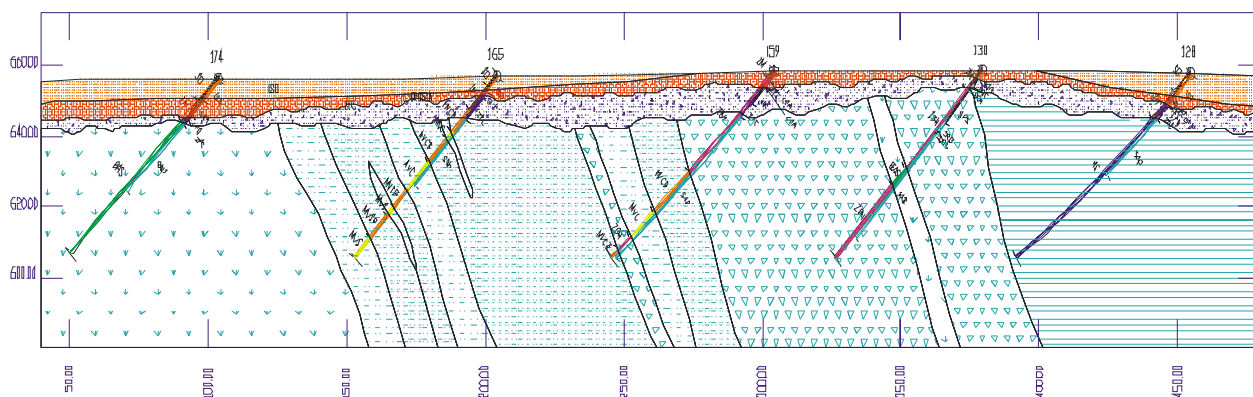
A gênese desse depósito tem sido alvo de ampla discussão, de forma que vários modelos foram sugeridos para esclarecer os processos causadores da mineralização (por ex., Ferreira Filho, 1985; Almada, 1998; Huhn, 1996; Dreher, 2004; Tallarico, 1996). Dados geocronológicos obtidos pelo método SHRIMP (Tallarico *et al.*, 2003) relacionam o evento mineralizador com o de magmatismo granítico alcalino de idade Paleoproterozóica (1,8 Ga). Embora na área do depósito ainda não tenham sido identificadas rochas graníticas.

2. Unidades Regolíticas

Segundo Soares *et al.* (1999), o depósito compreende três zonas de alteração supergênica: a) zona de oxidação ou gossan (0-150 m); b) zona transicional (150-200 m) constituída por minerais secundários de Cu; c) zona de minérios primários (> 250 m) constituída por brechas hidrotermais. A estratigrafia do regolito na área do depósito foi melhor detalhada por Santos (2006) e compreende da base para o topo uma zona de transição a partir da rocha fresca onde ocorrem minerais secundários de Cu. Acima ocorrem a zona saprolítica, zona ferruginosa colapsada, crosta laterítica e latossolo. O presente trabalho consiste numa análise do comportamento dos ETR no regolito segundo resultados

geoquímicos de cinco furos de sondagem (BF-174, BF-165, BF-159, BF-130 E BF-128) salientando-se que a zona mineralizada é cortada pelo furo BF-159 e BF-130 na brecha hidrotermal e pelo furo BF-165 nas máficas (saprólitos de metavulcânica cloritizada e metavulcânica cloritizada e brechada). Já os furos BF-174 e BF-128 situam-se na zona estéril cortando, respectivamente, o saprólito de gabro e saprólito de metassiltito (fig. 2).

Seção Geológica AS1100N - Destacando-se a geologia da Regolito



Escala 1:1000

Figura 2: Seção geológica do depósito Igarapé Bahia mostrando a localização dos furos de sondagem BF-174, BF-165, BF-159, BF-130 E BF-128.

Legenda:



3. Geoquímica

Foram analisadas 93 amostras de regolito obtidas pelos furos de sondagens acima referidos. As análises foram obtidas por ICP-MS após fusão alcalina no Laboratório ACME Ltda, Vancouver, Canadá. Os teores obtidos foram normalizados para o North American Shale Composite, NASC (Haskin *et al.*, 1968).

Latossolos As amostras de latossolos, coletadas nos furos BF-165, BF-128, BF-174, mostram um empobrecimento no amplo espectro de ETR, dispondo de um padrão normalizado côncavo (**fig. 3**) visto que as concentrações de ETRL e ETRP são aproximadamente semelhantes (0,4-1,0x NASC e 0,5-1,0x NASC, respectivamente) e as do ETRM (Sm-Dy) apresentam os valores mais baixos (0,2-0,5x NASC). Ainda que o comportamento descrito seja generalizado, verifica-se que o aumento dos teores de ETR se dá nos latossolos provenientes da alteração de gabros para os latossolos provenientes da alteração de metassiltitos, com um leve aumento nos ETRP nas amostras formadas pela decomposição de Metavulcânica cloritizada e Metavulcânica cloritizada e brechada, podendo supor que além das condições ambientais, a rocha mãe constitui um importante fator na concentração final desses elementos. Em todos os perfis analisados, as concentrações de La são as mais elevadas (2x NASC).

Crosta Laterítica As amostras de crosta roxa coletadas nos furos BF-128, BF-130, BF-159, BF-165, apresentam padrões de ETR fracionados (**fig. 4**) devido ao enriquecimento dos ETRL, (0,8-5x NASC) em relação aos ETRP (0,6-1x NASC) e aos ETRM (0,4-0,6 NASC). As concentrações mais altas, com os teores mais elevados registrados para o La e Ce (2-10xNASC), provêm das amostras coletadas no furo BF-130 que atravessa a zona do minério primário constituído por brechas hidrotermais. Os teores mais elevados nesta unidade regolítica indicam também que os óxidos-hidróxidos de Fe poderiam constituir fases concentradoras de ETRL, ou então, que esses elementos teriam sido precipitados na forma de óxidos/hidróxidos ou de complexos carbonáticos ou fosfatados.

Zona Ferruginosa Colapsada As amostras de zonas ferruginosas oriundas dos furos, BF-174, BF-128 e BF-165 mostram padrões de ETR semelhantes (**fig. 5**) exibindo anomalias positivas de Eu e empobrecimento no amplo espectro dos ETR, com exceções para La e Ce (2-4x NASC). Verifica-se também uma variação nos teores de ETR em relação às diferentes litologias, registrando-se nas zonas sobrepostas ao gabro os mais baixos teores de ETR, enquanto que as concentrações mais altas estão relacionadas às zonas sobrepostas a intercalações de Metavulcânica cloritizada e Metavulcânica cloritizada e brechada. As amostras provenientes da Zona ferruginosa fragmentada sobreposta às brechas hidrotermais (BF-130) e as sobrepostas a intercalações de Metavulcânica cloritizada e Metavulcânica cloritizada e brechada e Brecha Hidrotermal (BF-159) mostram, em geral, um maior enriquecimento nos ETR, e preferencialmente nos ETRL que atingem concentrações anômalas (10-20x NASC). Os ETRM são os que sofreram lixiviação mais intensa.

Saprólito Ainda que se observe uma tendência dos saprólitos apresentarem as concentrações mais elevadas de ETR dentro do perfil de alteração, o comportamento dos ETR nos saprólitos varia bastante em relação às litologias.

O **saprólito de metavulcânica cloritizada** presente nos furos BF-165, BF-159, apresenta comportamento semelhante no que se refere à lixiviação dos ETR (**fig. 6**) embora, nas amostras provenientes do furo 165 registre-se teores anômalos de Ce (2-5x), e um enriquecimento gradativo do Pr ao Lu, e nas do furo 159, empobrecimento dos ETRM-ETRP e concentrações elevadas de La-Ce (4x NASC). Ambas apresentam moderadas anomalias positivas de Eu.

O **saprólito de metavulcânica cloritizada e brechada** (**fig. 7**) também atingido pelos furos BF-165 e BF-159, mostram enriquecimento em todos os ETR, com uma diminuição gradativa nas concentrações de ETRL (10-20x NASC) para os ETRM (2-10xNASC) até os ETRP (1-2xNASC), ainda que teores anômalos de Ce (40x) tenham sido observados no furo 159.

O **saprólito de brecha hidrotermal** (**fig. 8**) foi atingido nos furos BF-159 e BF-130, cujas amostras mostram padrões de ETR semelhantes aos dos saprólitos de Metavulcânica cloritizada e brechada com decréscimo gradual nas concentrações de La (8-30x NASC) para os ETRM (1-7x NASC) até os ETRP (2-3x NASC). Contudo, as amostras provenientes do furo BF-159 são as que apresentaram os teores mais elevados de ETR nos diversos furos estudados, com picos em Ce atingindo até 100x NASC, ratificando a influência da rocha-mãe na concentração dos ETR nos perfis lateríticos.

O **saprólito de gabro** (**fig. 9**) registrado em amostras provenientes do furo BF-174 mostram-se empobrecido em todos os ETR, com concentrações mais elevadas nos ETRL (0,5-0,7x NASC) com pico no Ce, e mais baixo nos ETRM (0,2x NASC) e intermediários de ETRP (0,2-0,4x NASC), sugerindo que a rocha fresca já se encontrava empobrecida nos ETR.

O **saprólito de metassiltito** (**fig. 10**) observado somente no furo BF-128, mostra um padrão côncavo, semelhante ao do latossolo, evidenciando lixiviação de todos os ETR, embora se verifique um leve enriquecimento nos ETRL (0,5-3x NASC), principalmente no La. As concentrações mais baixas são as do ETRM (0,3-0,7 x NASC), embora se verifique um pico no Eu, enquanto que, as concentrações dos ETRP são levemente superiores (0,6 -1,0 x NASC).

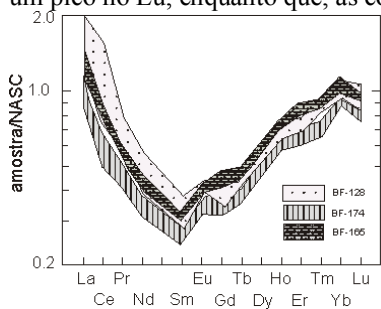


Fig. 3: Latossolo

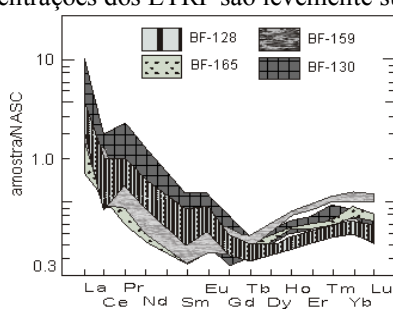


Fig. 4: Crosta Laterítica

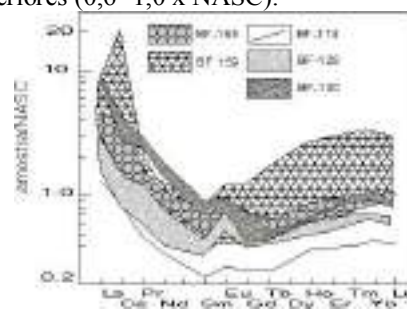


Fig. 5: Zona Ferruginosa Colapsada

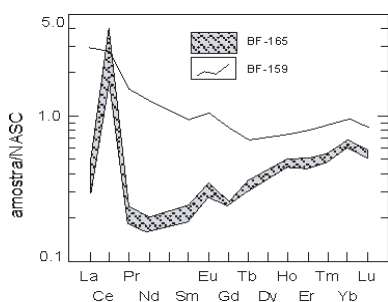


Fig. 6: Saprólito de Metavulcânica Cloritizada.

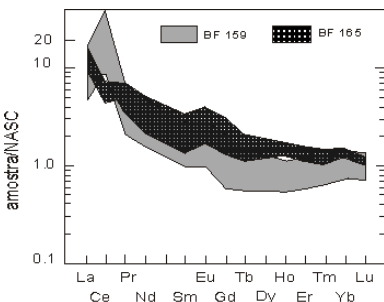


Fig. 7: Saprólito de Metavulcânica Cloritizada e Brechada.

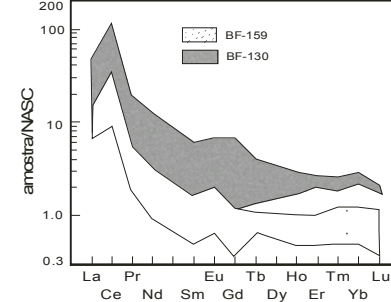


Fig. 8: Saprólito de Brecha Hidrotermal.

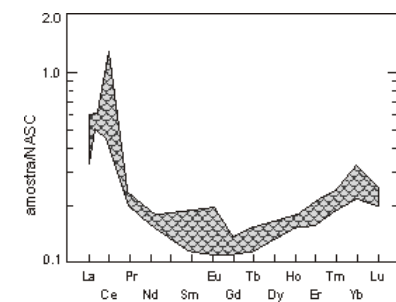


Fig. 9: Saprólito de Gabro.

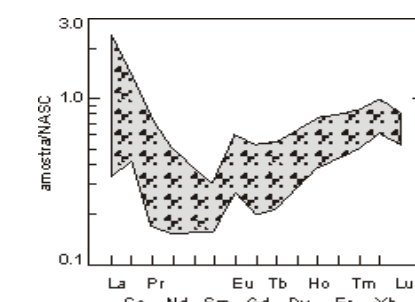


Fig. 10: Saprólito de Metassiltito.

5. Discussões e Conclusões

Uma das características marcantes dos elementos pertencentes ao grupo dos lantanídeos é a sua baixa mobilidade nos processos pós-magmáticos (metamorfismo, hidrotermalismo e intemperismo). Contudo, os dados ora apresentados demonstram, em geral, uma intensa lixiviação desses elementos nos perfis de alteração do depósito laterítico Igarapé Bahia. Vários trabalhos têm demonstrado que nos processos intempéricos sob condições de clima úmido (laterização) a mobilidade dos ETR é fortemente controlada pelo pH do meio, sendo estes extremamente móveis sob condições ácidas ($\text{pH} < 5$), podendo precipitar na forma de óxidos-hidróxidos ou fosfatos em condições levemente alcalinas e como complexos carbonatados em condições alcalinas (Formoso *et al.*, 1989).

Os solos lateríticos da Província Mineral de Carajás são predominantemente ácidos com pH entre 3,9 e 5,0 favorecendo a lixiviação dos ETR. Contudo em todas as unidades regolíticas verificou-se uma lixiviação relativamente menor dos ETRL em relação aos ETRP e aos ETRM, com uma concentração especial em La-Ce, sugerindo precipitação de hidróxidos ou fosfatos de La-Ce. Os baixíssimos teores de ETRM podem estar relacionados ao fato desses elementos precipitarem quase que exclusivamente na forma de óxidos/hidróxidos em condições neutras. Estudos de química mineral estão sendo encaminhados, os quais permitirão uma melhor discussão no que se refere à relação entre os produtos precipitados e as condições Eh-pH do meio.

O comportamento dos ETR varia também dentro do perfil de alteração, observando-se uma redução nos teores desses elementos da base para o topo, devido ao aumento de soluções percolantes e diminuição do pH. Dentre as zonas supergênicas, os teores mais elevados ocorrem na crosta laterítica, haja vista os hidróxidos de Fe constituírem fases concentradoras de ETR.

Os dados apresentados também demonstram um importante controle da litologia nos teores de ETR em materiais decorrentes de processos de laterização. Na seção estudada, as concentrações mais elevadas de ETR foram observadas nas amostras provenientes dos furos BF-130 e BF-159 que cortam as zonas de brechas hidrotermais e de metavulcânicas alteradas hidrotermalmente, que são as unidades hospedeiras do minério primário. Padrões normalizados de ETR para as brechas hidrotermais sideríticas, magnetíticas e cloritizadas (Tallarico *et al.*, 2003) demonstram que essas rochas já são originalmente enriquecidas nos ETR (10-10.000 x condrito), indicando que os fluidos mineralizadores também promoveram aporte de ETR, e em especial de La-Ce, haja vista esses serem os elementos de maior afinidade com as fases fluidas dentro do grupo dos lantanídeos.

6. Referências Bibliográficas

- Almada, M.C.O. & Villas, R.N.N. 1999. O depósito Bahia: um possível exemplo de depósito vulcanogênico tipo Beshi arqueano em Carajás. *Rev. Bras. Geoc.*, 29(4):579-592.
- Dreher, A.M. 2004. O depósito primário de Cu-Au de Igarapé Bahia, Carajás: Rochas Fragmentárias, fluidos mineralizantes e modelo metalogenético. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 221p.
- Docegeo, 1988. Revisão Litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: SBG, 35º Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, PA. *Anexo dos Anais*, Província Mineral de Carajás - Litoestratigrafia e principais depósitos minerais, 165p.
- Formoso, M. L. L. ; Melfi, A J ; Kronberf, B I . 1988. Comportamento dos Elementos Terras Raras no Intemperismo Tropical. In: Formoso, M. L. L.; L. V. S.Nardi; L. A. Hartmann (Org.). *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*, CPRM / DNPM, SBGq, pp.109-122.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wildeman, T.R. 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: *Origin and distribution of the elements*. Pergamon, 889-912.
- Machado, N., Lindenmayer, Z., Krogh, T.E. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatismo and basement reactivation in the Carajás area, Amazon Shield, Brazil. *Precambrian Res.*, 49:329-354.
- Santos, P. F. 2006. Abordagem Estratigráfica dos Regolitos na Mina de Igarapé-Bahia, Província Mineral de Carajás (PA), Brasil. Dissertação de Mestrado. PPGL/IGEO/UFRJ, 115p.
- Silva G.G. et al. 1974. Geologia.in: Brasil, Projeto Radambrasil, folhas SB-22, Araguaia e parte do SC-22 Tocantins. Rio de Janeiro, DNPM. pg 1-143 (Série de levantamentos de Recursos Naturais, 4)
- Soares A.D.V.et al. 1999. Geologia e mineralizações do depósito Cu-Au Alemão, Província Mineral de Carajás, PA. In: SBG, 6º Simpósio de Geologia da Amazônia, Manaus, AM. *Resumos Expandidos*, pp.144-147.
- Tallarico, H.B., Figueiredo, R.B., Groves, D.I., Kositcin, N., McNaughton, N.J, Fletcher, I. 2003. Geology and SHRIMP U-Pb Geochronology of the Igarapé Bahia Deposit, Carajás Copper-Gold Belt, Brazil: An Archean (2.57 Ga) Example of Iron-Oxide Cu-Au-(U-REE) Mineralization. *Economic Geology*, v. 100, pp. 7–28.
- Tallarico, C.B., Oliveira, C.G., Figueiredo, R.B. 2000. The Igarapé Bahia Cu-Au mineralization, Carajás Province. *Rev. Bras. Geoc.*, 30(2):230-233.
- Tazava, E. & de Oliveira, C.G., 2000. The Igarapé Bahia Au-Cu-(REE-U) Deposit, Carajás Mineral Province, Northern Brazil. In Porter, T.M. (Ed.), *Hydrothermal Iron Oxide Cooper-Gold & Related Deposits: A Global Perspective*, Volume 1; PGC Publishing, Adelaide, pp 203-212.
- Trendall A.F., Basei M.A.S., Laeter J.R., Nelson D.R. 1998. Shrimp zircon U-Pb constraints on the age of the Carajás Formation, Grão Pará Group, Amazon Craton. *J. South Am. Earth Sci.*, 11:265-277.

GEOINDICATORS AS A TOOL FOR EPIDEMIOLOGICAL STUDIES IN LEAD CONTAMINATED AREAS IN BRAZIL

Bernardino R. Figueiredo

Institute of Geosciences – University of Campinas - Brazil

Email: berna@ige.unicamp.br

ABSTRACT

Integrated studies of environmental and human contamination for lead have been carried out in just a few areas in the Brazilian territory. The most comprehensive studies were reported for (i) Santo Amaro, State of Bahia, Northeastern region; (ii) Adrianópolis, State of Paraná, Southern region and, (iii) Bauru city, State of São Paulo, Southeastern region. Primary pollution sources were a metal smelter (Santo Amaro), a lead-zinc mine and a metal smelter (Adrianópolis), and a battery recycling plant (Bauru). There are additional references to lead pollution of soil and air from certain areas as well as assessments of human exposure in other places in Brazil. However, in the present paper the published data on human and environmental contamination for lead is re-examined in those three cases attempting to highlight some geoindicators that may be useful during the decision-making process that precedes epidemiological studies.

Keywords: lead contamination, geoindicator, medical geology

INTRODUCTION

Lead has long been listed among the three most hazardous metals worldwide. Besides recycled lead, which accounts for 50% of consumption, a significant amount of lead, around 3.4 million tons (estimation for 2006 from the Mineral Commodity Summaries, USGS, 2007), is still being mined and released into the environment as metallic lead and chemical compounds. Lead is used in the manufacture of automobile and industrial batteries (70%), paint pigment (12%), alloys, solders, gasoline additives, and pesticides as well as being part of domestic and industrial waste.

Chronic or acute exposure to lead can affect the human central nervous system and may cause several adverse effects to human health, e.g., anemia, gastric irritation, kidney, liver and heart dysfunctions, brain damage and mental retardation, especially among children.

Since the main route of human intoxication is through contact with polluted soil and dust, small children are the most exposed group among the population. Nevertheless, exposure of workers in mines, smelting plants and other working places, and contamination due to inhalation of gases or aerosols or ingestion of lead enriched food should also be considered.

Average concentrations of lead in the Earth's Crust and soils fall in the range of 5-20 ppm according to data assembled by Smith & Huyck (1999). According to Brazilian regulations, lead concentrations may not exceed 10 µg/L in potable water (CONAMA, 2005) and 350 µg/g or 200 µg/g Pb in soil in residential or agriculture areas, respectively (CETESB, 2005). In relation to air quality, the upper limit of 1.5 µg Pb/m³ has been established by USEPA.

Many areas in Brazil have been identified as being contaminated by lead in previous studies in both urban and rural areas. But, integrated geochemical and public health studies have been reported only for three areas in Brazil:

- (i) Santo Amaro da Purificação – a village not far from the city of Salvador in the State of Bahia, Northeastern region (1980-1998);
- (ii) The town of Adrianópolis in the State of Paraná, Southern region (1999-2005).
- (iii) The city of Bauru in the State of São Paulo, Southeastern region (2002)

In general, in all cases reported here, the human exposure for lead among children and adults was assessed through epidemiological transversal sampling taking into account ethically valid procedures to approach population groups that volunteered to participate in the research projects. Blood sampling was followed up by application of questionnaires on occupation characteristics, housing conditions, food consumption and other habits. Blood samples were analyzed for their lead content using GF-AAS techniques. Quantification and detection limits were around 2 µg/dL and 0.5 µg/dL Pb, respectively.

Lead concentrations in water, sediment, and soil were also determined at the time of human monitoring. In general, water samples were filtered and analyzed by ICP-OES or AAS whereas sediment and soil samples were analyzed by ICP-OES or XRF for grain size fractions smaller than 180 µm. Lead contents in soil and edibles from Bauru were determined by GF-AAS.

The present paper aims to bring into discussion the results from different authors and from our own studies to highlight probable relationships between human exposure levels for lead and the quality of the environment in Brazil. Relevant data on contamination sources, biogeochemical routes in the environment, and exposure levels for lead among children and adults will briefly be discussed here in an attempt to identify geoindicators that can be useful in future epidemiological studies.

CASE STUDIES IN BRAZIL

1) Santo Amaro – State of Bahia – 1980-1998

The Plumbum smelter that was in operation from 1960 to 1993 caused lead contamination in this area. The processed lead ore and concentrate were partially extracted from the Boquirá mine, 700 km far from Santo Amaro, as well as imported from other countries. The amount of slag was estimated in 490,000 t. Dos Anjos (2003) reported contaminated soil in the vicinity of the industrial facility with up to 8,200 µg/g Pb and 117 µg/g Cd. Several studies carried out since 1980 showed elevated lead contents in surface water, edible mollusks, cattle, and greens.

Three human monitoring campaigns, carried out among children, yielded median PbB depicted in Table 1. Regardless of sample population size, the decreasing lead exposure levels may reflect the effects of several environmental and sanitary actions implemented in the area after disclosing the results of initial studies in Santo Amaro.

Table 1. Blood lead concentrations in the Santo Amaro municipality (State of Bahia)

	1980	1985	1998
	555 children aged 1-9	53 children	47 children aged 1-4
Mean PbB (µg/dL)	59.1 ± 25.0	36.9 ± 22.9	17.1 ± 7.3
PbB > 20 µg/dL			32 %

Source: Carvalho et al. (2003)

2) Adrianópolis – State of Paraná – 1999-2005

The town of Adrianópolis, located in the State of Paraná, was the most important pole of lead-zinc mining in the Ribeira Valley in southeastern Brazil. During much of the last century, several mines were in production in the region leading to widespread metal contamination in the Ribeira river basin, as indicated in previous studies. However, more recent geochemical and toxicological studies, carried out in the Upper Ribeira Valley, among others, by Paoliello et al. (2002, 2003), Paoliello & De Capitani (2005) and Cunha et al. (2005), clearly showed that sites with the most impact were the villages Vila Mota and Capelinha, in the vicinity of the Plumbum refinery and the Panelas mine (Adrianópolis' rural area). The Plumbum refinery was in production from 1945 to 1995 when it was shut down for probable financial and technological reasons.

The highest mean blood lead levels among children and adults were found in these two villages as shown in Table 2. Additionally, human monitoring in a group of 101 adults yielded a mean BLL of 8.80 µg/dL.

Table 2. Blood lead concentrations in Adrianópolis and Bauru (children)

	Adrianópolis n = 94 aged 7-14 (1999-2001)	Bauru n = 850 aged 0-12 (2002)
Mean PbB µg/dL	11.89	7.3
PbB > 10 µg/dL	59.6 %	36.6 %
PbB > 20 µg/dL	12.8 %	8.05 %

Sources: Paoliello et al (2002,2003); Cunha et al (2005); Freitas et al. (2007)

Up to 916 µg/g Pb was found in surface and vegetable garden soils from the Vila Mota village located 500-1,500 m far from the Plumbum refinery (Cunha et al., 2005). More recently, Lamoglia et al. (2006) found lead contents in the interval 100-1,500 µg/g in soil samples collected in residential areas and lead concentrations in edibles from Vila Mota far exceeding the regulated limits in Brazil.

3) Bauru – State of São Paulo – 2002

Environmental and human contamination for lead was brought to light in the city of Bauru in 2002 when the State Authority for Environmental Control (CETESB) suspended the activities of the Ajax Industry, a battery recycling plant that had been in production since 1974. Studies carried out by the Agency and universities were then oriented to assess the quality of the environment and the human contamination in the surrounding area (within 1,000 m). The results of a very comprehensive study among children are shown in Table 2. The highest mean BLL was found in the 3-6 year old age group. The PbB mean values decreased with the distance of the residential area to the industry.

Soil sampling carried out five months after industry shut down yielded Pb contents up to 1,071 µg/g inside the industrial facility but in the surrounding area lead contents were less than 92 µg/g for soil samples collected from 0 to 20 cm depth and slightly higher from 0 to 2 cm depth. Groundwater from one

well close to the facility presented 60 µg/L Pb, far exceeding the regulated limit of 10 µg/L Pb for potable water.

Several samples of edibles were analyzed in the period of 09/2002 to 08/2003 and lead contamination was found only in those collected inside the industrial area.

Following these studies some environmental intervention actions were implemented in the area, such as removal of topsoil in the area surrounding the industry, cleaning of houses, and restoration of water reservoirs.

A BRIEF DISCUSSION

Besides the above reported cases, several other lead occurrences have been described in Brazil. Primary lead ore production is currently restricted to the Morro Agudo zinc mine (State of Minas Gerais) where lead is extracted as a byproduct. Other important former producers such as the Boquira mine (State of Bahia) and several middle-sized Pb-Zn mines in the Ribeira Valley (States of Paraná and São Paulo) have been closed. Severe environmental impacts associated with the twentieth-century mining activities in Brazil are well documented but assessments of human exposure in these mining areas are scarce.

Other lines of study which are related to lead pollution have been attempted in Brazil. The air quality for lead concentrations was investigated in some urban areas in the southern and southeastern regions but wasn't often accompanied by human exposure assessments. On the other hand, high quality data on human exposure for lead has been reported for the Cubatão petrochemical industrial complex (State of São Paulo), once considered the most polluted site in South America. Mean BLL of 17.8 ± 5.8 µg/dL was reported by Santos Filho et al. (1993) for an investigated group of 250 children from 1 to 10 years old, but a compilation of enormous amount of geochemical data still needs to be done to allow sound correlation.

In the Ribeira Valley, human monitoring for lead was carried out among a group of 43 children from a village located not far from the Furnas Pb-Zn mine. Cunha et al. (2005) found a mean PbB value of 5.36 µg/dL Pb with only 9.3% of samples exceeding the 10 µg/dL Pb threshold. These figures lie well below the exposure levels found in Adrianópolis where the Panelas mine was in operation for decades in conjunction with the Plumbum refinery.

Although both sites could be considered industrial point sources, the dispersion of lead into the environment was more widespread in Adrianópolis than in the Furnas mine area. Gases and particulates were emitted into the atmosphere near the refinery for about 50 years, leading to widespread poisoning of soils in the surrounding area in Adrianópolis whereas in the Furnas area the effects on the environment were restricted to some waste disposal close to the mine and contamination of river- and over-bank-sediments where the metal was shown to be rather immobile.

In Adrianópolis as well as in Santo Amaro, poisoned soils function as secondary diffuse sources of lead in residential areas within a radius of 500 - 1,500 m from the smelting plants. In both localities, elevated BLL levels reveal that people are coexisting with lead pollution up to several years after industry shut down.

In the case of the Ajax battery industry, despite being located in an urban area (Bauru city), both the impact on the environment and the human exposure were found to be less severe than in Santo Amaro and Adrianópolis. Additionally, environmental and societal actions that were needed were less difficult to implement in Bauru than in the other areas.

CONCLUDING REMARKS

The results of this ongoing study provide several measurements such as lead content in soil and indoor dust, distance of contaminated soil from the source, lead content in edibles cultivated in surrounding areas, and population density of contaminated areas that may be taken into consideration during the decision-making process that precedes epidemiological studies.

These geoindicators can be very useful during the process of risk characterization, to test the real need of biomonitoring campaigns in certain areas where human monitoring unavoidably causes great concerns among people and can interfere negatively in their perception of risk.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study benefited from the financial support provided by the Brazilian National Research Council - CNPq (Grant 304338/2005-2) and by FAPESP (Grant 2002/00271-0).

REFERENCES

- Carvalho, F.M., Silvany Neto, A.M., Tavares, T.M., Costa, A.C.A., Chaves, C.R., Nascimento, L.D., Reis, M.A. 2003. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. *Revista Panamericana de Salud Pública*, **13** (1): 1-10.

- CETESB 2005. Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo 2001. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão Diretoria 195-05, São Paulo, 4 p.
- CONAMA 2005. Resolution 357, March 17, 2005 CONAMA (National Council for the Environment), Brazil
- Cunha, F.G., Figueiredo, B.R., Paoliello, M.M.B., De Capitani, E.M., Sakuma, A.M. 2005. Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley, southeastern Brazil. *Terrae*, **2** (1-2): 28-36.
- Dos Anjos, J.A.S.A. 2003. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação, BA. Doctoral Thesis, Escola Politécnica, USP, 326 p.
- Freitas, C.U., De Capitani, E.M., Gouveia, N., Simonetti, M.H., Silva, M.R.P., Kira C.S., Sakuma, A.M., Carvalho, M.F.H., Duran, M.C., Tiglea, P., Abreu, M.H., 2007. Lead exposure in an urban community: Investigation of risk factors and assessment of the impact of lead abatement measures. *Environment Research*, **103** (3):338-344.
- Lamoglia, T.; Figueiredo, B.R.; Sakuma, A.M.; Buzzo, M.L.; Okada, I.A.; Kira, C.S. 2006. Lead in food and soil from a mining area in Brazil and human exposure. *Chinese Journal of Geochemistry*, Supplementary Issue dedicated to the 7th International Symposium on Environmental Geochemistry, Beijing, September, p. 66.
- Paoliello, M.M.B., De Capitani, E.M. 2005. Environment contamination and human exposure to lead in Brazil. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, **184**: 59-96.
- Paoliello, M.M.B.; Capitani, E.M.; Cunha, F.G.; Carvalho, M.F.; Matsuo, T.; Sakuma, A.; Figueiredo, B.R. 2003. Determinants of blood lead levels in an adult population from a mining area in Brazil, *Journal de Physique IV*, **107**: 127-130.
- Paoliello, M.M.B.; Capitani, E.M.; Cunha, F.G.; Matsuo, T.; Carvalho, M.F.; Sakuma, A.; Figueiredo, B.R. 2002. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil, *Environmental Research, Section A* **88**: 120-128.
- Santos Filho, E., Silva, R.S., Barreto, H.H.C., Inomata, O.N.K., Lemes, V.R.R., Sakuma, A.M., Scorsafava, M.A. 1993. Concentrações sanguíneas de metais pesados e praguicidas organoclorados em crianças de 1 a 10 anos. *Rev. Saúde Pública* **27**(1):59-67.
- Smith, K.S. & Huyck, L.O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: Plumlee, G.S.; Logsdon, M.J. 1999 *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Reviews in Economic Geology*, **6A**: 29-70.

PROCESSOS DE ALTERAÇÃO PÓS-MAGMÁTICA VERSUS REEQUILÍBRIO CRISTALOQUÍMICO EM MICAS DO MACIÇO GRANÍTICO DA SERRA BRANCA - GOIÁS

C. V. Pinto-Coelho^{1,2} E. M. G. Vasconcellos³ C. H. N. Ferreira⁴

(^{1,2,3,4}) Universidade Federal do Paraná – UFPR - Departamento de Geologia. Centro Politécnico, s/nº, Jardim das Américas. Caixa Postal 19.001, CEP 81.531-990 – Curitiba – PR – Brasil

(2) LABAP – Laboratório de Análise de Bacias e Petrofísica

¹cristinavpc@ufpr.br; ³eleonora@ufpr.br; ⁴caique@ufpr.br

ABSTRACT

In the Serra Branca Granite four petrographic types are described according to the intensity of postmagmatic phenomena: a) pink to grey porphyroid granite (g1a); b) grey to pinkish, medium to coarse-grained heterogranular granite (g1b); c) grey, medium to coarse-grained (g1c) and d) grey medium-grained heterogranular granite (g1d). The mineralogy includes quartz, biotite, white mica, perthitic microcline and albite. Albitization, greisenization and microclinization are the postmagmatic phenomena. The greisens are essentially composed of quartz-white mica; accessory minerals are topaz, fluorite, cassiterite, beryl, monazite, scheelite, graphite, sphalerite, zoisite, zircon, apatite, phenakite and opaques. The biotite is classified in the domain of biotite associated with muscovite. Three types of muscovite are defined: a) of g1a, g1b and g1c granites; b) g1d granites; and c) greisens and micaceous veins. The white micas are ferrikerous with low magnesium and titanium, medium fluor and undetectable lithium contents. The phengitic (celadonitic) substitution is represented in a) percentages of celadonite due the excess of silica in tetrahedral position; b) Si + M² versus total Al diagram (Al^{VI} + Al^{IV}); c) Al^{VI} + Al^{IV} / Fe_t diagram (a.f.u.). The paragonitic substitution is between 2 and 5%. In the illitic substitution a decrease of interlayered cations is accompanied with the growth of tetrahedral Si.

Keywords: micas; granite, hydrothermal alteration

INTRODUÇÃO

Minerais micáceos constituem eficazes indicadores das condições físico-químicas vigentes durante sua cristalização e, como consequência das numerosas possibilidades de substituição química em sítios octaédricos, tetraédricos e em posição interfoliar, fornecem informações sobre a história evolutiva do magma a partir do qual se cristalizaram. No Maciço granítico da Serra Branca (MGSB), localizado na porção N do Estado de Goiás, na Província Estanífera de Goiás, ocorrem quatro tipos petrográficos distintos, identificados em função, sobretudo, da intensidade dos fenômenos pós-magmáticos que atingiram essas rochas e que foram responsáveis pela formação de greisens e de mineralização de cassiterita. São eles: a) granito rosa a cinza (**g1a**), heterogranular, porfiróide médio a grosso; aflorando na porção ocidental do maciço; b) granito cinza a róseo (**g1b**), heterogranular médio a grosso; c) granito cinza (**g1c**) heterogranular, médio a grosso e d) granito cinza (**g1d**) heterogranular, médio, ocorrendo na porção oriental do maciço. Ocorrem, ainda, greisens apicais e filões micáceos. A intensidade da deformação e dos fenômenos pós-magmáticos cresce de W para E; a diferenciação magmática parece seguir a mesma direção. A mineralogia essencial das fácies graníticas está representada por quartzo, biotita, mica branca, feldspato potássico (microclínio perítico) e albite, onde as porcentagens modais de cada fase mineral variam significativamente em função da intensidade da alteração hidrotermal. Os minerais acessórios mais frequentes são zircão, apatita, allanita, monazita e opacos (ilmenita).

Importantes variações observadas na composição modal e na assinatura geoquímica dos granitos do MGSB resultaram da atuação de fenômenos pós-magmáticos: albitização, greisenização (a mais desenvolvida) e microclinização. A greisenização oblitera inteiramente a textura da rocha original e é responsável pela formação de greisens maciços observados na porção oriental do MGSB. A composição mineralógica dos greisens é dominada pela associação quartzo-mica branca; topázio, fluorita, cassiterita, berilo, monazita, scheelita, grafita, esfalerita, zoisita, zircão, apatita, fenacita e opacos (sobretudo minerais de Cu e Fe) são minerais acessórios e secundários frequentes. Filões micáceos orientados NS a N15-30°W associam-se, preferencialmente, ao granito g1c e aos greisens; compõem-se de 95% de micas com granulação fina à muito fina e coloração esverdeada característica. Minerais acessórios são quartzo, topázio, zircão, apatita, opacos e, mais raramente, epidoto e fenacita. Estes filões, assim como os greisens, são afetados por foliação sub-horizontal ou levemente inclinada para E (Pinto-Coelho, 1996).

As micas dioctaédricas e trioctaédricas presentes em todas as fácies graníticas e greisens do MGSB foram analisadas à microsonda eletrônica CAMEBAX SX 50 da Université Henri Poincaré, em Nancy – França, com as seguintes condições analíticas: alta tensão a 15 kV, corrente a 10 nA, tempo de contagem sobre os picos de 10 segundos

e de 5 segundos sobre o *background*. As fórmulas estruturais foram calculadas com base em 22 oxigênios (Fe como FeO).

Resultados

A biotita é a única fase mineral ferromagnésiana presente no MGSB, contrariamente ao que se observa em outros maciços da Província Estanífera de Goiás, onde o anfibólio pode ser encontrado (*e.g.* granito Serra da Mesa). No granito g1a, esta mica apresenta-se em agregados contendo lamelas geralmente alongadas, automorfas a subautomorfas, com cor verde a esverdeada ou, ainda, em placas isoladas na matriz da rocha. Esta mica não é encontrada no granito g1c, à exceção de diminutos cristais subautomorfos inclusos em quartzo. Apresenta-se comumente cloritizada e/ou muscovitizada, com óxidos de Fe e Ti dispostos ao longo das clivagens. A biotita mostra-se geralmente homogênea ao longo do cristal (inexistência de zoneamento núcleo – borda) ou da amostra. Contrariamente, os teores em Fe, Mg, Al e Ti são variáveis entre as diferentes amostras de uma mesma fácies petrográfica, onde a heterogeneidade poderia corresponder tanto a diferentes estágios da diferenciação magmática, quanto a um reequilíbrio relacionado à alteração acentuada que exagerou ou mascarou as diferenças primárias entre a biotita das distintas fácies petrográficas. Do ponto de vista global, a biotita do MGSB não apresenta grandes disparidades químicas, projetando-se no domínio da composição de biotita associada a muscovita, segundo a classificação de Nockolds (1947).

Todas as análises de biotita do MGSB comportam Al em posição octaédrica, sendo, assim, aluminosas. As lacunas octaédricas são a regra. No diagrama retangular que plota Al total *versus* Mg, os pontos agrupam-se segundo um *trend* pouco inclinado com relação ao eixo Mg, excetuando-se os termos mais ferríferos (granito g1c), distribuídos paralelamente ao eixo Al total, nos domínios dos granitos cálcio-alcálicos a subalcálicos. A biotita de cada fácies petrográfica (exceção daquela do granito g1c) posiciona-se segundo dois campos com Al total fracamente crescente e Mg extremamente variável, de acordo com a classificação sugerida por Nachit et al. (1985) (Fig. 1). Tal fato poderia corresponder à evolução própria de cada fácies, com os termos magnésianos menos evoluídos, mas que não é corroborado pelo comportamento do Ti, não correlacionável ao Mg. Esta dualidade no comportamento químico da biotita é certamente devida à alteração geral que, de maneira intensa, mas anisotrópica e heterogênea, modificou sua composição, essencialmente pela troca $Fe \rightleftharpoons Mg$.

Todas as amostras de rochas graníticas do MGSB contêm muscovita em quantidade variável, seja dominante, seja como único mineral predominante na rocha. Esses granitos são peraluminosos, logo apresentam Al em excesso com relação à razão estequiométrica do sistema haplogranítico (feldspato + quartzo). Os greisens apresentam apenas muscovita em sua composição mineralógica essencial.

As micas brancas, independente da rocha hospedeira (granitos ou greisens), apresentam grande variedade de hábitos: a) numerosas inclusões não orientadas em plagioclásios dos granitos, o que contrasta com a quase total ausência em feldspatos alcalinos, primários ou tardios; b) no preenchimento de fraturas, freqüentemente regulares em fenocristais de K-feldspato no granito g1a e granito g1b, o que poderia corresponder a fraturas de retração térmica; c) agregados de cristais subédricos associados ou intercrescidos com biotita, tendo comumente minerais ferruginosos ao longo de clivagens; d) as relações com o topázio do granito g1d dão-se de maneiras distintas, seja sob forma de inclusões, no preenchimento de fraturas ou substituição; e) dispostas intersticialmente em todas as fácies petrográficas sob forma de lamelas em matriz quartzo-feldspática; f) nos greisens, constituem a mineralogia essencial. A cassiterita, quando presente, encontra-se fraturada, onde uma segunda geração de mica branca, orientada e com textura *crack seal*, solda os diferentes fragmentos; g) filões micáceos constituem-se de 95% de mica branca, seja marcando a xistosidade, seja secante à mesma, ou ainda encontra-se sob forma de inclusões em fenocristais de berilo.

Três tipos ou grupos petrográficos foram estabelecidos, independentemente de hábito, localização ou cronologia aparente: a) micas brancas dos granitos (g1a, g1b e g1c); b) micas brancas do granito g1d; e c) micas brancas dos greisens e filões micáceos. As variações geoquímicas não são importantes e, assim como para a biotita, são mais marcantes no interior de um mesmo grupo do que entre as diferentes fácies observadas. Globalmente, as micas brancas são ferríferas, fracamente magnésianas e titaníferas, medianamente fluoretadas (1 a 3% em peso) e não litiníferas (Li obtido por via úmida).

A substituição fengítica (celadonítica) nas micas brancas do MGSB exprime-se: a) em porcentagens de celadonita pelo excesso de sílica em posição tetraédrica: $Si(x) = Si - 6$ (para 22 oxigênios na fórmula estrutural); b) visualizada no diagrama $Si + M^{2+}$ *versus* Al total ($Al^{VI} + Al^{IV}$), (Fig. 2), com $M^{2+} = Mg + Fe_i + Mn$ (Fe_i considerado como Fe^{2+}). As correlações negativas são perfeitamente definidas, com coeficiente de correlação superior a 0,95. Contrariamente, as inclinações são diferentes: $-1,00 \pm 0,04$ para as micas dos granitos; $-1,17$ para as micas dos greisens (Fig. 3); c) estimada no diagrama $Al^{VI} + Al^{IV} / Fe_i$ (a.f.u.), que representa a parte do Fe na substituição fengítica. Define-se uma relação linear com inclinação variável: granitos g1a, g1b e g1c (inclinação = $-0,49$) e granito g1d (inclinação = $-0,54$) (Fig. 4), enquanto que para greisens a relação é preferencialmente do tipo exponencial (Fig. 5), o que poderia implicar que um outro elemento, além do Fe, estaria interferindo de maneira significativa nesta substituição.

O exame das micas brancas mostra que a proporção de Na em posição interfoliar é secundária e bastante variável no interior de um mesmo grupo de micas semelhantes (fissuras, inclusões em plagioclásio, agregados com

biotita, intersticiais, etc.). A substituição paragonítica (quantificada pela razão em porcentagem de $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$) encontra-se entre 2 e 5% (Pinto-Coelho, 1996).

Na substituição íltica a diminuição dos cátions interfoliares é acompanhada pelo crescimento do Si tetraédrico, às expensas de Al^{IV} , (Monier, 1985). Algumas análises mostram forte déficit em álcalis $X_{\text{int.}} = 1,50$ a $1,80$ sem que se note aumento significativo em Si. Duas análises de mica intersticial mostram-se quase desprovidas de álcalis sem que, entretanto, a razão $\text{Si}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ atinja aquela correspondente à pirofilita. Tal “lixiviação” dos álcalis poderia significar a expressão de alteração à baixa temperatura, conduzindo a termos argilosos “mais degradados”.

CONCLUSÕES

A biotita é a única fase mineral ferromagnésiana presente no MGSB. Mostra-se geralmente homogênea ao longo do cristal (inexistência de zoneamento núcleo – borda) ou da amostra. Contrariamente, os teores em Fe, Mg, Al e Ti são variáveis entre as diferentes amostras de uma mesma fácies petrográfica, onde a heterogeneidade poderia corresponder tanto a diferentes estágios da diferenciação magmática, quanto a um reequilíbrio relacionado à alteração hidrotermal intensa que exagerou ou mascarou as diferenças primárias entre a biotita das distintas fácies petrográficas. Do ponto de vista global, a biotita do MGSB não apresenta grandes disparidades químicas, projetando-se no domínio da composição de biotita associadas à muscovita (Nockolds, 1947). Todas as análises de biotita do MGSB comportam Al em posição octaédrica, sendo, assim, aluminosas.

Em nenhuma das fácies graníticas, greisens ou filões micáceos associados ao MGSB foi identificada a presença de muscovita primária (magmaica), de acordo com critérios texturais estabelecidos por Miller et al. (1981), Speer (1984), Bailey (1984) e Borodina & Fershtater (1988).

Independentemente do hábito, origem ou disposição textural, estas micas apresentam um caráter fengítico acentuado, sendo empobrecidas em Mg, Ti, Na e Li. Não foram observadas variações importantes no comportamento de micas brancas de granitos e greisens. No MGSB existem diversas gerações de mica branca que, entretanto, não seguem uma evolução caracterizada no âmbito das diversas substituições possíveis, à exceção de uma tendência ao aumento das lacunas interfoliares. A assinatura original das micas di e tri-octaédricas do maciço teria sido obliterada pela intensidade das alterações hidrotermais aí atuantes.

Referências

Bailey S.W. 1984. Classification and structures of the micas. In *Micas, Review in Mineralogy*, **13**, Washington, Mineralogical Society of America, p. 1-12.

Borodina N.S., Fershtater G.B. 1988. Composition and nature of muscovites in granites. *Internat.Geol. Rev.*, **30**:375-381.

Miller C.F., Stoddard E.F., Bradfish L.J., Dollase W.A. 1981. Composition of plutonic muscovite: genetic implications. *Can. Mineral.*, **19**: 25-34.

Monier G. 1985. *Cristallogimie des micas des leucogranites – Nouvelles données expérimentales et applications pétrologiques*. Tese 3^{ème} Cycle – Nancy (Géol. Géochim. Uranium, Mém. Nancy, **14**). 347 p.

Nachit, H., Razafimahefa N., Stuss J.M., Carron J.P. 1985. Composition chimique des biotites et typologie magmatique des granitoides. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, Sér II, **301**, 810-818.

Nockolds S. 1947. The relation between chemical composition and parageneses in the biotite micas of igneous rocks. *Amer. J. Sci.*, **245**: 401-420.

Pinto-Coelho C. 1996. *Evolution magmatique et hydrothermale du Massif granitique de Serra Branca - Etat de Goiás - Brésil: définition des processus d'altération post-magmatique en liaison avec les minéralisations en Sn, Be et F*. INPL, Tese de Doutorado. 271 p.

Speer J.A. 1984. Micas in igneous rocks. In *Micas, Review in Mineralogy*, **13**, Washington, Mineralogical Society of America, p. 299-356.

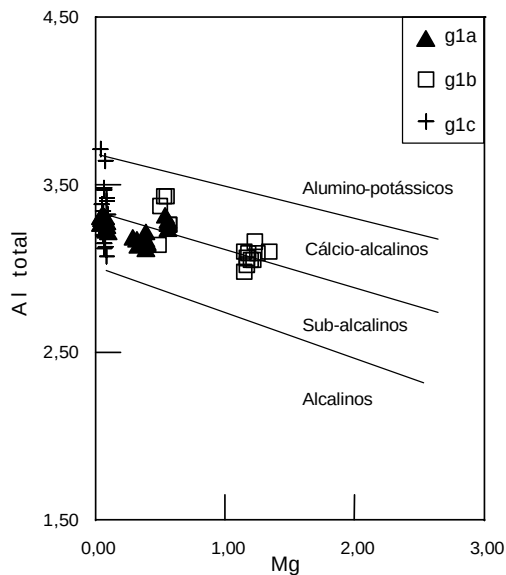


Figura 1. Diagrama Al total versus Mg (Nachit et al., 1985) para biotita do MGSB.

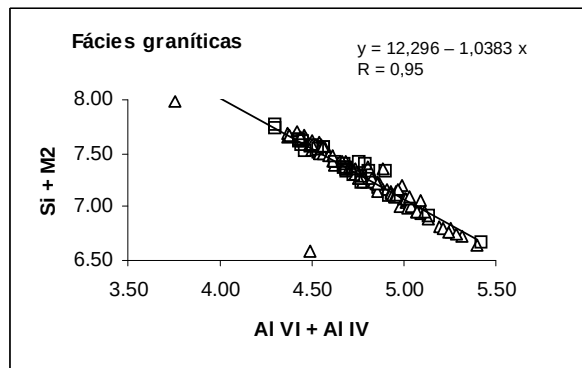


Figura 2. Diagrama $Si + M^{2+}$ versus Al total para micas brancas das fácies graníticas do MGSB. Os triângulos representam as fácies g1a, g1b e g1c e os quadrados representam a fácies g1d.

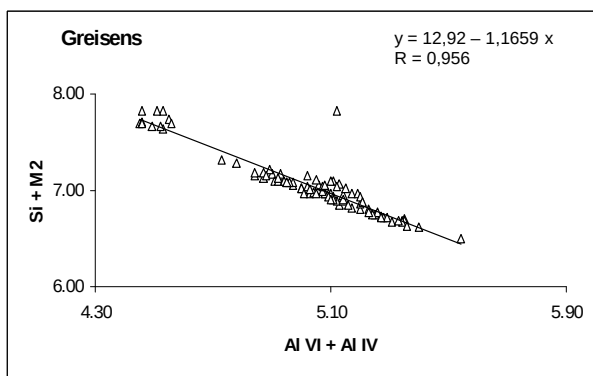


Figura 3. Diagrama $Si + M^{2+}$ versus Al total para micas brancas dos greisens.

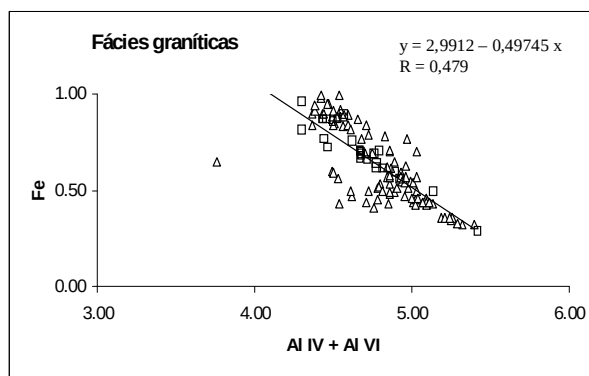


Figura 4. Diagrama Al total versus Fe_t (a.f.u.) para as fácies graníticas do MGSB. Símbolos como na Fig. 2.

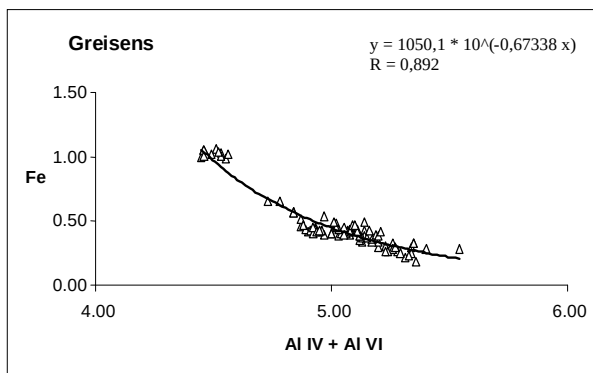


Figura 5. Diagrama Al total versus Fe_t (a.f.u.) para os greisens do MGSB.

Avaliação da qualidade ambiental do sistema de captação na Represa do Parque do Pedroso (no manancial Billings)

Maria Nogueira Marques^{1*}, Marycel Elena Barboza Cotrim¹, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas¹, Cristina Sisti¹, Luiz Fernando Daude², Roseane M. G. L. de Souza³, Maria Aparecida Faustino Pires¹

¹CQMA - IPEN/CNEN-SP – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Av. Prof. Lineu Prestes, n° 2242 – Cidade Universitária – CEP: 005508-000. São Paulo – SP – Brasil.

²SEMASA – Serviço Municipal de Saneamento ambiental de Santo André – Rua Paulo Novais, n° 391 – CEP: 09172-420 - Santo André – SP – Brasil

³Secretaria de Estado da Saúde São Paulo da Divisão de Doenças Ocasionalmente pelo Meio Ambiente – DOMA, Área de Atuação: Saúde Ambiental, Cargo Atual: Engenheira

ABSTRACT

The present work aimed to evaluate the environmental water quality in Pedroso Reservoir (Billings watershed) situated in Santo André - SP. Sixty four water samples (41 drinking water samples and 23 surface water) were analyzed by ICP-OES, AAS and Ion Chromatography for 33 elements. Metals and ions which were analyzed are: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Ca, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, V, Zn, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻ and Cl⁻, of these, seventeen elements were determined: Ag, Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Si, Zn, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻ and Cl⁻. The sampling period covered June 2005 to December 2006.. For the drinking water samples all elements analyzed were detected in concentrations below the limit established by the Brazilian Drinking Water Standard - Portaria n°518/MS/04. For the surface water samples of all elements analyzed, only to Ag, Al, Fe and P were detected in concentrations, above the limit established by CONAMA 357/05.

Key words: Water supply, metals and íons.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente e o impacto das atividades antrópicas sobre este, têm exigido da Química Analítica o desenvolvimento de metodologias rápidas e eficientes para a detecção de metais tóxicos, pesticidas e outros poluentes químicos.

Entre os ecossistemas, os aquáticos acabam de uma forma ou de outra sendo o receptáculo temporário ou final de uma grande variedade e quantidade de poluentes. Nos centros urbanos, os despejos de efluentes industriais sem tratamento prévio e esgotos domésticos clandestinos são os principais responsáveis pela degradação dos recursos hídricos e dos mananciais (Marques, 1999).

Entre os diversos contaminantes, os metais têm contribuído de forma significativa para a poluição ambiental transformando-se numa perigosa classe de contaminantes, uma vez que a intervenção humana na geração e utilização, como subprodutos de atividades industriais, tem criado graves problemas, em escala local e global levando a um estresse da natureza, associado aos seus efeitos crônicos à saúde humana (Brayner, 1998).

Os metais são os elementos mais abundantes da natureza e muito presentes na forma solúvel ocorrendo em concentrações muito variáveis na crosta terrestre e na coluna d'água (Reimann *et al.*, 1998). Seus múltiplos usos para a humanidade remontam eras passadas. Muitos elementos são essenciais para a vida como o Cu, Co, Mn, Zn, Ni, porém outros como o Pb e Cd não possuem nenhuma função metabólica conhecida para os organismos até o presente momento (Andrade, 2005; Santos *et al.*, 2006).

Do ponto de vista ambiental e legal, os rios são classificados de acordo com o nível de qualidade que deve ser mantido em função dos usos previstos para suas águas, sendo as maiores exigências para as águas de reservas ecológicas e às que se destinam ao abastecimento público. A qualidade das águas na Bacia depende da natureza geológica do terreno, da cobertura vegetal e do uso e ocupação do solo (Lemes, 2001; Cotrim, 2006).

A legislação ambiental vigente – Resolução CONAMA n° 357/05 – classifica as águas do território brasileiro, de acordo com a sua salinidade e de diferentes usos a que se destinam. A Portaria n° 518/04 que: “Dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece as normas e o padrão de potabilidade da água para consumo humano”.

O estado de São Paulo é a unidade da federação mais populosa do Brasil. Mesmo reunindo 22% da população do país, está contemplado com somente 1,64% do potencial hídrico nacional. Esse fato se agrava na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), composta por 39 Municípios, que abriga 47% da população do estado, porém tem à disposição apenas 4% da água doce de São Paulo.

A região do Grande ABC, formada por sete Municípios (Santo André, São Bernardo, São Caetano, Diadema, Mauá, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra), é o conglomerado urbano mais importante após a Capital, sendo o terceiro pólo de consumo do país (2,18% do total nacional), superado apenas pela Capital (11,09%) e pelo Rio de Janeiro (5,82%) (Santo André, 2005).

* E-mail: mmarques@ipen.br

A escolha da Represa do Parque do Pedroso, no município de Santo André, como área de estudo justifica-se porque abrange uma região de área florestada, ainda com baixa densidade urbana e industrial, porém com grande potencial de avanço populacional, próximo a Favela Pintassilgo, e por ser uma reserva regional situada às margens da represa Billings, principal corpo aquático potabilizável pertencente à RMSP. Além disso, 5% da água potável do Município (8,4 milhões de litros de água) são captadas na represa do Parque Pedroso e tratadas na Estação de Tratamento de Água do Guarará, também no município de Santo André.

Avaliar a qualidade ambiental da captação superficial no manancial do Pedroso (na bacia da Represa Billings) e tratada na Estação de Tratamento de Água Guarará, pertencente ao Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André – Semasa. Realizar um diagnóstico do sistema de captação quanto à contribuição de espécies químicas dissolvidas na coluna de água e após tratamento convencional, de modo a obter informações sobre a distribuição temporal da ocorrência e abundância das espécies químicas na área de captação de água superficial, destinadas ao abastecimento público no sistema de tratamento de água Guarará.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização

Localizado aproximadamente entre as coordenadas geográficas 23° 36'a 23° 58'S e 46° 17'a 46° 37'W, a 18 km da capital do Estado – São Paulo, município de Santo André possui uma área total de 174,38 km² 55,13 % das quais estão inseridos em áreas de Proteção aos Mananciais e no Parque Estadual da Serra do Mar. A população do município é de 665.923 habitantes (IBGE 2004).

A população atendida pela rede de água é de 98% e pela rede de esgoto é de 96%. Extensão da rede de água em 2001: 1.723.765 m e de esgoto: 1.039.612 m. O Município compra água tratada da SABESP (96%) e o SEMASA trata 5% de toda água distribuída ao Município; da SABESP são 51.044.172 m³ e do SEMASA: 1.956.440 m³, cerca de 53.000.612 m³ de água tratada para o Município (Mindrisz, 2006).

Coleta das amostras

Tanto as amostras de água bruta como as amostras de água tratada foram coletadas na própria estação de tratamento de água. Foram analisadas 41 amostras de água tratada, no período de 06/2005 a 12/2006, e 23 amostras de água bruta, no período de 09/2005 a 12/2006, totalizando 64 amostras.

Para a determinação de metais, imediatamente após a coleta as amostras foram preservadas com HNO₃ 1:1, água pura até pH<2. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno com capacidade de 250mL, previamente descontaminados, e preservadas sob refrigeração a 4°C.

Para a determinação de ânions, as amostras foram coletadas em frascos de polietileno com capacidade de 250mL, previamente descontaminados, e preservadas sob refrigeração a 4°C.

Após as coletas, as amostras foram encaminhadas aos laboratórios do CQMA – IPEN/CNEN-SP para análise.

As amostras foram filtradas em membranas de 0,45µm, e armazenadas a 4°C até análise.

Métodos analíticos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, de procedimento Merck ou similar. As soluções padrão multielementares, (para as análises de ICP-OES e AAS) contendo os elementos de interesse foram preparadas em meio ácido nítrico 5% (v/v), de acordo com padrão de referência com certificado de pureza (Merck) com concentração certificada de 1000 mg.L⁻¹. A solução padrão das espécies aniônicas contendo: NaCl, NaF, NaNO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄ foram preparadas com água pura (Sistema de purificação de água Milli-Q, Millipore).

As espécies iônicas NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻, Cl⁻ foram determinadas por cromatografia de íons (CI). O equipamento utilizado foi um cromatografo de íons Dionex, DX-120, equipado com sistema supressor auto-regenerante e detector de condutividade.

Dos 28 metais analisados, 22 elementos (Ag, Al, B, Ba, Be, Co, Cr, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Si, Sn, V e Zn) foram analisados por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES). O equipamento utilizado foi Spectro Flame M 120 E – Spectro, com tocha axial, que dispõe de recursos em seu programa que possibilitam uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento.

Os elementos Hg, Se, As, Sb, Pb, e Cd foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AAS). Sendo os elementos Pb, Cd, Sb e Se determinados por forno de grafita, o Hg com atomização por geração de vapor frio e o As por geração de hidreto. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Absorção Atômica AAnalyst 800 – Perkin Elmer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de água tratada apresentaram distribuição para 16 dos 33 espécies químicas avaliadas, são elas: Ag, Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, P, Si, Zn e os ânions NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻. Sendo que as espécies químicas Ca, Cl⁻, SO₄²⁻ e Si apresentaram concentrações maiores que 3,5 mgL⁻¹; as espécies F⁻, K, Mg, Na, NO₃⁻ apresentaram concentrações na faixa de 0,5 a 3,5 mgL⁻¹ e as demais espécies apresentaram concentrações menores que 0,5 mgL⁻¹. Nenhuma das espécies quantificadas apresentou um comportamento sazonal característico.

As amostras de água bruta apresentaram distribuição para 17 dos 33 espécies químicas avaliadas, são elas: Ag, Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Si, Zn e os ânions NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- . Sendo que as espécies químicas Ca, Cl^- , SO_4^{2-} e Si apresentaram concentrações maiores que $1,80 \text{ mgL}^{-1}$; as espécies K, Mg, Na, NO_3^- apresentaram concentrações na faixa de $0,25$ a $3,5 \text{ mgL}^{-1}$ e as demais espécies apresentaram concentrações menores que $1,0 \text{ mgL}^{-1}$. Das espécies quantificadas somente o Mn e o Ca apresentaram um comportamento sazonal característico, com concentrações menores no período de seca (inverno). Para as amostras de água bruta realizaram-se também análises de sólidos: totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) os quais também não apresentaram um comportamento sazonal típico na sua distribuição temporal.

Entre as espécies químicas não quantificadas encontram-se metais muito tóxicos e relativamente acessíveis, tais como: As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Sn, segundo Lemes (2001).

Realizou-se um estudo descritivo com as determinações de pH, cor, turbidez e espécies químicas quantificadas nas amostras de água tratada e amostras de água bruta, sendo que esta última incluiu as determinações da série de sólidos (ST, SF, SV).

A Tabela 1 apresenta os valores mínimos e máximos, a média e o desvio padrão do pH, cor, Turbidez e das espécies químicas dissolvidas nas amostras de água tratada, bem como os limites estabelecidos pela Portaria nº518/MS/04. Nesta pode-se observar que as concentrações médias das espécies químicas quantificadas estão de acordo com os valores máximos permissíveis (VMP) controlados pela Portaria nº518/MS/04, indicando a ótima qualidade da produzida pela Estação de Tratamento. Sendo que algumas espécies apresentam valores com dezenas de vezes menores que os VMP, tais como Ba, Ca, Cl^- , Na, NO_3^- e SO_4^{2-} , e outras como o Zn apresenta valores centenas de vezes menores que os VMP.

Tabela 1 – Estatística descritiva do pH, cor, turbidez e das espécies químicas dissolvidas nas amostras de água tratada, bem como os limites estabelecidos pela Portaria nº518/MS/04.

Espécies químicas	Faixa de concentração	Média	Desvio Padrão	Portaria nº518/04	Número de amostras
pH	7,2-9,1	8,18	0,52	6,5-9,5	41
Cor (mgPt-CoL ⁻¹)	0	0	0	15	41
Turbidez (UT)	0,200-0,810	0,600	0,140	5,000	41
Ag (mgL ⁻¹)	0,003-0,083	0,011	0,021	-	41
Al (mgL ⁻¹)	0,003-0,182	0,059	0,036	0,200	41
Ba (mgL ⁻¹)	0,0001-0,145	0,013	0,022	0,700	41
Ca (mgL ⁻¹)	9,830-20,700	13,590	3,028	500,000	41
Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	6,470-11,400	8,567	1,019	250,000	41
F ⁻ (mgL ⁻¹)	0,050-1,050	0,5950	0,207	1,500	41
Fe (mgL ⁻¹)	0,010-0,300	0,097	0,104	0,300	41
K (mgL ⁻¹)	0,266-1,430	0,579	0,268	-	41
Li (mgL ⁻¹)	0,001-0,002	0,002	0,0005	-	8
Mg (mgL ⁻¹)	0,825-1,890	1,352	0,228	-	41
Na (mgL ⁻¹)	0,599-3,220	2,312	0,760	200,000	41
NO_3^- (mgL ⁻¹)	0,05-1,870	0,754	0,048	10,000	41
P (mgL ⁻¹)	0,008-0,099	0,044	0,024	-	41
Si (mgL ⁻¹)	3,060-4,010	3,610	0,319	-	8
SO_4^{2-} (mgL ⁻¹)	2,500-15,100	7,807	2,680	250,000	41
Zn (mgL ⁻¹)	0,003-0,032	0,006	0,006	5,000	41

A Tabela 2 apresenta os valores mínimos e máximos, a média e o desvio padrão do pH, cor, Turbidez, da série de sólidos e das espécies químicas dissolvidas nas amostras de água bruta, bem como os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/05 para águas doces de Classe 1 e 2. Nesta pode-se observar que as concentrações médias das espécies químicas quantificadas estão menores que os valores máximos permissíveis (VMP) estabelecidos pela Resolução CONAMA nº357/05 para águas doces Classe 1 e 2, exceto para as espécies Ag, Al, Fe e , que apresentaram médias um pouco acima dos VMP. Algumas espécies apresentam valores com dezenas de vezes menores que os VMP, tais como Cl^- , F^- , NO_3^- e SO_4^{2-} . Estes valores indicam que a água Represa do Parque do Pedroso utilizada pela Estação de Tratamento de Água Guarará é boa qualidade.

Fez-se uma análise comparativa das espécies químicas determinadas nas amostras de água bruta e tratada para verificar quais espécies sofrem alterações no processo de tratamento da água, esta mostrou que os elementos Al, Fe e Mn apresentam uma redução significativa após o tratamento da água, enquanto, as espécies Ca, Cl^- , F^- e SO_4^{2-} apresentaram uma aumento significativo nas suas concentrações. Provavelmente, o aumento das concentrações destas espécies se deve aos insumos utilizados no processo de tratamento da água.

Tabela 2 – Estatística descritiva do pH, cor, Turbidez, da série de sólidos e das espécies químicas dissolvidas nas amostras de água bruta, bem como os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 357/05.

Espécies químicas	Faixa de concentração	Média	Desvio Padrão	CONAMA n° 357/05*	Número de amostras
pH	6,1-7,2	6,6	0,24	6,0-9,0	23
Cor (mg PtL ⁻¹)	40-70	68,3	6,50	75	23
Turbidez (UNT)	9,5-61	21,0	12,29	100	23
ST (mgL ⁻¹)	33-118	74,214	28,364		23
SF (mgL ⁻¹)	1-87	36,750	24,733		23
SV (mgL ⁻¹)	3-70	37,643	24,681		23
Ag (mgL ⁻¹)	0,003-0,083	0,016	0,027	0,010	23
Al (mgL ⁻¹)	0,016-0,470	0,118	0,104	0,100	23
Ba (mgL ⁻¹)	0,0001-0,025	0,016	0,057	0,700	23
Ca (mgL ⁻¹)	2,940-14,300	5,331	2,303	-	23
Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	3,190-4,340	3,766	0,311	250,000	23
F ⁻ (mgL ⁻¹)	0,025-0,240	0,068	0,048	1,400	23
Fe (mgL ⁻¹)	0,121-0,958	0,422	0,050	0,300	23
K (mgL ⁻¹)	0,252-1,360	0,647	0,324	-	23
Li (mgL ⁻¹)	0,001-0,002	0,002	0,0005	2,500	8
Mg (mgL ⁻¹)	1,110-1,930	1,454	0,243	-	23
Mn (mgL ⁻¹)	0,002-0,227	0,031	0,047	0,100-	8
Na (mgL ⁻¹)	0,569-3,180	1,780	0,850	-	23
NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	0,500-3,050	0,939	0,048	10,000/N**	23
P (mgL ⁻¹)	0,007-0,087	0,034	0,026	0,020***	23
Si (mgL ⁻¹)	3,220-4,340	3,855	0,334	-	8
SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	1,810-4,470	2,897	0,611	250	23
Zn (mgL ⁻¹)	0,003-0,014	0,005	0,003	0,18	23

*Valores máximos permissíveis para águas doces Classe 1 e 2. **Valores máximos NO₃⁻ 27,170mgL⁻¹. ***Valores máximos para ambiente lêntico.

CONCLUSÃO

O tratamento realizado na ETA de Guarará pela SEMASA mostrou-se eficiente com relação as espécies químicas determinadas, pois estas apresentaram valores abaixo dos valores máximos permissível pela Portaria n°518/04. Inclusive as espécies Ag, Al, Fé e P total que apresentaram médias um pouco acima do valor máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 357/05 nas amostras de água bruta. A água bruta apresentou boa qualidade, em relação às espécies analisadas.

Sendo que as concentrações do Fe e Al são significativamente reduzidas após o tratamento da água. O aumento significativo das concentrações das espécies Ca, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ são provenientes dos insumos utilizados no tratamento da água.

AGRADECIMENTOS FAPESP projeto PIPEn°04/02506-0, SEMASA

REFERÊNCIAS

- Andrade, C.F.F. 2005. *Avaliação in situ da especiação de metais traço no estuário da lagoa dos Patos utilizando o sistema DGT*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Oceanografia Física-química-Geológica Fundação Universidade Federal de Rio Grande.
- Brayner, F.M.N. 1998. *Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- Cotrin, M.E.B. 2006. *Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do ribeira de iguape com vistas ao abastecimento público*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Lemes, M.J.L. 2001. *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Marques, M.N. 1999. *Cromatografia de íons aplicada na especiação de cromo hexavalente em amostras de interesse ambiental*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Mindrisz, A.C. 2006 *Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares por combustíveis fósseis no município de Santo André, São Paulo. Uma contribuição à gestão ambiental*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Reimann, C. e Caritat, P. Chemical Elements in the Environment. Verlag Berlin Heidelberg: Springer. 1998. 381 Pp.
- Santos, D.M.; Bossini, J.A.T; Preussler, K.H.; Vasconcelos, E.C. 2006. Avaliação de metais pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil sob influência das atividades antrópicas. J. Brás. Ecotoxicol., v.1, n2, 157-160.
- Santo André. **Dados da Cidade**. Disponível em <<http://www.santoandre.sp.gov.br>> Acesso em: 13/07/2005

AValiação DE METAIS PESADOS, EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DO RIO ITAPICURU – BAHIA, PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA

Otero, O. M. F.¹; Barbosa, R. M.²; Celino, J. J.²; Macêdo, B. L. F.³; Castro, A. M.³; Queiroz, A. F. S.²

¹ NEA/UFBA, FTC-SSA; ² NEA/UFBA (ronaldo@ufba.br); ³ Bolsista IC- FAPESB, FTC-SSA

ABSTRACT

The quantitative analysis of heavy metals in sediments is an important tool for identifying pollution sources and for the assessment of pollution in aquatic ecosystems. This study is concerned with the mangrove sediments of the River Itapicuru (Bahia - Brazil). In addition to assess anthropical impacts, the work aims to determine reference values compatible with the geomorphological and climatic conditions of the region. Samples were collected from 6 stations determined by aerial photographs and GPS at different depths (0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, and 40-60 cm), summing altogether 30 samples. Physical-chemical parameters such as pH, Eh, salinity, dissolved oxygen, conductivity, and water temperature were measured *in situ*. At the laboratory, after the granularity analysis, the dry samples were partially digested in acid medium in a microwave oven, and the heavy metals quantified by Atomic Absorption Spectrometry. Organic matter and nitrogen were determined by the Walkey-Black and Kjeldahl methods, respectively. The low levels found for the metals are compatible with the study area. The highest values for the metals usually follow those obtained for the iron in different depths, suggesting that this element is one of the most important congregators of metals trapping them by sorption.

Keywords: heavy metals, reference values standards, mangrove.

INTRODUÇÃO

A poluição por metais pesados é um dos tipos mais importantes, dentre outros, encontrados no litoral, podendo-se concentra nos sedimentos marinhos. Os sedimentos podem ser considerados como um compartimento de acumulação de espécies de poluentes a partir da coluna d'água, devido as suas capacidades associadas de sorção e acumulação (Rowlatt & Lovel, 1994; Balls et al., 1997; Jesus et al., 2004). Os metais pesados, no ambiente estuarino, são introduzidos, normalmente, por intemperismo natural, através da erosão e transporte, ou ainda por atividades antropogênicas (Foster & Charlesworth, 1996). Por outro lado, a determinação de valores de referência de qualidade para metais pesados é de extrema importância, pois além de servir como um indicador de qualidade, pode também auxiliar estudos que dizem respeito à poluição inorgânica, assim como estabelecer o nível atual, através das concentrações “naturais” desses metais (Abraham & Parker, 2007).

O objetivo deste trabalho tem como base o desenvolvimento e a proposição de uma lista orientadora, contendo valores de referência para metais pesados em sedimentos de manguezais, compatíveis com as condições geomorfológicas e climáticas do Estado da Bahia, estabelecendo critérios e padrões para a prevenção e controle da poluição antrópica.

MATERIAIS E METODOS

Os trabalhos de campo e amostragem foram realizados, em dezembro de 2006, no manguezal do Rio Itapicuru, na localidade de Siribinha, Município de Conde, Litoral Norte do Estado da Bahia (Fig. 1). O local, dentro de uma Área de Proteção Ambiental do Litoral Norte, foi escolhido por apresentar um bom estado de conservação, além de uma grande diversidade biológica. As amostragens, controladas e registradas por GPS, além de fotos aéreas, foram realizadas em 6 estações, coletando-se 5 amostras por estação (perfil), em diferentes profundidades (0-5 cm; 5-10 cm; 10-20 cm; 20-40 cm e 40-60 cm), totalizando 30 amostras. Elas foram acondicionadas em sacos plásticos e preservadas dentro de uma caixa de isopor com gelo. Nos locais de coletas, registrou-se (*in situ*) os parâmetros físico-químicos, não conservativos, como pH, Eh, Salinidade, Oxigênio Dissolvido, Condutividade e Temperatura da água. Após a fase de campo iniciaram-se as etapas de tratamento e análises das amostras, com pré-tratamento das amostras para análise granulométrica; digestão parcial das amostras (secas) em meio ácido, através do forno microondas, determinando-se, posteriormente, os metais pesados, por Espectrometria de Absorção Atômica; Além da determinação de Matéria Orgânica Total, pelo Método Walkey-Black; e do Nitrogênio Total pelo Método Kjeldahl.

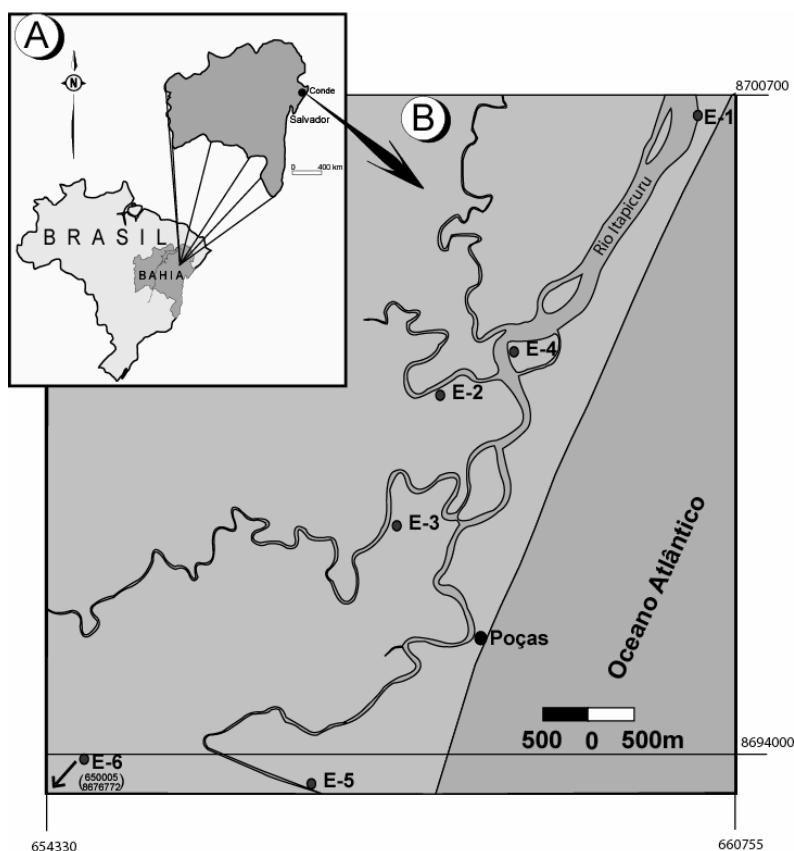


Figura 1- A: Mapa de localização e B: Mapa esquemático das estações amostradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores mínimos e máximos verificados dos metais foram (Tab. 1): **Cd** (< Limite de detecção do método - LDM), **Pb** (1,81 e 11,93 $mg\ kg^{-1}$), **Fe** (4870 e 36384 $mg\ kg^{-1}$), **Mn** (12,946 e 304,402 $mg\ kg^{-1}$), **Zn** (4,408 e 38,481 $mg\ kg^{-1}$), **Cr** (2,079 e 42,449 $mg\ kg^{-1}$), **Cu** (4,143 e 20,499 $mg\ kg^{-1}$), **Co** (2,846 e 9,426 $mg\ kg^{-1}$), **Ni** (16,684 e 19,073 $mg\ kg^{-1}$). O Nitrogênio verificado variou entre 0,067% e 0,322 %. A Matéria Orgânica (**M.O.**) encontrada variou entre 2,22% e 10,08%. O Carbono Orgânico (**C.O.**) verificado variou entre 1,29% e 5,85%. Cabe salientar que para teores mais elevados dos metais foram observadas elevações nos teores de Ferro. Em estações de amostragem a jusante de pequenos aglomerados populacionais, observou-se elevações dos teores de ferro, em níveis de amostragem mais rasos, de 0 a 10cm de profundidade, acompanhados da elevação para **N** e **M.O.** Esse fato pode estar caracterizando a influência antrópica sobre os locais amostrados. Por outro lado, acima de 20cm de profundidade, quando os teores para ferro foram mais altos, mesmo sem aumento da **M.O.**, elevaram-se também os teores de **Pb**, **Mn**, **Zn**, **Cr** e **Cu**, caracterizando o ferro como retentor e acumulador de metais nesse ambiente.

Tabela 1: Concentrações mínimas e máximas para metais, N, MO, e CO, em Siribinha, e valores CETESB (2001).

METAIS (mg.Kg ⁻¹)										OUTROS (%)		
CONC.	Pb	Cd	Co	Cu	Mn	Zn	Ni	Cr	Fe	N	M O	C O
Mínimos	1,81	<LDM (0,556)	2,85	4,14	12,95	4,41	16,68	2,08	4.870	0,07	2,22	1,29
Máximos	11,93	<LDM (0,556)	9,45	20,50	304,40	38,48	19,07	42,45	36.384	0,32	10,08	5,85
CETESB (2001)	< 5,0	< 0,50	< 7,5	3,0	5,0	1,5	1,55	2,2	500	-	-	-
	23,5	<0,50	65	393	2.330	200	73,5	172,5	198.500			

CONCLUSÕES

Os valores encontrados para os metais condizem com àqueles para resultados esperados, visto que suas concentrações são baixas, exceto para ferro, o que é considerado comum em se tratando de sedimentos de manguezal. Nas estações onde foram observados teores mais elevados para ferro ocorreram também um aumento para metais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESB pelas bolsas recebidas e ao apoio logístico e financeiro dado pelo projeto da Rede RECUPETRO-FINEP-CTPETRO-CNPq-PETROBRAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abraham, G. M. S. & Parker, R.J. 2007. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ Monit Assess* (Springer Science): 12p.
- Balls, P. W., Hull, S., Miller, B.S., Pirie, J. M., Proctor, W. 1997. Trace Metal in Scottish estuarine and coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 34: 42-50.
- CETESB (2001) Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. 245p.
- Foster, I. D. & Charlesworth, S. M. 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hidrological Processes*, 10: 227-261.
- Jesus, H. C., Costa, E. A., Mendonça, A. S. F., Zandonade, E. 2004. Distribuição de Metais pesados em sedimentos do sistema esturino da ilha de Vitória-ES. *Quim. Nova*, 27 (3): 378-386.
- Rowlatt, S. M. & Lovel, D. R. 1994. Lead, zinc and chromium in sediments around England and Wales. *Mar. Pollut. Bull* 28(5): 324-329.
- Sindern, S., Lima, R. F. S., Schwarzbauer, J., Petta, R. A. 2007 Anthropogenic heavy metals signatures for the fast growing urban area of Natal (NE-Brazil). *Environ. Geol.* 52: 731-737.

OURO E ELEMENTOS INDICADORES NO SAPROLITO DO ALVO CAVALA, CRÁTON SÃO LUÍS, NW-MARANHÃO

João H. Larizzatti; Evandro L. Klein, Reinaldo Brito – CPRM/Serviço Geológico do Brasil

Abstract

The extent to which gold and its indicator elements are mobilized in the regolith during lateritic weathering in the Amazon region is poorly known. This study investigates the different material present in the regolith at Cavala prospect (NW Maranhão State) and the behavior of gold and indicator elements in the top of saprolite horizon. The regolith is composed of (1) Ferruginous saprolite; (2) Mottled saprolite; (3) Dismantled duricrust; (4) latosol; and (5) earthwork materials. Gold behaves in a single manner during the weathering process when compared to its indicator elements. Gold anomalies were found above known mineralized veins while indicator elements anomalies are dislocated in relation to known primary mineralization. Some elements (Sc-Cu-Ti-Ni-Sb-Cr-V) follow Fe during weathering and concentrate in the ferruginous saprolite; others (Mo-Th-Se-Ag-Pb-As) follow Al and concentrate in the mottled saprolite.

Keywords: gold; exploration; laterite

Introdução

O intemperismo laterítico impõe à exploração geoquímica uma série de dificuldades. Depósitos auríferos estruturalmente controlados apresentam certas particularidades, tais como o tamanho reduzido dos alvos e a baixa mobilidade do metal na superfície, o que reduz os halos de dispersão. Muitos depósitos ainda apresentam baixos teores de elementos indicadores (*gold only deposits*), dificultando ainda mais o trabalho de geoquímica de exploração.

Os levantamentos geoquímicos de solo buscam localizar zonas mineralizadas em subsuperfície e, aliados a outras técnicas, podem ajudar a caracterizar a mineralização e definir a potencialidade de uma jazida. Sabe-se que determinados tipos de depósitos são caracterizados por uma *assinatura geoquímica*, porém também é sabido que o ouro possui um comportamento químico e físico diferente da maioria dos elementos indicadores (Boyle, 1979). Em consequência, a relação entre os halos de dispersão primário e secundário pode ser extremamente complexa. Estudos orientativos devem ser fomentados nos diferentes distritos auríferos de modo que possamos entender a natureza e o relacionamento das mineralizações com os halos de dispersão no solo e nos demais materiais do regolito.

Neste trabalho apresentamos o comportamento do ouro e de alguns elementos indicadores no topo do saprolito do alvo Cavala, localizado no noroeste do Estado do Maranhão (Fig. 1). Estudos realizados em prospectos e depósitos próximos (Klein *et al.* 2000; Klein & Koppe 2000; Klein & Fusikawa, 2005) indicam a presença de depósitos de ouro do tipo orogênico, pós-metamórficos entre as fácies metamórficas xisto-verde e anfibolito. De acordo com Groves *et al.* (2001), em tais depósitos o ouro apresenta associação característica com Ag, As, Sb, Te e W, e geralmente com teores baixos de Cu, Pb e Zn.

Materiais e métodos

No alvo Cavala foram realizados mapeamento geológico e amostragem geoquímica do topo do saprolito. Foram amostradas 143 estações, dispostas em 10 linhas de direção NW, perpendiculares ao *trend* da mineralização conhecida (Fig. 1).

As amostras foram secas em estufa a 60° C, britadas em britadores de mandíbulas quando necessário e moídas em moinho de ferro. As amostras foram analisadas pelo pacote 1F-MS (laboratórios ACME, Vancouver, Canadá).

Os resultados analíticos abaixo do limite de detecção do método utilizado tiveram seus valores modificados para a metade do valor-limite. A seguir foram elaboradas curvas de distribuição normal para todos os elementos e verificou-se que: (1) Al, Pb, Zn e Ga apresentaram distribuição normal; (2) apresentaram distribuição “em patamares” e foram descartados do estudo B, Bi, Ca, Cd, K, Mg, Na, S, Tl, U e W; (3) apresentaram distribuição log-normal e foram transformados antes do tratamento estatístico Ag, As, Au, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Sc, Se, Sr, Te, Th, Ti e V. Para o tratamento geoestatístico dos dados foram seguidas as sugestões de Davis (1986) e Grunsky (1991).

Resultados

Materiais superficiais

Na área estudada não foram observados afloramentos de rocha-sã. Todos os litotipos encontrados apresentam avançado grau de intemperismo, o que torna difícil o reconhecimento da rocha-mãe. No alvo Cavala foram identificados hornblenda-quartzo dioritos da Suíte Tromai, tufos riolíticos e tremolititos do Grupo Aurizona. A porção de topo do saprolito apresenta muitas vezes alto grau de ferruginização ou aspecto mosqueado.

O saprolito ferruginoso ocupa as regiões topograficamente mais elevadas do alvo Cavala. Nele é possível identificar o *fabric* da rocha-mãe. Porém, a rocha está completamente cimentada por oxi-hidróxidos de ferro. Descontinuidades tais como microfraturas, xistosidade e contatos entre os grãos servem de caminho para que soluções ricas em ferro percolem pela rocha.

O saprolito mosqueado ocupa regiões topograficamente mais baixas e está sob a unidade anterior. Nele há uma separação entre porções avermelhadas ricas em ferro e porções amareladas ricas em alumínio (argilosas). As zonas ferruginosas são centimétricas e estão envolvidas pelas zonas argilosas.

O cascabelho (denominação dada pelos garimpeiros à crosta ferruginosa desmantelada) ocorre principalmente sobre o saprolito ferruginoso e é caracterizado por blocos de aspecto botroidal, nódulos e pisólitos ricos em oxi-hidróxidos de ferro que podem (ou não) guardar feições da rocha-mãe. Esse material pode estar envolvido por material argiloso de cor avermelhada ou pode estar solto sobre o solo.

O latossolo possui cor amarelo-avermelhado, sendo composto principalmente por argilo-minerais, quartzo e oxi-hidróxidos de ferro. Ele foi observado sobre a crosta desmantelada, sendo derivada de seu intemperismo.

As pilhas de rejeito da atividade garimpeira foram encontradas junto a antigas drenagens e suas planícies de inundação. São compostas por uma mistura de materiais derivados dos diferentes tipos de saprolito, da crosta desmantelada, do latossolo e de sedimentos recentes.

Geoquímica

A Tabela 1 apresenta um sumário estatístico para os elementos estudados neste trabalho. Com eles foi elaborado estudo dos índices de correlação (Figura 2), que foram verificados graficamente para confirmação de sua consistência. Para estudo da relação entre os elementos foi efetuada a Análise de Principais Componentes para o conjunto de 143 amostras. Observou-se que o ouro não apresenta correlação significativa com os demais elementos, mantendo-se próximo a veios mineralizados conhecidos e apresentando um comportamento geoquímico bastante peculiar no topo do saprolito. Se o ouro está associado com algum dos metais estudados no minério primário, essa associação se perdeu com o intemperismo das rochas.

A análise de principais componentes indica que no topo do saprolito há associação entre Sc-Fe-Cu-Ti-Ni-Sb-Cr-V (Fator 1) e entre Mo-Th-Se-Ag-Pb-As-Al (Fator 2). Os elementos evidenciados pelo Fator 1 concentram-se principalmente no saprolito ferruginoso; enquanto os elementos destacados pelo Fator 2 encontram-se mais concentrados no saprolito mosqueado.

Discussão

Assumindo-se que o ouro e os elementos indicadores estavam juntos no minério primário, a concentração de determinados elementos indicadores da mineralização aurífera no saprolito ferruginoso e de outros no saprolito mosqueado indica que os processos intempéricos têm papel importante na dispersão dos elementos na superfície. Tais processos dificultam a utilização de elementos indicadores na prospecção geoquímica de ouro, notadamente em trabalhos em escala de maior detalhe. Por outro lado, a mobilidade observada para elementos indicadores pode auxiliar na prospecção regional uma vez que os halos secundários estão ampliados.

Para tornar mais eficiente as técnicas geoquímicas de prospecção sugere-se a execução de estudo orientativo em escala mais regional, onde seja feita amostragem sistemática de solo em malha regular com abrangência de vários depósitos/prospectos conhecidos na região. Sugere-se ainda que amostras de sedimento de corrente e concentrados de minerais pesados sejam coletadas e que, na medida do possível, tais estudos sejam feitos em parceria com estudos de caracterização geoquímica da mineralização primária.

Referências bibliográficas

- Boyle, R.W. 1979 The geochemistry of gold and its deposits. Canada Geological Survey. Bulletin 280, 584p.
- Davis, J.C. 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley & Sons Inc. Second edition, 646p.
- Groves, D.I.; Hagemann, S.; Goldfarb, R.J. 2001. Orogenic Lode-Gold Deposits: Nature, Global Distribution, Tectonic Setting, Genesis, Wallrock Alteration, and Computer Based Exploration. MSc. Short Courses, University of Western Australia, 223p.
- Grunsky, E. 1991. Strategies and Methods for the Interpretation of Geochemical Data. Discussion paper applied to laterite geochemistry. CSIRO/AMIRA Laterite Geochemistry Project P240. 77p.
- Klein, E.L.; Fuzikawa, K.; Koppe, J.C. 2000. Fluid inclusion studies on Caxias and Areal gold mineralizations, São Luís Craton, northern Brazil. *J. Geochem. Explor.*, **71**: 51-72.
- Klein, E.L. & Koppe, J.C. 2000. Chlorite geothermometry and physicochemical conditions of gold mineralization in the Paleoproterozoic Caxias deposit, São Luís Craton, northern Brazil. *Geochim. Brasil.*, **14**: 219-232.

Klein, E.L. & Fuzikawa, K. 2005. A mineralização aurífera do prospecto Pedra de Fogo, Craton São Luís: aspectos geológicos e evolução do sistema hidrotermal com base em estudo de inclusões fluidas e química de clorita. *Rev. Bras. Geoc.*, 35: 59-68.

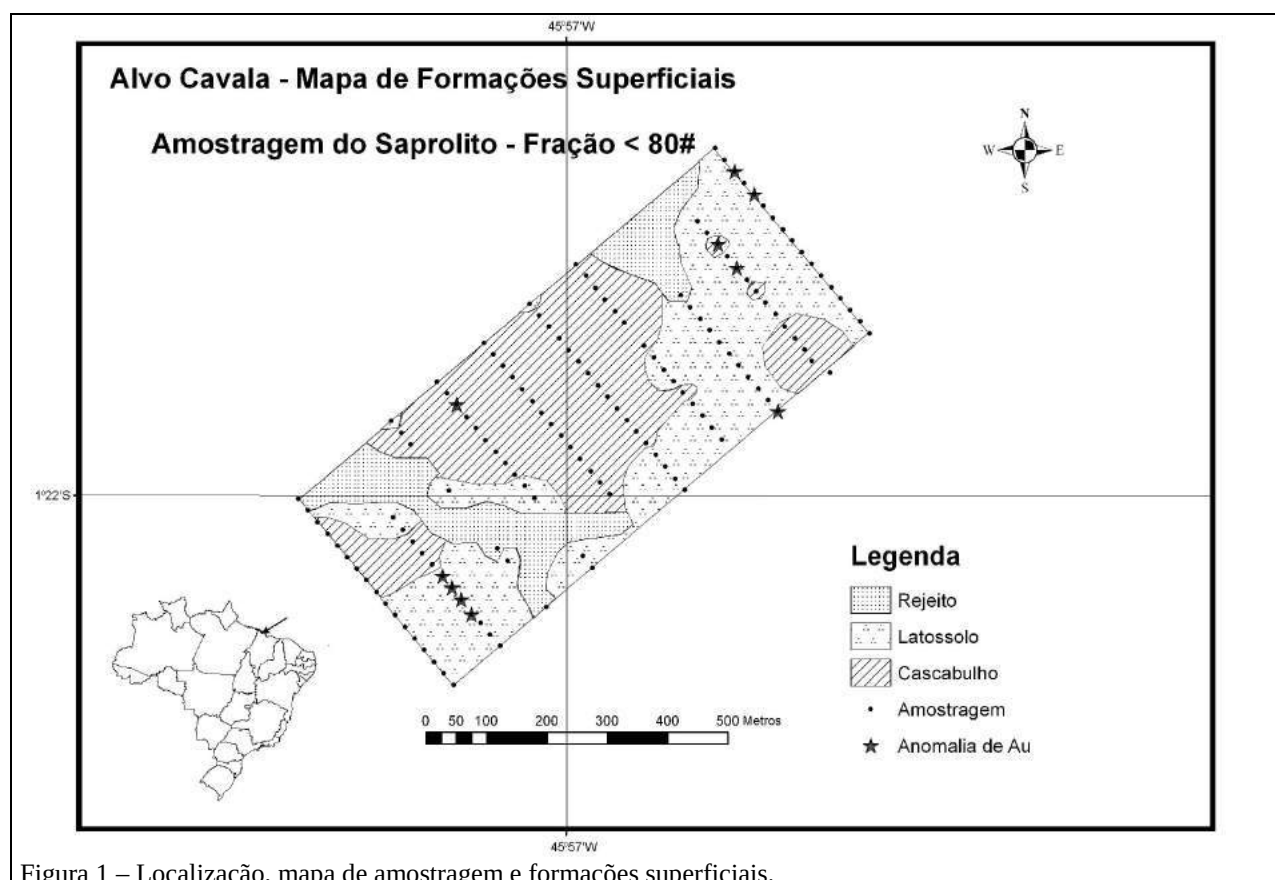


Figura 1 – Localização, mapa de amostragem e formações superficiais.

	Be	Ca	Fe	Zn	Ag	Ni	Cu	Mn	Co	As	Ti	Sr	Sb	V	P	La	Cr	Ba	Th	Al	Si	Hg	Se	Te	Ga	
Be	1																									
Ca	-0.364	1																								
Fe	0.248	0.398	1																							
Zn	-0.323	0.672	-0.831	1																						
Ag	0.627	0.894	0.323	-0.148	1																					
Ni	-0.876	0.822	0.862	0.865	-0.084	1																				
Cu	-0.338	0.03	-0.03	0.833	-0.11	0.84	1																			
Mn	-0.427	0.732	0.883	0.894	-0.235	0.885	0.831	1																		
Co	0.332	0.63	0.627	0.708	0.42	0.533	0.404	0.547	1																	
As	0.438	0.348	0.307	0.808	0.332	0.281	0.083	0.046	0.333	1																
Ti	0.368	0.832	0.878	0.03	0.15	0.88	0.182	0.189	0.15	0.325	1															
Sr	0.338	-0.388	0.497	0.272	0.246	-0.338	-0.378	-0.312	0.073	0.587	0.074	1														
Sb	-0.333	0.302	-0.384	0.388	-0.139	0.083	0.346	0.409	0.085	-0.133	0.14	-0.321	1													
V	0.338	0.718	0.718	0.240	0.388	0.498	0.344	0.34	0.737	0.75	0.14	0.141	0.079	1												
P	0.217	0.40	0.820	0.850	0.388	0.388	0.212	0.135	0.242	0.191	0.88	0.231	-0.140	0.628	1											
La	-0.33	-0.425	0.855	0.49	-0.897	0.277	0.489	0.636	0.893	-0.088	0.064	-0.201	0.621	0.138	-0.34	-0.289	1									
Cr	0.364	0.642	0.28	0.242	0.388	0.736	0.406	0.32	0.688	0.408	0.162	0.098	-0.068	0.648	0.691	-0.18	0.813	1								
Ba	-0.174	0.34	-0.132	0.599	-0.409	0.238	0.114	0.681	-0.08	-0.142	-0.015	-0.117	0.173	0.034	0.26	-0.168	0.112	-0.177	1							
Th	-0.119	0.155	0.439	0.418	0.072	0.515	0.531	0.541	0.745	0.232	-0.031	-0.151	0.181	0.325	0.640	-0.1	0.384	0.304	0.138	1						
Al	0.388	0.388	0.366	0.025	0.589	0.184	0.88	0.114	0.482	0.288	0.382	0.329	0.344	0.388	0.482	0.131	0.823	0.388	-0.165	0.384	1					
Si	-0.08	0.773	0.438	0.536	0.188	0.66	0.654	0.614	0.214	0.344	0.146	-0.158	0.154	0.634	0.694	-0.071	0.393	0.615	0.166	0.332	0.311	1				
Hg	0.301	-0.839	0.194	-0.171	0.745	-0.038	-0.1	-0.287	0.284	0.135	0.146	0.188	0.038	0.162	0.233	0.388	-0.446	0.368	-0.416	0.804	0.382	0.089	1			
Se	0.307	-0.213	0.456	-0.395	0.563	-0.163	-0.384	-0.547	0.289	0.415	0.165	0.111	-0.239	0.239	0.38	0.297	-0.611	0.138	-0.52	-0.129	0.238	-0.069	0.472	1		
Te	0.343	0.308	0.874	0.264	0.881	0.133	0.146	0.081	0.021	0.397	0.237	-0.096	0.131	0.325	-0.163	0.237	0.878	0.884	0.343	0.134	-0.162	0.015	-0.065	-0.069	-0.119	1
Ga	0.23	0.343	0.1	0.332	0.179	0.22	0.089	0.143	0.61	0.386	0.16	0.273	0.011	0.481	0.619	0.07	0.876	0.343	-0.102	0.487	0.22	0.483	-0.119	-0.119	-0.119	1

Figura 2 – Índices de correlação entre os elementos estudados.

Tabela 1 – Sumário estatístico para todos os elementos (N = 143).

Elemento	Média	Desvio	Mínimo	Máximo
Mo (ppm)	1,1025	0,9	0,19	6,56
Cu (ppm)	58,8672	61,2	10,38	460,62
Pb (ppm)	5,0169	2,3	1,59	14,90
Zn (ppm)	26,3601	12,5	4,9	57,6
Ag (ppb)	35,2238	39	6	219
Ni (ppm)	32,4566	37,64	3,0	230,0
Co (ppm)	12,4811	18,6	0,8	117,5
Mn (ppm)	398,7830	506,6	16	2905
Fe (%)	9,5082	4,2	2,64	236,00
As (ppm)	5,1573	2,9	1,2	17,6
U (ppm)	0,7287	0,32	0,2	2,0
Au (ppb)	17,9636	15	1	88
Th (ppm)	2,5343	1,184	0,8	7,8
Sr (ppm)	2,3608	2,7	0,2	16,9
Cd (ppm)	0,0128	0,0	0,01	0,05
Sb (ppm)	0,1694	0,1	0,04	0,70
Bi (ppm)	0,0594	0,026	0,01	0,18
V (ppm)	203,3360	91,6	62	555
Ca (%)	0,0142	0	0,01	0,08
P (%)	0,0241	0,0	0,004	0,082
La (ppm)	5,0671	5,35	0,7	31,0
Cr (ppm)	308,6220	351,6290	23,1	2483,9
Mg (%)	0,0296	0,0220	0,01	0,12
Ba (ppm)	24,0769	23,3215	2,7	175,9
Ti (%)	0,0235	0,0183	0,003	0,111
B (ppm)	1,2483	0,8198	1	4
Al (%)	1,4303	0,3168	0,52	2,25
Na (%)	0,0020	0,0016	0,001	0,018
K (%)	0,0173	0,0067	0,01	0,04
W (ppm)	0,0675	0,0862	0,1	0,8
Tl (ppm)	0,0358	0,0159	0,01	0,09
S (%)	0,0159	0,0146	0,01	0,07
Sc (ppm)	21,7762	12,7422	5,1	91,1
Hg (ppb)	87,7622	62,8171	13	365
Se (ppm)	2,1546	1,1987	0,2	5,3
Te (ppm)	0,1196	0,1952	0,01	1,68
Ga (ppm)	11,3860	2,5881	4,20	18,00

Environmental fate of fluoride determined in sediments from a dam in Poços de Caldas, Brazil, using geochronology with ^{210}Pb

Dias, F.F.^a, Taddei, M.H.^a, Nascimento, M.R.L.^a

^a CNEN – Brazilian Nuclear Energy Commission, Poços de Caldas, Brazil

Abstract

Trace contaminant concentration profiles in sediment columns offer a natural archive with which pollution addition can be reconstructed. Immobilized species in the sedimentary environment don't necessarily remain in this condition; they can return to the water column as a result of chemical and physical alterations of the medium, making them available again. The reconstruction of historic addition of anthropogenic products or chemical elements is important for the improvement of management strategies and evaluation of the success of recent pollution control measures. Studies regarding sediments reflect an interest in understanding and finding solutions for present environmental problems as well as prediction of future problems, all of this based on knowledge of a recent past.

Key Words: Geochronology, Fluoride, Sediment.

Introduction

Fluoride in varying forms is present in many living things. It is also present in the earth's crust in the form of various minerals such as fluorapatite, cryolite, and fluorospar (CaF_2). Fluoride is also typically released as hydrogen fluoride and particulate fluoride from the breakdown of some of the raw materials used in the smelting process. Hydrogen fluoride is used to make aluminum, chlorofluorocarbons, aluminium fluoride, sodium fluoride and other fluoride salts. It is used in the petroleum, chemical and plastics industries. Materials such as cryolite (Na_3AlF_6) and fluorspar (CaF_2) provide the source of this fluoride as alumina (Al_2O_3) is dissolved and then electrolyzed to produce aluminum metal. Fluoride in the gaseous state seeks more stable forms, typically as salts and minerals [3].

Effects from exposure to fluoride in levels found around an aluminum smelter show variations depending on the sensitivity of the local plant and animal species. Humans, generally, have a higher tolerance to fluoride compared to plants, where some species are known to be quite sensitive. Visible injury to plants from fluoride exposure can be observed in the leaves and includes distorted growth, loss of chlorophyll (seen as yellowing), development of a red coloration and in instances where high levels have been recorded, the death of tissue.

Fluoride causes visible damage in vegetation that result in characteristic symptoms. Some times such effects can encompass areas that are relatively away from the emission source. Besides generalized damage caused by fluoride in highly polluted areas, changes in community structure have been reported, regarding flora and fauna. In addition, fluorosis in cattle and native herbivores have been reported due to ingestion of vegetation with high fluoride content.

Some mining/milling and industrial activities can be found in the Poços de Caldas region: mining (example: extraction of aluminum, uranium, and clay), aluminum processing, fertilizer production, PET bottle raw material production, food industry and agriculture. The pollutants generated by these activities, such as fluoride, are subjected to transportation and will influence the sediments and waters into which they are brought (Refer to Figure 1).

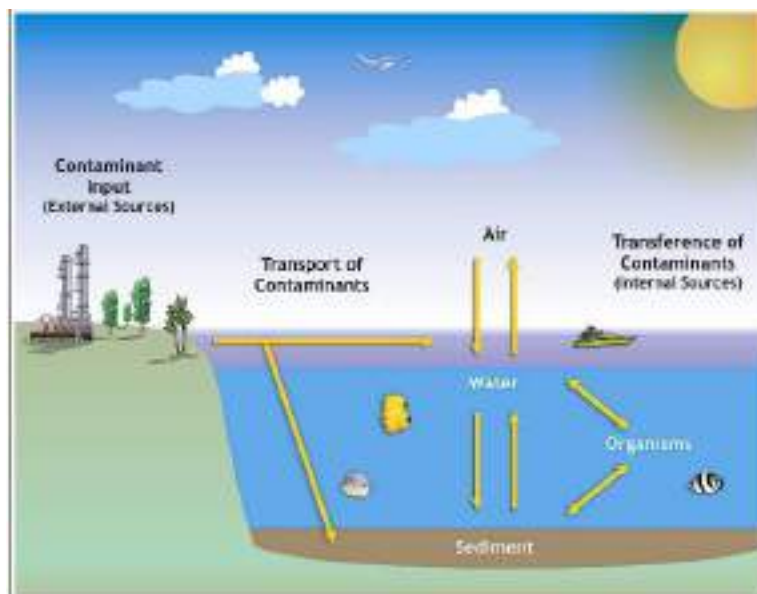


Figure 1. Transport of Contaminants.

Discussion

The ^{210}Pb sediment dating method is dependent upon fractionation of decay nuclides from the ^{238}U series (^{222}Rn primarily) in rocks and soils next to the surface. The atmospheric ^{210}Pb is deposited along with sediment layers and ^{210}Pb decay happens according to the law of radioactive decay. Considering that the ^{210}Pb initial activity can be measured or estimated and considering that this activity is kept constant during the studied period, the residence time or the age of a certain deposit can be determined (Refer to Figure 2) [1].

In the CRS dating model, it is admitted that the transference function is constant and there is a constant supply of ^{210}Pb ; this method is also called the CF model (constant flux). In this model, the initial ^{210}Pb atmospheric activity varies inversely with the solid accumulation rate in the sediment [2].

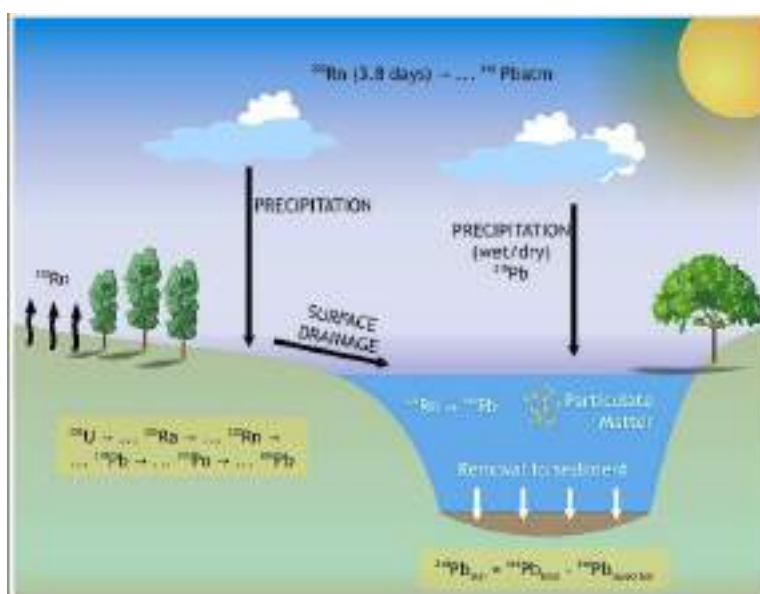


Figure 2. ^{210}Pb Dating Principle.

In this work, the characterization of the sediment from the Poços de Caldas plateau and its dating was obtained in order to determine the historic contamination by Fluoride related to mining and industrial activities on the plateau and changes in the quality of the sediment over a period of time of less than 100 years. A sediment core was taken from Bortolan Dam and sliced into 2 cm layers. Each layer was analyzed for ^{210}Pb and ^{226}Ra by Gamma Spectrometry, in order to obtain ^{210}Pb atmospheric used as a dating tool. The Table 1 below shows the corrected depth for each sediment layer and its associated age.

	Corrected Depth (cm)	Age (Years)	DATE (Initial Date: 2006)
Sample 01	0.66	1	2004/2005
Sample 02	1.27	2	2002/2004
Sample 04	2.82	5	1998/2001
Sample 05	3.61	7	1996/1999
Sample 06	4.39	9	1994/1997
Sample 07	5.26	10	1992/1996
Sample 08	6.21	12	1990/1994
Sample 09	7.22	14	1988/1992
Sample 11	9.46	18	1983/1988
Sample 12	10.64	21	1981/1985
Sample 13	11.76	23	1979/1983
Sample 15	13.96	27	1975/1979
Sample 16	15.05	29	1973/1977
Sample 20	19.88	39	1965/1967

Table 1. Corrected Depth and Associated Age for the Sediment Core.

The Figures below show the dating method applied and the fluoride contamination trend during the last four decades, respectively.

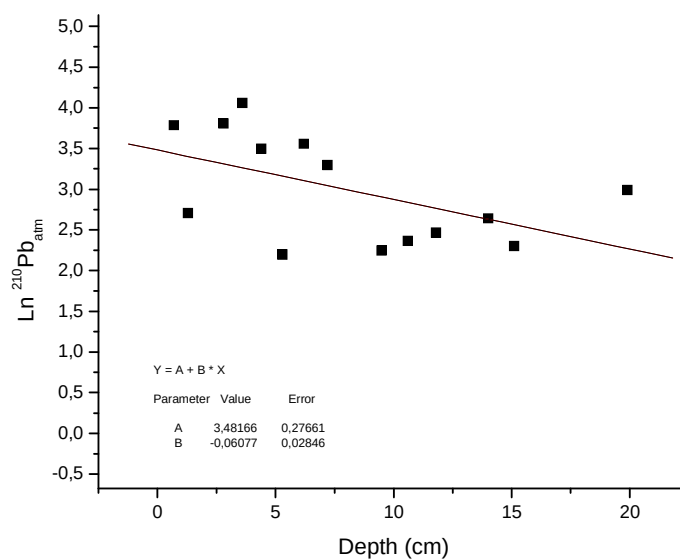


Figure 3. Depth versus Ln ^{210}Pb atmospheric.

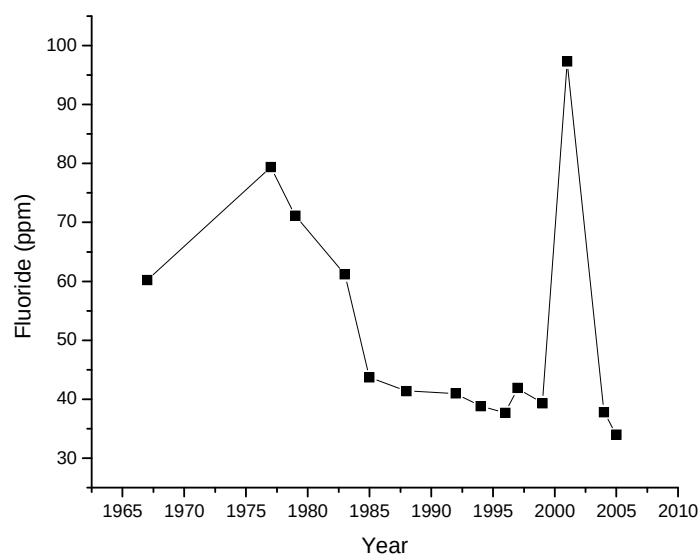


Figure 4. Sediment Fluoride Contamination Trend in the Poços de Caldas Region.

Conclusion

It is possible to verify that the dating method was adequate to determine the age of sediment slices and to verify the existence of historic fluoride contamination in the Poços de Caldas region, which presented some elevated levels around the time period where industrial and mining activities were implemented in the region. The results indicate that in some periods there were some emission control measures employed by local operating facilities. It can be concluded that the dating tool is useful and very important since it demonstrates if pollution control strategies are in place. New sediment core collection campaigns are being performed in order to confirm the second fluoride emission peak observed around 2001.

References

- [1] Cazotti, R. I. Geocronologia de Sedimentos Recentes com ^{210}Pb : Metodologia e Critérios para sua Aplicação em Lagos e Represas. Dissertação de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos. 2003.
- [2] Goldberg, E. D. Geochronology with ^{210}Pb . in Radioactive Dating. (pp 121-131). Vienna: IAEA. 1963.
- [3] Purdie, J. and Waller, P. Alcoa Point Henry. Environment Improvement Plan. 2006-2007.

Concentração de cloreto de mercúrio em fígado e músculo após contaminação intraperitoneal no peixe neotropical *Hoplias malabaricus* (BLOCH, 1794).

Taise B. de Jesus ¹, Priscila G. Aguiar de Almeida ¹, Cristiane dos S. Vergílio e Carlos E. Veiga de Carvalho ¹.

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
Centro de Biociências e Biotecnologia- Laboratório de Ciências Ambientais
taisebj@hotmail.com

ABSTRACT

Mercury is a toxic contaminant present in fish species from the North of Rio de Janeiro State lakes due to use of organic mercury fungicides in sugarcane plantations along its drainage basin. In the present work the acute effects of mercuric chloride in muscle and liver of *Hoplias malabaricus* contaminated through intraperitoneal injection for a period of 24, 48, 72 and 96 hours was investigated. The liver and muscle were analyzed for mercury content by an ICP/AES (Varian Liberty II) with vapor generating accessory (VGA 77). Both studied tissues presented the same contamination pattern, increasing concentrations in 12 and 24 hours of exposure with a decrease in Hg concentration with 72 hours and a new increase in Hg concentrations with 96 hours of exposure. The Hg concentrations in contaminated organisms were always higher than the control although only for liver samples the difference was statistically significant. Liver samples always presented higher Hg contents when compared with muscle samples.

Key words: chloride mercuric, effects acute, liver, muscle.

INTRODUÇÃO

A exposição ao mercúrio (Hg) é causada em sua maioria pela precipitação atmosférica seca ou úmida, fonte natural deste metal pesado, assim como pela queima de florestas e atividades humanas (Anderson *et al.*, 2004). Os níveis elevados de Hg total no músculo de peixes carnívoros em lagoas localizadas no Norte Fluminense - RJ são reflexos da aplicação de fungicidas organo-mercuriais em cultivos de cana-de-açúcar. Concentrações de Hg em peixes destes ambientes realizados por outros autores excedem os níveis máximos permitidos pela legislação brasileira e internacional (Ferreira, 2004), considerado como limite de segurança para o consumo humano (Pfeiffer *et al.*, 1989, 1991; Malm *et al.*, 1995; Santos *et al.*, 2002).

De acordo com Santos *et al.* (2002), os predadores aquáticos situados no topo da cadeia trófica representam uma ligação importante entre a poluição do Hg e a saúde humana. A espécie orgânica metilada do Hg é mais tóxica do que a espécie de Hg inorgânico (e.g. Berlin, 1986; Sorensen, 1991).

Embora muitos trabalhos sobre a distribuição e especiação do Hg e sua acumulação e efeitos em espécies de peixes de águas não-tropicais estejam disponíveis, dados sobre esse elemento em peixes tropicais e seus efeitos tóxicos em tecidos e órgãos ainda são escassos (Oliveira *et al.*, 2002). Embora os danos decorrentes da presença de Hg em peixes sejam observados nos arcos branquiais, fígado, rins, parâmetros do sangue, epitélio olfatório e sistema nervoso (Julshamn *et al.*, 1982; Baatrup 1991; Oliveira Ribeiro e outros., 1995, 1996, 2002 e 2006), são poucas as informações disponíveis relacionadas à resposta tecidual dos peixes tropicais expostos ao metilmercúrio e ao Hg inorgânico.

Comparando-se com a exposição na água, estudos sobre a ingestão da dieta contaminada do Hg em peixes são limitados e descrevem, em sua maior parte, a cinética da entrada da dieta contaminada por Hg e sua distribuição em um dado órgão (e.g. Boudou & Ribeyre 1985; Baatrup 1991; Oliveira *et al.* 1999).

Efeitos nocivos num sistema biológico são provocados por um agente tóxico apenas se ele - ou seu(s) produto(s) de biotransformação - alcançar os locais apropriados do organismo em concentrações e por tempo suficientes para que verifiquem a interação dinâmica e as manifestações tóxicas (Azevedo, 2003).

O presente estudo tem como objetivo determinar as concentrações de Hg bioacumulado no tecido muscular e hepático de *Hoplias malabaricus*, após exposição aguda através da contaminação intraperitoneal por HgCl₂ no período de 24, 48, 72 e 96 horas.

MATERIAL E MÉTODOS

Os espécimes de Hoplias malabaricus (Bloch, 1794) denominados comumente como traíra, é considerado um bom modelo para estudo de contaminantes por via intraperitoneal, devido ao seu comportamento, habilidade de se adaptar a condições experimentais, e a sua posição na cadeia alimentar.

Para o preparo da solução de cloreto de mercúrio foi diluído 0,015g de HgCl_2 (cloreto de mercúrio) em 0,5 mL de HCl (ácido clorídrico) 4N e adicionado PBS (*Phosphate Buffer Solucion*), completando 250 mL de solução. Essa solução de cloreto de mercúrio foi utilizada para contaminação aguda via intraperitoneal. A concentração foi estabelecida de acordo com estudo realizado por Oliveira *et al.*, (2006), que utilizou Hg como poluente em contaminações tróficas envolvendo a traíra.

A solução de cloreto de mercúrio foi injetada no peritônio das traíras em uma concentração de 6 $\mu\text{g}/0,1\text{mL}$ e, após intervalos de 24, 48, 72 e 96 horas, os exemplares foram medidos, pesados e necropsiados para retirada do fígado e do tecido muscular.

Amostras triplicatas de músculo de ambos os testes, contaminado e controle, sofreram digestão ácida para determinação o Hg total em ICP-AES da Varian com acessório de geração de vapor frio (VGA-77). Para verificação das possíveis contaminações foram analisados brancos para cada grupo de 10 amostras.

Para o tratamento dos dados foi realizada a análise de variância empregada foi ANOVA (Main effects), com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), com objetivo de verificar diferenças na concentração de Hg no tecido muscular e no fígado da traíra em diferentes tempos de exposição. O teste T de Student foi utilizado para comparar as concentrações de Hg entre os tecidos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de Hg no músculo contaminado sofre um acréscimo até as primeiras 48 horas de contaminação (58 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ a 90 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, Figura 1). Após 72 horas nota-se o decréscimo do Hg no músculo (53,3 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$) e em seguida, as concentrações voltam a aumentar (68,8 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$). Ao comparar as concentrações de Hg nas amostras de músculo contaminado com as amostras controle, não foi observada diferença significativa ($p=0,56155$). Possivelmente esta diferença não foi observada porque como o músculo é o órgão de armazenamento, a concentração e o tempo de exposição utilizado para o estudo neste caso talvez não tenham sido suficientes.

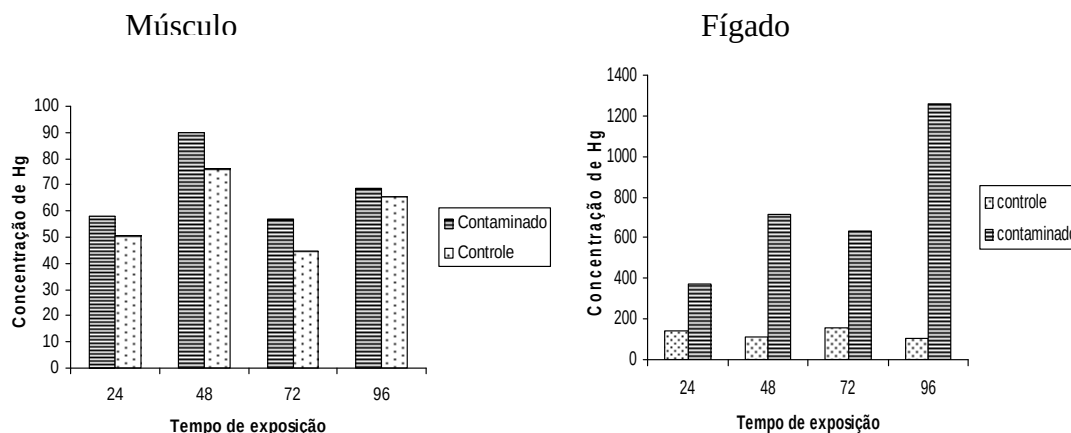


Figura 1. Média da concentração de mercúrio ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$) no músculo e no fígado do peixe, Hoplias malabaricus, em diferentes tempos de exposição (horas).

Após contaminação intraperitoneal a concentração de Hg no fígado apresentou o mesmo comportamento que no músculo. Até 48 horas após a contaminação aumentou de 370 (24 horas) a 714 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$. Após 72 horas de contaminação observa-se um decréscimo da concentração de Hg (633 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$). No tempo de exposição final (96 horas), as concentrações de Hg voltaram a subir, chegando a 1260 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ (Figura 2). Ao se comparar às concentrações de Hg nas amostras de fígado contaminado com as amostras controle foi observada diferença significativa ($p= 0,000027$).

As concentrações de Hg determinadas no fígado e no músculo das traíras diferiram significativamente ($p=0,000022$). Os valores médios encontrados no fígado e no músculo foram de $744 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ e $68 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 2. Concentrações médias de Hg ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$) em amostras de músculo e fígado de *Hoplias malabaricus* de acordo com o tempo de exposição.

Tempo de exposição(horas)	Fígado	Músculo
24	370±156	58±6,36
48	714±248	90±13,88
72	633±235	57±13,43
96	1260±753	68±12,02
Média	744,25±378,87	68,25±15,32

Inicialmente, os valores crescentes das concentrações de Hg no músculo e no fígado foram, provavelmente, devido à alta disponibilidade de Hg na corrente sanguínea após injeção intravenosa nos animais testados. A partir do momento em que começa haver liberação de enzimas que atuam no processo de detoxificação e eliminação do mercúrio, pode ocorrer um decréscimo desse elemento no organismo, fato que poderia explicar a redução observada no fígado após 72 horas de exposição. As oscilações nas concentrações de Hg, tanto no fígado como no músculo, durante o tempo de exposição são comuns quando os animais são submetidos a uma única dose do contaminante. De acordo com estudos realizados por Schultz *et al.*, (1996) através da administração intravascular de mercúrio inorgânico no peixe, *Ictalurus punctatus* - Rafinesque, 1818, por 12, 24, 48 e 72 horas, foi observada diminuição da concentração de mercúrio no músculo após 24 horas de exposição.

As concentrações de Hg no presente trabalho seguiram a ordem: fígado > músculo. Este resultado foi corroborado por Skak & Baatrup (1993), ao submeter trutas a uma dieta contaminada por cloreto de mercúrio, estes autores puderam concluir que a concentração de mercúrio inorgânico foi dominante no rim seguido em menores concentrações pelo fígado e músculo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, H.A., HANRAHAN, L.P., SMITH, A., DRAHEIN, L., KANAREK, M., OLSEN, J. (2004). The role of sport-fish consumption advisories in mercury risk communication: a 1998-1999 12-state survey of women age 18-45. *Environ. Res.* 95,315-324.
- AZEVEDO, F. A. (2003). *Toxicologia do Mercúrio*. Ed. Rima, São Paulo, p. 1, 7-27, 52, 96, 99, 121, 160, 164.
- BAATRUP, E. (1991). Structural and functional effects of heavy metal on the nervous systems including CNR organs of fish. *Comp. Biochem. Physiol.* 100, 253-257.
- BERLIN, M. (1986) Mercury. In: *Handbook on the Toxicology of Metals* (Berlin, M., ed.), pp. 387-445. Elsevier, Amsterdam.
- BOUDOU, A. & RIBEYRE, F. (1985) Experimental study of trophic contamination of salmo gairdneri two mercury compounds HgCl_2 and CH_3HgCl – analysis at the organism and organ level. *Water Air Soil Poll.*, 26, 137-148.
- CAURANT, F.; NAVARRO, M.; AMIARD, J.C. (1996). Mercury in pilot whales: possible limits to the detoxification process. *Sci. Total Environ.* 186, 95-104p.
- FERREIRA, A.G. (2004). Efeitos ecotoxicológicos da contaminação ambiental por mercúrio em *Hoplias malabaricus* (Traíra – BLOCH, 1794 – PISCES - ERYTHRINIDAE) de quatro lagoas do Norte do Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense. 193p.
- HSDB – HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK, (2000). *Mercury*. In: Tomes Cps Siystem. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: Micromedex. CD-ROM.
- JULSHAMMN, K., RINGDAL, O., BRAIKKAN, O.R., 1982. Mercury concentration in liver and muscle of cod (*cadus morinua*) as an evidence of migration between waters with different levels of mercury. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 29, 544-549. Schultz *et al.* (1996

- MALM, O. BRANCHES, F.J, AKAGI, H. CASTRO, M.B, PFEIFFER, W.C, HARADA, M. BASTOS, W.R. KATO, H. (1995). Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajos river basin, Brazil. *Sci Total Environ.* 175,141-50.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C. A. ; BELGER, L. ; PELLETIER, E. ; ROULEAU, C. (2002) Histopathological Evidence of Inorganic Mercury and Methyl-Mercury Toxicity in the Arctic Charr (*Salvelinus alpinus*). *Environmental Research*, Elsevier Science USA, v. 90, p. 217-225.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C. A. ; FILIPACK NETO, F. ; MELA, M. ; SILVA, P.H. ; RANDI, M. A. F. ; COSTA, J.R.A., PELLETIER, E. (2006). Hematological findings in neotropical fish *Hoplias malabaricus* exposed to subchronic and dietary doses of methylmercury, inorganic lead and tributyltin chloride. *Environ. Res.* 29,101, 74-80.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A., GUIMARÃES, J.R., PFEIFFER, W.C. (1996). Accumulation and distribution of inorganic mercury in a tropical fish (*Trichomycterus zonatus*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 34,190-195.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A., ROULEAU, C., ELLETIER, E., AUDET, C., TJALVE, H., 1999. Distribution kinetics of dietary methylmercury in the artic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environ. Sci. Technol.* 33,902-907.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A., SCHATZMANN, M., SILVA DE ASSIS, H.C., SILVA, P.H., PELLETIER, E., 2002. Evalution of tributyltin subchronic effects in tropical freshwater fish (*Astyanax bimaculatus*, Linnaeus, 1758). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 51,61-167.
- OLIVEIRA, M.; SANTOS, A. M.; PACHECO, M. (2004). Glutathione protects heavy metal-induced inhibition of hepatic microsomal ethoxyresorufin O-deethylase activity in *Dicentrarchus labrax* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58 (2004) 379–385p.
- OLSON, K. K.; SQUIBB, K. S. & COUSINS, R. J. (1978) Tissue uptake, subcellular distribution, and metabolism of $^{14}\text{CH}_3\text{HgCl}$ by rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *J. Fish. Res. Board Can.* 35, 381-390.
- PFEIFFER, W. C.; LACERDA, L. D.; MALM, O.; SOUZA, C. M. M.; SILVEIRA, E. G. & BASTOS, W. R. (1989). Mercury concentrations in inland waters of gold mining areas in Rondônia, Brazil. *The Science of Total Environment*, 87/88 233-240 pp.
- PFEIFFER, W.C., MALM, O., SOUZA, C.M.M., LACERDA, L.D., SILVEIRA, E.G., BASTOS, W.R., 1991. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil. *For. Ecol. Manage.* 38, 239–245.
- SANTOS, L.S. MULLER, R.C, de SARKIS, J.E. (2000). Evaluation of total mercury concetration in fish consumed in the municipality of Itaituba. Tapajós River basin, para, Brazil. *Science of the total environmental*, 16:1-8.
- SKAK, C. & BAATRUP, E. (1993). Quantitative and histochemical demonstration of mercury deposits in the inner-ear of trout, *salmo-trutta* , exposed to dietary methylmercury and dissolved mercuric-chloride. *Aquat. Toxicol.* 25, 55-70.
- SORENSEN, E. (1991) *Mercury*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- WHO. (1990). World Health Organization. *Environmental Health Criteria 101*. Methylmercury. Geneve, Switzerland: World Health Organization.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

Efeito da contaminação intraperitoneal por cloreto de mercúrio em fígado e músculo do peixe neotropical
Hoplias malabaricus (BLOCH, 1794).

Taise B. de Jesus ¹, Priscila G. Aguiar de Almeida ¹, Cristiane dos S. Vergílio e Carlos E. Veiga de Carvalho ¹.

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
Centro de Biociências e Biotecnologia- Laboratório de Ciências Ambientais
taisebj@hotmail.com

ABSTRACT

Mercury is a toxic contaminant present in fish species from the North of Rio de Janeiro State lakes due to use of organic mercury fungicides in sugarcane plantations along its drainage basin. In the present work the acute effects of mercuric chloride in muscle and liver of *Hoplias malabaricus* contaminated through intraperitoneal injection for a period of 24, 48, 72 and 96 hours was investigated. The liver and muscle were analyzed for mercury content by an ICP/AES (Varian Liberty II) with vapor generating accessory (VGA 77). Both studied tissues presented the same contamination pattern, increasing concentrations in 12 and 24 hours of exposure with a decrease in Hg concentration with 72 hours and a new increase in Hg concentrations with 96 hours of exposure. The Hg concentrations in contaminated organisms were always higher than the control although only for liver samples the difference was statistically significant. Liver samples always presented higher Hg contents when compared with muscle samples.

Key words: chloride mercuric, effects acute, liver, muscle.

INTRODUÇÃO

A exposição ao mercúrio (Hg) é causada em sua maioria pela precipitação atmosférica seca ou úmida, fonte natural deste metal pesado, assim como pela queima de florestas e atividades humanas (Anderson *et al.*, 2004). Os níveis elevados de Hg total no músculo de peixes carnívoros em lagoas localizadas no Norte Fluminense - RJ são reflexos da aplicação de fungicidas organo-mercuriais em cultivos de cana-de-açúcar. Concentrações de Hg em peixes destes ambientes realizados por outros autores excedem os níveis máximos permitidos pela legislação brasileira e internacional (Ferreira, 2004), considerado como limite de segurança para o consumo humano (Pfeiffer *et al.*, 1989, 1991; Malm *et al.*, 1995; Santos *et al.*, 2002).

De acordo com Santos *et al.* (2002), os predadores aquáticos situados no topo da cadeia trófica representam uma ligação importante entre a poluição do Hg e a saúde humana. A espécie orgânica metilada do Hg é mais tóxica do que a espécie de Hg inorgânico (e.g. Berlin, 1986; Sorensen, 1991).

Embora muitos trabalhos sobre a distribuição e especiação do Hg e sua acumulação e efeitos em espécies de peixes de águas não-tropicais estejam disponíveis, dados sobre esse elemento em peixes tropicais e seus efeitos tóxicos em tecidos e órgãos ainda são escassos (Oliveira *et al.*, 2002). Embora os danos decorrentes da presença de Hg em peixes sejam observados nos arcos branquiais, fígado, rins, parâmetros do sangue, epitélio olfatório e sistema nervoso (Julshamn *et al.*, 1982; Baatrup 1991; Oliveira Ribeiro e outros., 1995, 1996, 2002 e 2006), são poucas as informações disponíveis relacionadas à resposta tecidual dos peixes tropicais expostos ao metilmercúrio e ao Hg inorgânico.

Comparando-se com a exposição na água, estudos sobre a ingestão da dieta contaminada do Hg em peixes são limitados e descrevem, em sua maior parte, a cinética da entrada da dieta contaminada por Hg e sua distribuição em um dado órgão (e.g. Boudou & Ribeyre 1985; Baatrup 1991; Oliveira *et al.* 1999).

Efeitos nocivos num sistema biológico são provocados por um agente tóxico apenas se ele - ou seu(s) produto(s) de biotransformação - alcançar os locais apropriados do organismo em concentrações e por tempo suficientes para que verifiquem a interação dinâmica e as manifestações tóxicas (Azevedo, 2003).

O presente estudo tem como objetivo determinar as concentrações de Hg bioacumulado no tecido muscular e hepático de *Hoplias malabaricus*, após exposição aguda através da contaminação intraperitoneal por HgCl₂ no período de 24, 48, 72 e 96 horas.

MATERIAL E MÉTODOS

Os espécimes de Hoplias malabaricus (Bloch, 1794) denominados comumente como traíra, é considerado um bom modelo para estudo de contaminantes por via intraperitoneal, devido ao seu comportamento, habilidade de se adaptar a condições experimentais, e a sua posição na cadeia alimentar.

Para o preparo da solução de cloreto de mercúrio foi diluído 0,015g de HgCl_2 (cloreto de mercúrio) em 0,5 mL de HCl (ácido clorídrico) 4N e adicionado PBS (*Phosphate Buffer Solucion*), completando 250 mL de solução. Essa solução de cloreto de mercúrio foi utilizada para contaminação aguda via intraperitoneal. A concentração foi estabelecida de acordo com estudo realizado por Oliveira *et al.*, (2006), que utilizou Hg como poluente em contaminações tróficas envolvendo a traíra.

A solução de cloreto de mercúrio foi injetada no peritônio das traíras em uma concentração de 6 $\mu\text{g}/0,1\text{mL}$ e, após intervalos de 24, 48, 72 e 96 horas, os exemplares foram medidos, pesados e necropsiados para retirada do fígado e do tecido muscular.

Amostras triplicatas de músculo de ambos os testes, contaminado e controle, sofreram digestão ácida para determinação o Hg total em ICP-AES da Varian com acessório de geração de vapor frio (VGA-77). Para verificação das possíveis contaminações foram analisados brancos para cada grupo de 10 amostras.

Para o tratamento dos dados foi realizada a análise de variância empregada foi ANOVA (Main effects), com nível de significância de 95% ($p < 0,05$), com objetivo de verificar diferenças na concentração de Hg no tecido muscular e no fígado da traíra em diferentes tempos de exposição. O teste T de Student foi utilizado para comparar as concentrações de Hg entre os tecidos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de Hg no músculo contaminado sofre um acréscimo até as primeiras 48 horas de contaminação (58 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ a 90 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, Figura 1). Após 72 horas nota-se o decréscimo do Hg no músculo (53,3 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$) e em seguida, as concentrações voltam a aumentar (68,8 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$). Ao comparar as concentrações de Hg nas amostras de músculo contaminado com as amostras controle, não foi observada diferença significativa ($p=0,56155$). Possivelmente esta diferença não foi observada porque como o músculo é o órgão de armazenamento, a concentração e o tempo de exposição utilizado para o estudo neste caso talvez não tenham sido suficientes.

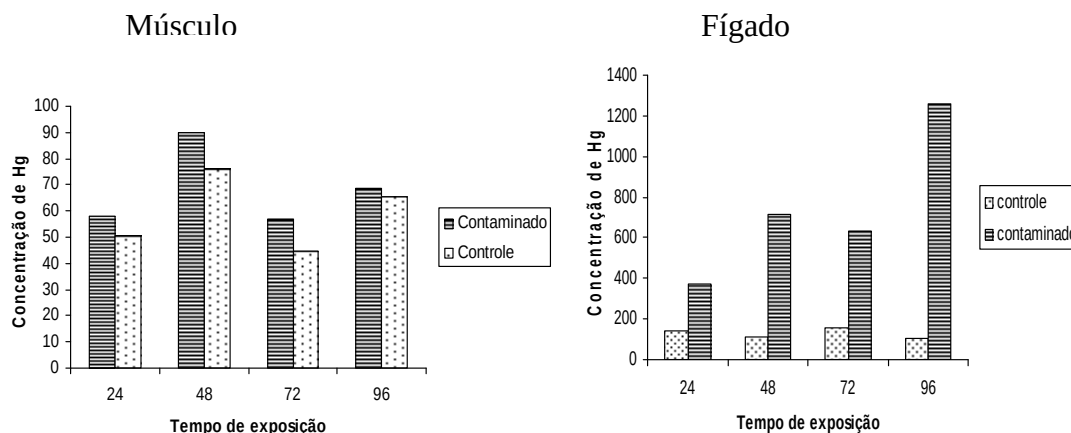


Figura 1. Média da concentração de mercúrio ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$) no músculo e no fígado do peixe, Hoplias malabaricus, em diferentes tempos de exposição (horas).

Após contaminação intraperitoneal a concentração de Hg no fígado apresentou o mesmo comportamento que no músculo. Até 48 horas após a contaminação aumentou de 370 (24 horas) a 714 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$. Após 72 horas de contaminação observa-se um decréscimo da concentração de Hg (633 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$). No tempo de exposição final (96 horas), as concentrações de Hg voltaram a subir, chegando a 1260 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ (Figura 2). Ao se comparar às concentrações de Hg nas amostras de fígado contaminado com as amostras controle foi observada diferença significativa ($p= 0,000027$).

As concentrações de Hg determinadas no fígado e no músculo das traíras diferiram significativamente ($p=0,000022$). Os valores médios encontrados no fígado e no músculo foram de $744 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ e $68 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 2. Concentrações médias de Hg ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$) em amostras de músculo e fígado de *Hoplias malabaricus* de acordo com o tempo de exposição.

Tempo de exposição(horas)	Fígado	Músculo
24	370±156	58±6,36
48	714±248	90±13,88
72	633±235	57±13,43
96	1260±753	68±12,02
Média	744,25±378,87	68,25±15,32

Inicialmente, os valores crescentes das concentrações de Hg no músculo e no fígado foram, provavelmente, devido à alta disponibilidade de Hg na corrente sanguínea após injeção intravenosa nos animais testados. A partir do momento em que começa haver liberação de enzimas que atuam no processo de detoxificação e eliminação do mercúrio, pode ocorrer um decréscimo desse elemento no organismo, fato que poderia explicar a redução observada no fígado após 72 horas de exposição. As oscilações nas concentrações de Hg, tanto no fígado como no músculo, durante o tempo de exposição são comuns quando os animais são submetidos a uma única dose do contaminante. De acordo com estudos realizados por Schultz *et al.*, (1996) através da administração intravascular de mercúrio inorgânico no peixe, *Ictalurus punctatus* - Rafinesque, 1818, por 12, 24, 48 e 72 horas, foi observada diminuição da concentração de mercúrio no músculo após 24 horas de exposição.

As concentrações de Hg no presente trabalho seguiram a ordem: fígado > músculo. Este resultado foi corroborado por Skak & Baatrup (1993), ao submeter trutas a uma dieta contaminada por cloreto de mercúrio, estes autores puderam concluir que a concentração de mercúrio inorgânico foi dominante no rim seguido em menores concentrações pelo fígado e músculo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, H.A., HANRAHAN, L.P., SMITH, A., DRAHEIN, L., KANAREK, M., OLSEN, J. (2004). The role of sport-fish consumption advisories in mercury risk communication: a 1998-1999 12-state survey of women age 18-45. *Environ. Res.* 95,315-324.
- AZEVEDO, F. A. (2003). *Toxicologia do Mercúrio*. Ed. Rima, São Paulo, p. 1, 7-27, 52, 96, 99, 121, 160, 164.
- BAATRUP, E. (1991). Structural and functional effects of heavy metal on the nervous systems including CNR organs of fish. *Comp. Biochem. Physiol.* 100, 253-257.
- BERLIN, M. (1986) Mercury. In: *Handbook on the Toxicology of Metals* (Berlin, M., ed.), pp. 387-445. Elsevier, Amsterdam.
- BOUDOU, A. & RIBEYRE, F. (1985) Experimental study of trophic contamination of salmo gairdneri two mercury compounds HgCl_2 and CH_3HgCl – analysis at the organism and organ level. *Water Air Soil Poll.*, 26, 137-148.
- CAURANT, F.; NAVARRO, M.; AMIARD, J.C. (1996). Mercury in pilot whales: possible limits to the detoxification process. *Sci. Total Environ.* 186, 95-104p.
- FERREIRA, A.G. (2004). Efeitos ecotoxicológicos da contaminação ambiental por mercúrio em *Hoplias malabaricus* (Traíra – BLOCH, 1794 – PISCES - ERYTHRINIDAE) de quatro lagoas do Norte do Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense. 193p.
- HSDB – HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK, (2000). *Mercury*. In: Tomes Cps Siystem. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: Micromedex. CD-ROM.
- JULSHAMMN, K., RINGDAL, O., BRAIKKAN, O.R., 1982. Mercury concentration in liver and muscle of cod (*cadus morinua*) as an evidence of migration between waters with different levels of mercury. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 29, 544-549. Schultz *et al.* (1996

- MALM, O. BRANCHES, F.J, AKAGI, H. CASTRO, M.B, PFEIFFER, W.C, HARADA, M. BASTOS, W.R. KATO, H. (1995). Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajos river basin, Brazil. *Sci Total Environ.* 175,141-50.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C. A. ; BELGER, L. ; PELLETIER, E. ; ROULEAU, C. (2002) Histopathological Evidence of Inorganic Mercury and Methyl-Mercury Toxicity in the Arctic Charr (*Salvelinus alpinus*). *Environmental Research*, Elsevier Science USA, v. 90, p. 217-225.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C. A. ; FILIPACK NETO, F. ; MELA, M. ; SILVA, P.H. ; RANDI, M. A. F. ; COSTA, J.R.A., PELLETIER, E. (2006). Hematological findings in neotropical fish *Hoplias malabaricus* exposed to subchronic and dietary doses of methylmercury, inorganic lead and tributyltin chloride. *Environ. Res.* 29,101, 74-80.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A., GUIMARÃES, J.R., PFEIFFER, W.C. (1996). Accumulation and distribution of inorganic mercury in a tropical fish (*Trichomycterus zonatus*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 34,190-195.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A., ROULEAU, C., ELLETIER, E., AUDET, C., TJALVE, H., 1999. Distribution kinetics of dietary methylmercury in the artic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environ. Sci. Technol.* 33,902-907.
- OLIVEIRA RIBEIRO, C.A., SCHATZMANN, M., SILVA DE ASSIS, H.C., SILVA, P.H., PELLETIER, E., 2002. Evalution of tributyltin subchronic effects in tropical freshwater fish (*Astyanax bimaculatus*, Linnaeus, 1758). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 51,61-167.
- OLIVEIRA, M.; SANTOS, A. M.; PACHECO, M. (2004). Glutathione protects heavy metal-induced inhibition of hepatic microsomal ethoxyresorufin O-deethylase activity in *Dicentrarchus labrax* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58 (2004) 379–385p.
- OLSON, K. K.; SQUIBB, K. S. & COUSINS, R. J. (1978) Tissue uptake, subcellular distribution, and metabolism of $^{14}\text{CH}_3\text{HgCl}$ by rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *J. Fish. Res. Board Can.* 35, 381-390.
- PFEIFFER, W. C.; LACERDA, L. D.; MALM, O.; SOUZA, C. M. M.; SILVEIRA, E. G. & BASTOS, W. R. (1989). Mercury concentrations in inland waters of gold mining areas in Rondônia, Brazil. *The Science of Total Environment*, 87/88 233-240 pp.
- PFEIFFER, W.C., MALM, O., SOUZA, C.M.M., LACERDA, L.D., SILVEIRA, E.G., BASTOS, W.R., 1991. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil. *For. Ecol. Manage.* 38, 239–245.
- SANTOS, L.S. MULLER, R.C, de SARKIS, J.E. (2000). Evaluation of total mercury concetration in fish consumed in the municipality of Itaituba. Tapajós River basin, para, Brazil. *Science of the total environmental*, 16:1-8.
- SKAK, C. & BAATRUP, E. (1993). Quantitative and histochemical demonstration of mercury deposits in the inner-ear of trout, *salmo-trutta* , exposed to dietary methylmercury and dissolved mercuric-chloride. *Aquat. Toxicol.* 25, 55-70.
- SORENSEN, E. (1991) *Mercury*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- WHO. (1990). World Health Organization. *Environmental Health Criteria 101*. Methylmercury. Geneve, Switzerland: World Health Organization.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DE SOLEIRAS E DIQUE NA FORMAÇÃO PONTA GROSSA, BACIA DO PARANÁ.

J. Costa¹

E. M. G. Vasconcellos²

Universidade Federal do Paraná – UFPR - Departamento de Geologia. Centro Politécnico, s/nº, Jardim das Américas. Caixa Postal 19.001, CEP 81.531-990 – Curitiba – PR – Brasil.

¹jucosta@ufpr.br; ²eleonora@ufpr.br

ABSTRACT

The Ponta Grossa Formation of the Paraná Basin contains diverse igneous intrusions in the form of sills and dykes with basaltic and basaltic andesite composition. Based on petrographic analyses, considering the granulation, the rocks are classified as gabbros, microgabbros and basalts. The data of mineral chemistry mainly define the composed mineralogic assembly for augite, pigeonite, labradorite, andesine, Ti-magnetite and ilmenite.

The geochemical study of major, trace and Rare Earth elements defines low evolution degree for the rocks, where the most primitive are the gabbros and the most evolved are the basalts and microgabbros. The evolution process was possibly the fractional crystallization without contamination for the associated rocks. The geochemical signature of the rocks is very similar, which indicates that they are cogenetic and have evolved from the same magmatic source.

Keywords: Sills; Dykes; Ponta Grossa Formation.

INTRODUÇÃO

A Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná é composta por folhelhos cinzentos com intercalações de arenitos finos (Assine *et al.*, 1994) e abriga diversas intrusões ígneas na forma de soleiras e diques. Neste contexto encontram-se intrudidas as soleiras: da Pedreira Moro, localizada na coordenada 7231898 N e 571005 E; da Pedreira J. Malucelli na coordenada 7231546 N e 571723 E; da Pedreira Otada Moura a 7227051 N e 575482 E; da Pedreira Moro – Vila Cipa localizada a 7220168 N e 585853 E; e o dique da Pedreira Boscardin localizado a 7236719 N e 577310 E. Tais pedreiras situam-se nas proximidades da Cidade de Ponta Grossa, Paraná.

MATERIAIS E MÉTODOS

As lâminas para o estudo petrográfico foram confeccionadas no Laboratório de Laminação (LAMIN) e analisadas em microscópio petrográfico binocular do Laboratório de Mineralogia e Petrologia (LAPEMIN), ambos da UFPR. As análises químicas para determinação de 10 elementos maiores e 12 elementos traço foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR. As análises de microsonda eletrônica foram realizadas no Instituto de Geociências da USP. No estudo geoquímico foram utilizados diagramas de variação, TAS (Le Maitre, 1989), R_1R_2 (De La Roche *et al.*, 1980), multi-elementar normalizado para o manto primordial de Wood *et al.* (1979), *spidergram* normalizado para os condritos de Nakamura, 1974. Na química mineral foram utilizados diagramas triangulares de Morimoto, 1988 para piroxênios e de Deer *et al.* (2003) para os plagioclásios e diagramas de variação.

RESULTADOS

Petrografia

Ao microscópio as rochas foram texturalmente classificadas como gabros (granulação média a grossa), microgabbros (granulação fina a média) e basaltos (granulação fina). A assembléia mineralógica é composta por plagioclásio, clinopiroxênio, e minerais opacos. Subordinadamente há apatita, clorita, argilominerais, biotita, microclínio e hornblenda.

O plagioclásio perfaz em média 45% da composição modal das rochas analisadas e são classificados como labradorita. Ocorre em fenocristais, microfenocristais e na matriz. Os fenocristais e microfenocristais são euédricos a subédricos, ripiformes, milimétricos a submilimétricos (1 a 7 mm); por vezes apresentam intercrescimento mirmequítico e zonamento composicional. Na matriz a labradorita ocorre em cristais subédricos a anédricos, submilimétricos.

O clinopiroxênio perfaz em média 45% da composição modal das rochas e são classificados como augita. Ocorre como fenocristais, microfenocristais e cristais da matriz. Os fenocristais e microfenocristais são subédricos a euédricos, prismáticos, milimétricos a submilimétricos (1 a 6 mm). Os cristais da matriz são anédricos, arredondados e submilimétricos.

Os minerais opacos ocorrem como cristais tabulares ou aciculares, submilimétricos a milimétricos, perfazendo cerca de 10% da composição modal das rochas. Tais minerais são magnetita e ilmenita.

A apatita é um mineral acessório comum nos gabros onde ocorre em porcentagem subordinada. São cristais euédricos a subédricos, submilimétricos, geralmente inclusos no plagioclásio.

A biotita, o microclínio e a hornblenda são raros, ocorrem em porcentagem subordinada e estão presentes apenas em amostras da Pedreira Moro da vila Cipa, Ponta Grossa - PR. Ocorrem em cristais prismáticos subédricos e submilimétricos. Também em porcentagem subordinada ocorrem a clorita e os argilominerais. Os cristais de clorita são

lamelares e de granulação muito fina (submilimétricos). Os argilominerais têm cor castanha avermelhada (em luz plana e luz polarizada).

Geoquímica

Com base no diagrama R_1R_2 (Fig. 1a) as rochas são classificadas como basalto andesíticos e andesitos. O diagrama TAS (Fig. 1b) classifica como basaltos e andesito basálticos, com SiO_2 variando de 50,85 – 52,34 %.

O diagrama $TiO_2 \times SiO_2$ mostra que 2 amostras apresentam conteúdo de $TiO_2 < 2 \%$ e por isso não são consideradas nos demais diagramas. Entre as rochas com $TiO_2 > 2 \%$ é observada a tendência de enriquecimento neste óxido associado ao aumento de SiO_2 .

Os diagramas de razão $Zr/Y \times Zr$ (Fig. 2a) e $Rb/Sr \times Rb$ (Fig. 2b) apresentam tendência linear horizontal na distribuição dos pontos, indicando a hipótese de que a evolução dos corpos intrusivos se deu por cristalização fracionada. O diagrama multi-elementar (Fig. 2c) mostra que o conjunto de rochas analisadas é cogenético e a pequena inclinação das retas evidencia o baixo grau evolutivo das rochas. O *spidergram* elaborado para as soleiras da Pedreira Moro e Pedreira Moro – Vila Cipa confirmam a cogeneticidade das rochas.

Pedreira Moro

A análise da soleira da Pedreira Moro mostra variação no mg^* de 0,295 a 0,312, caracterizando rochas com baixo grau de evolução, onde os gabros são mais primitivos e os microgabros são mais evoluídos quimicamente. Nos diagramas de variação para elementos maiores e para traços a SiO_2 foi utilizada como índice fracionante. Em relação aos elementos maiores observa-se a tendência de diminuição nos teores de Al_2O_3 (13,99 a 13,05%), CaO (9,57 a 8,95 %) e Na_2O (2,54 a 2,44%) à medida em que há o aumento de SiO_2 (50,85 a 51,47%) fato que indica fracionamento de plagioclásio. Em contrapartida há enriquecimento em K_2O (0,88 a 1,05%), Fe_2O_3 (2,25 a 2,31%), FeO (11,28 a 11,56%), P_2O_5 (0,26 a 0,30%), MnO (0,15 a 0,21%) e MgO (4,86 a 5,23%). Quanto aos elementos traço há concomitantemente ao enriquecimento em SiO_2 o empobrecimento em Sr (245 a 210 ppm), que confirma o fracionamento de plagioclásio, e pequena variação na concentração de Ni (69 a 65 ppm) que indica fracionamento de minerais opacos. Entretanto há aumento nos teores de Ba (137 a 199 ppm), Cr (50 a 85 ppm), Zr (127 a 131 ppm), Y (24 a 28 ppm) e Rb (18 a 22 ppm).

Pedreira Boscardin

O dique da Pedreira Boscardin apresenta mg^* variando de 0,282 a 0,301, valores que definem rochas de baixo grau evolutivo, onde as mais primitivas localizam-se no centro do corpo e as mais evoluídas nas bordas. Neste corpo ígneo a variação textural é incipiente e todas as rochas são classificadas como microgabros. Os diagramas de variação para elementos maiores, com SiO_2 como índice fracionante, mostram diminuição nos teores de CaO (9,12 a 9,00 %) e MgO (4,95 a 4,71 %) das rochas mais primitivas para as mais evoluídas, fato que indica fracionamento de piroxênio. O Na_2O segue a mesma tendência (2,84 a 2,17 %). Em relação aos óxidos: Al_2O_3 (12,46 a 12,97 %), P_2O_5 (0,27 a 0,23 %), MnO (0,21 a 0,20 %), Fe_2O_3 (3,33 a 3,0 %), FeO (11,98 a 10,79 %) e K_2O (1,05 a 0,91 %) os diagramas mostram-se um pouco difusos. Porém a tendência da Al_2O_3 é de enriquecimento, e dos demais elementos é empobrecimento concomitante ao aumento de SiO_2 . Devido aos teores serem muito próximos entre as amostras analisadas, não é possível definir processos de fracionamento. Em relação aos elementos traço a tendência geral é de variação negativa para Ba (266 a 214 ppm), La (26 a 21 ppm), Nb (16 a 14 ppm), Rb (20 a 19 ppm), Sr (221 a 212 ppm), Y (25 a 23 ppm), Zn (88 a 79 ppm), Zr (128 a 124 ppm) e V (245 a 202 ppm), e variação positiva para Ni (66 a 75 ppm).

Pedreira Moro – Vila Cipa

A soleira da Pedreira Moro – Vila Cipa apresenta mg^* igual a 0,303. Nesta pedreira foi analisada apenas uma amostra que comporta-se, nos diagramas de variação, acompanhando as tendências evolutivas das amostras da soleira da Pedreira Moro.

Pedreira Otada Moura

A soleira da Pedreira Otada Moura apresenta mg^* igual a 0,300. Os diagramas de variação mostram que a amostra analisada quimicamente acompanha as tendências evolutivas do dique da Pedreira Boscardin.

Química mineral

Os dados de microsonda eletrônica foram obtidos em amostras das Pedreiras Moro e Moro – Vila Cipa, em Ponta Grossa – PR.

Plagioclásios

Foram analisados fenocristais, microfenocristais e cristais da matriz, em um total de 15 pontos distribuídos em 3 amostras. O cálculo da fórmula estrutural foi realizado com base em 32 oxigênios.

Para a classificação do plagioclásio foi utilizado o diagrama triangular Or-Ab-Na (Fig. 3a) (Deer *et al.*, 2003). A composição dos plagioclásios varia de labradorita a andesina, com concentração de An (componente anortita) variando de 64 a 46,1%. Os fenocristais e microfenocristais têm núcleo com teor de anortita variando de 64 a 55,6 %. Nas bordas a variação é de 58,8 a 46,1 %, o que indica um decréscimo no teor de anortita dos núcleos para as bordas.

O decréscimo de CaO e enriquecimento em Na₂O é evidente ao longo da evolução da diferenciação, e isso pode ser constatado a partir dos diagramas de variação. Configuram-se então fenocristais e microfenocristais com centros mais ricos em CaO do que as bordas, e matriz enriquecida em Na₂O.

Clinopiroxênios

A partir das 3 amostras foram analisados 9 pontos em fenocristais, microfenocristais e matriz. O cálculo da fórmula estrutural foi feito com base em 6 oxigênios.

De acordo com o diagrama WEF-Ae-Jd de Morimoto (1988) os clinopiroxênios são classificados como Quad. Após essa primeira classificação os clinopiroxênios foram projetados no diagrama Wo-Es-Fe (Morimoto, 1988) (Fig. 3b), que mostra distribuição nos campos da augita e da pigeonita. O diagrama MgO x CaO caracteriza essas duas populações: uma com teor de CaO entre 14,21 e 17,78 % que refere-se à augita, e outra com concentração de CaO mais baixo (4,34 a 5,28%) que refere-se à pigeonita. O diagrama MgO x SiO₂ evidencia o empobrecimento em MgO do centro dos fenocristais e microfenocristais em direção às bordas e a matriz. A diminuição no conteúdo de MgO é acompanhada pelo enriquecimento em CaO.

Minerais opacos

Foram realizadas análises de microsonda em 3 cristais de minerais opacos. Tais minerais pertencem ao sistema FeO-FeO₂O₃-TiO₂, e são preferencialmente Ti-magnetita (TiO₂ entre 13,15% a 27,15%) e ilmenita. O conteúdo de MnO e MgO são baixos, enquanto este varia de 0,05 a 0,09% aquele varia de 1,24 a 1,44%.

CONCLUSÕES

Texturalmente as rochas são classificadas como gabros, microgabros e basaltos.

Os gabros são encontrados próximos ao centro dos corpos enquanto que os microgabros e basaltos estão mais próximos das bordas.

A partir da análise geoquímica as rochas são classificadas como basaltos e andesito basálticos.

As rochas são compostas principalmente por clinopiroxênios: augita e pigeonita; plagioclásios: andesina e labradorita; Ti-magnetita e ilmenita.

O processo evolutivo responsável pelas diferentes composições foi a cristalização fracionada sem contaminação pelas encaixantes.

As rochas apresentam baixo grau evolutivo, com mg* variando de 0,282 a 0,312, onde os gabros são as rochas mais primitivas e os microgabros e basaltos as mais evoluídas.

Os corpos intrusivos estudados apresentam assinatura geoquímica semelhante, por isso podem ser cogenéticos e derivar de uma mesma fonte magmática.

REFERÊNCIAS

- Assine, M.L.; Soares, P.C.; Milani, E.J. 1994. Sequências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, sul do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **24**(2):77-89.
- Deer, A.A.W.; Howie, R.A.; Zussman, J. 2003. *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Lisboa: Logmans, Green and Co. Ltd.
- De La Roche, H.; Leterrier, J.; Grandclaude, P.; Marchal, M. 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R₁R₂ – diagram and major element analyses – its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, **29**:183-210.
- Le Maitre, R.W. (Ed.) 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms – Recommendations of the IUGS Subcommission on Systematic of Igneous Rocks*. Oxford: Blackwell. 193p.
- Morimoto, N. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist*, **73**:1123-1133.
- Nakamura, N. 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 757-775.
- Wood, D.A.; Joron, J.L.; Treuil, M.; Norry, M.; Tarney, J. 1979. Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and surrounding ocean floor. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**:319-339.

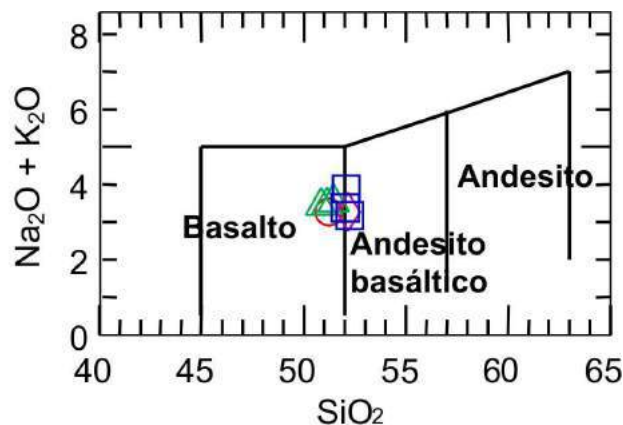
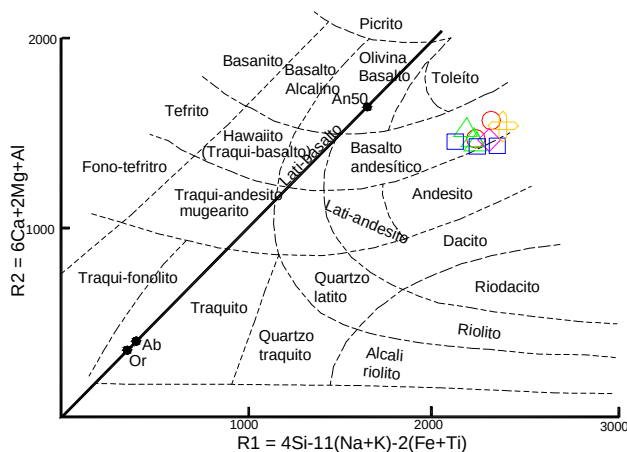


Fig. 1: a) Diagrama R_1R_2 (De La Roche *et al.*, 1980); b) Diagrama TAS (extraído de Le Maitre, 1989), ambos para amostras das soleiras de Ponta Grossa. Triângulos correspondem à Pedreira Moro, quadrados à Pedreira Boscardin, círculos à Pedreira Moro - Vila Cipa, losangos à Pedreira Otada Moura e cruzes à Pedreira J. Malucelli.

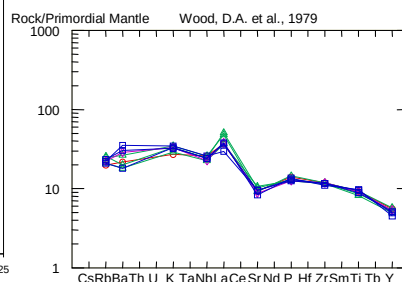
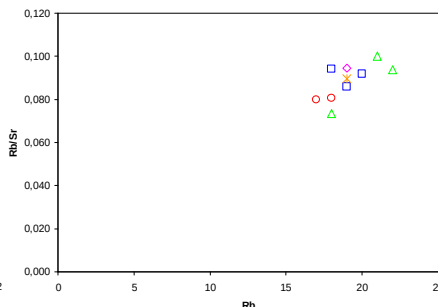
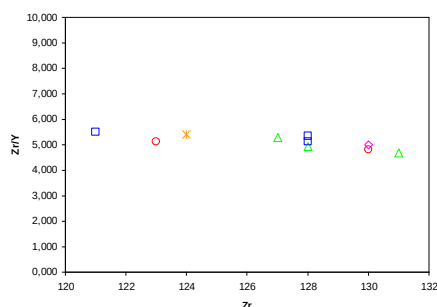


Fig. 2: a) Diagrama de razão $Zr/Y \times Zr$; b) Diagrama de razão $Rb/Sr \times Sr$. c) Diagrama multi-elementar normalizado para o manto primordial de Wood *et al.*, 1979, para rochas das soleiras de Ponta Grossa. Símbolos como na figura 1.

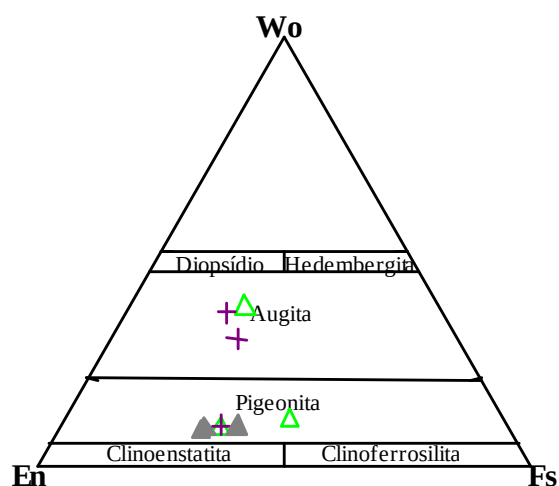
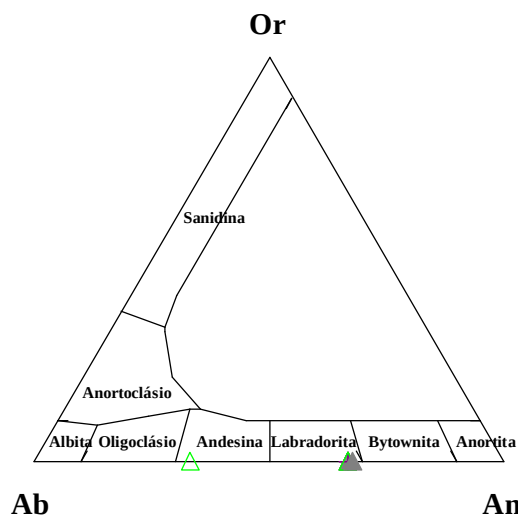


Fig. 3: a) Diagrama triangular Or-Ab-Na (Deer *et al.*, 2003) de classificação para plagioclásios das soleiras de Ponta Grossa. b) Diagrama triangular Wo-Es-Fe (Morimoto, 1988) para classificação de piroxênios das soleiras de Ponta Grossa. Legenda: triângulos cheios para centro de fenocristal/microfenocristal; triângulos vazados para borda de fenocristal/microfenocristal; cruzes para cristais da matriz.

Low temperature cavity opening (100-150 °C) and filling (20-66 °C) with amethyst and agate, Serra Geral Formation, Artigas, Uruguay

Lauren da Cunha Duarte, Léo Afraneo Hartmann

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970
Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil, laurenduarte@terra.com.br, leo.hartmann@ufrgs.br

Abstract

Low temperature formation in epigenetic conditions of geodic cavities from amethyst-bearing basalts from Serra Geral Formation is supported by the presence of hydraulic breccias and fractures in the geodic level filled by the same mineralogy present inside the cavities. Filling minerals in breccia indicate temperatures around 100 °C by the presence of zeolite and around 50 °C by the presence of calcite. Oxygen-isotope study in silica minerals show that $\delta^{18}\text{O}$ varies from +21.2‰ to +31.5‰. These values are consistent with low temperature formation (19,79-66,11 °C) by a homogeneous aqueous fluid.

Keywords: amethyst, Artigas, oxygen isotope

Introduction

Amethyst-bearing basalt flows occur in some places of the Paraná Basaltic Province. The most famous are in Ametista do Sul, Brazil and Artigas, Uruguay (Fig. 1). There are two hypotheses for the origin of cavities: (1) epigenetic geode formation at temperature below 150 °C after an explosive event with hydraulic basalt fracturing by fluids originated from the Guarany sediments aquifer (Duarte, Hartmann & Vasconcellos, 2005) and (2) magmatic gas exsolving from the supersaturated melt with respect to dissolved volatiles (Scopel et al. 1998, Gilg et al. 2003, Proust & Fontaine 2006). The present contribution presents the low temperature condition for opening and filling of the geodes based on field evidence and oxygen-isotope composition of the silica minerals inside the geodes.

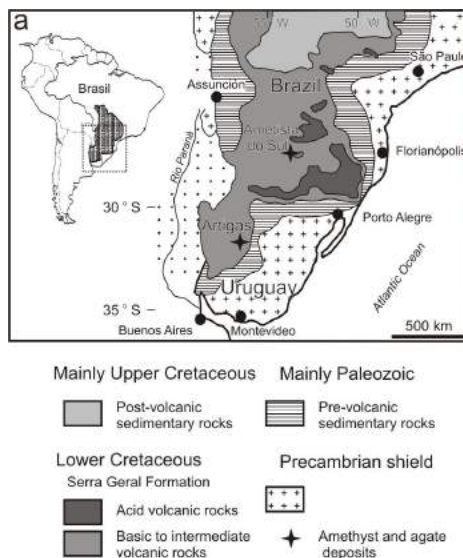


Figure 1 – Geological setting of the southern part of the Paraná Basaltic Province, showing location of the main mining districts in Brazil (Ametista do Sul) and Uruguay (Artigas). Modified from Gilg et al. (2003).

Geological Setting

The most important amethyst-bearing deposits in the world are hosted by volcanic rocks at the top of the volcano-sedimentary Paraná Basin, located in southern South America (Juchem, 1999). The Paraná Basaltic Province is one of the largest volcanic provinces in the world and is represented by the Serra Geral Formation (Fig. 1). The volcanic rocks include mostly tholeiitic basalts (90 vol. %), tholeiitic andesites (7 vol. %) and rhyodacites and rhyolites (3 vol. %) (Piccirillo et al. 1988). Volcanism occurred between 137–127 Ma (Turner *et al.* 1994), although zircon from a silicic

sample at the top of the stratigraphic pile yielded 135 ± 2 Ma (SHRIMP U-Pb, Wildner et al., 2006). The volcanism occurred in response to the opening of the South Atlantic by the thermal influence of the Tristan da Cunha mantle plume, under strong tectonic control with two main directions: $N45^{\circ}-65^{\circ}W$ e $N50^{\circ}-70^{\circ}E$ (Zalán et al., 1990). The area of volcanic rocks is around $1,200,000 \text{ Km}^2$ and the volume is over $800,000 \text{ km}^3$, with thickness ranging from few meters up to more than 1700 m. Sedimentary rocks from Botucatu Formation underlie the thick volcanic pack. These rocks are eolian sandstones from desertic environment (Scherer, 2000). The total thickness of the volcano-sedimentary pack is around 7500 m in the depocenter. The sedimentation processes started in the Ordovician followed by a large volcanic event that lasted until the end of the Cretaceous.

In the Artigas region, eight lava flows, with basaltic to andesitic composition (Fig. 2) were mapped. The flows have variable thicknesses, between 9 and 40 m, occurring as sub-horizontal units. Two flows are mineralized with amethyst and agate geodes, presently nominated as Colada Catalán (flow number 2) and Colada Cordillera (flow number 6).

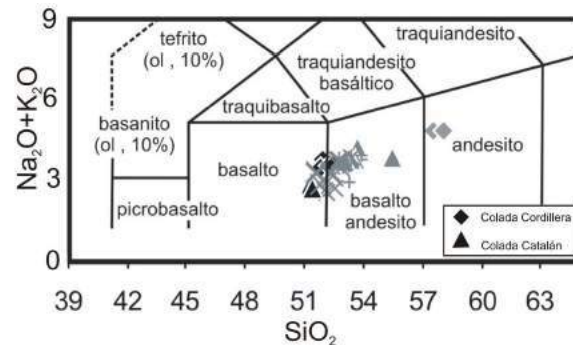


Figure 2- Plotted samples of eight lava flows from Artigas mining district in TAS diagram.

Low temperature and brittle condition epigenetic processes

Duarte *et al.* (2005) showed that the first stage of the opening of the cavity is linked with hydraulic fractures and breccias that occur in the mineralized level of the basalt amethyst-bearing flows from Artigas, Uruguay. These hydraulic structures were formed by explosive processes under overpressured conditions of an aqueous fluid originated from sandstones of Botucatu Formation at temperatures around 150°C to 100°C . The overpressured condition can only occur in low-permeability flows, like type I flows (Long & Wood, 1986). These low-permeability flows act as a trap for the fluid in their massive central portion. In Ametista do Sul (Brazil), these hydraulic structures are clearly observed in the Mina do Museu, because the pit was opened by the miners to a deeper level below the geodes exposing the horizontal filling fractures (Fig. 3a). This subhorizontal structure is also present in Artigas. The best example of brittle condition preceding the geode formation is found in Artigas. There, the hydraulic breccia is present at the base of the geodes (Fig. 3a), which accounts for a feeding channel and indicates cooling to brittle conditions before giant cavity formation. The filling material which crystallized along the hydraulic fractures is the same that fills the geodes. The formation of the fractures and the breccia by hydraulic explosion by an overpressured fluid must have occurred before the opening of the giant cavity, because the occurrence of the breccia is restricted to the base of the geode. The giant cavity formation and filling occurred after the end of explosive activity, because the geode is not fractured.

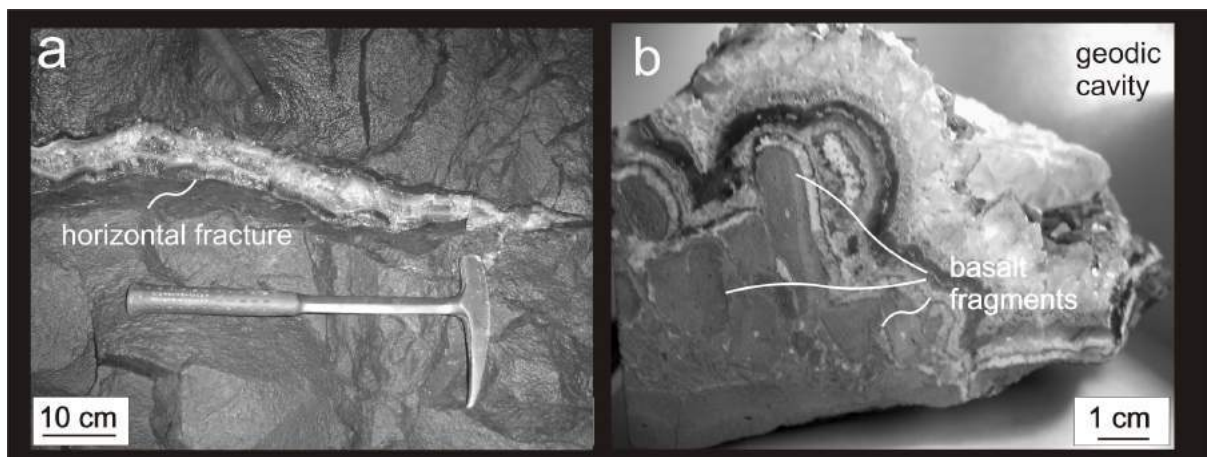


Figure 3 – Hydraulic features: (a) subhorizontal, hydraulic fracture filled by agate-colorless quartz-amethyst in a massive basalt flow, Mina do Museu, Ametista do Sul; (b) hydraulic breccia of angular basalt fragments at the base of a geode, cemented by zeolites, calcite, chalcedony and clay minerals, Artigas mine, Uruguay.

Oxygen-isotope data on silicates as low temperature filling indicator

Stable isotopic studies are used to understand the conditions of crystallization of the silica minerals inside geodic cavities (Fallick et al., 1985; Juchem, 1999; Harris 1999). In geodic cavities from Artigas the sequence of mineralization is, from the rim to the inner part of the geode: agate, fine grained colorless quartz and colorless quartz-amethyst. Mostly, the quartz crystals start colorless and finish with amethyst color (Fig. 4). This sequence can be either single or repeated several times. In Artigas there is commonly only one sequence of mineralization, but some geodes are more complexly filled. The maximum number of repeated sequences observed in Artigas is three. Late calcite crystals are observed in some geodes from both Colada Catalán and Colada Cordillera.

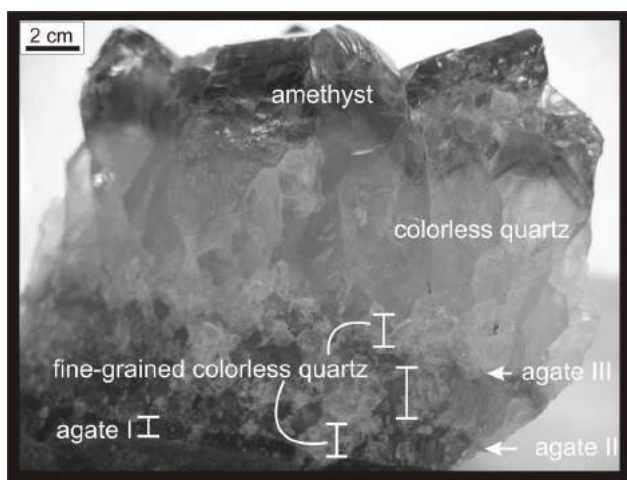


Figure 4- Sequence of silica minerals inside geodic cavity, showing three sequences of mineralization.

The oxygen-isotope study was done in nine profiles in samples from Colada Catalán (n=5) and Colada Cordillera (n=4). The values of $\delta^{18}\text{O}$ related to SMOW obtained for agate vary from +22.6‰ to +31.5‰, for quartz from +21.2‰ to +27.2‰ and for amethyst from +27.0‰ to +29.8‰. These values calculated in the equation of Clayton et al. (1972) for fractionation between quartz and water and assuming the value for the mineralizing fluid -5‰ (Matsuy et al., 1974) indicate that the temperatures of crystallization are similar to the results for Ametista do Sul mining district (Juchem, 1999). Mostly $\delta^{18}\text{O}$ shows increase in temperature from agate to colorless quartz and than a small decrease in amethyst. The agate crystallization temperature was calculated between 20 °C and 58 °C. The highest temperature (58 °C) was obtained on agate of the second stage.

Final considerations

The stable isotopes study supports the interpretation of low temperature condition for filling of the geodes. Because the materials that fill the geodes and the hydraulic fractures are the same, we interpret the conditions of formation as equivalent. The explosive event occurred at temperature around 100 - 150 °C. This temperature interpretation is supported by the presence of zeolites, which indicates temperatures around 100 °C and the presence of calcite, which indicates fluid percolation between 46 and 58 °C (Scopel, 1990). Calculated formation temperature obtained by oxygen-isotope on silica minerals shows that the filling of the geodes occurred at a lower temperature (19,79-66,11 °C) than the cavity opening.

Acknowledgements

This investigation was supported by CAPES-DAAD (PROBAL) agreement between UFRGS-Un. Stuttgart and by Project of Excellence PRONEX-FAPERGS/CNPq, both coordinated by LAH and directed to the investigation of strategic minerals in southern Brazil. Support from Geological Survey of Brazil (CPRM) is acknowledged, particularly Wilson Wildner. Hans-Joachim Massone and Thomas Theye from Universität Stuttgart made significant contributions to this work both in the field and in the laboratory. Heinrich Taubald from Universität Tübingen contributed with oxygen-isotope analyses.

References

- DUARTE L.C., HARTMANN L.A., VASCONCELLOS M.A.Z. 2005. Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposit of the southern Paraná Basaltic Province. *In*: SBG, Simp. Bras. Metalogenia, 1, CD-ROM, 6 pp
- FALLICK A.E., JOCELYN J., SONNELLY T., GREY M., BEHAN C. 1985. Origin of agates in volcanic rocks from Scotland. *Nature*, **21**: 672-674
- GILG H. A., MORTEANI G., KOSTITSYN Y., PREINFALK C., GATTER I., STRIEDER A. J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita*, **38**: 1009-25
- HARRIS C. 1989. Oxygen-isotope zonation of agates from Karoo volcanics of the Skeleton Coast, Namibia. *American Mineralogist*, **74**: 476-481.
- JUCHEM P.L. 1999. *Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 225p.
- LONG P.E., WOOD B.J. 1986. Structures, textures, and cooling histories of Columbia River basalt flows. *Geological Society of America Bulletin*, **97**: 1144-55.
- MATSUI E., SALATI E., MARINI O.J. 1974. D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in waters contained in geodes from the basaltic province of Rio Grande do Sul, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, **85**: 577-580
- PICCIRILLO E.M., COMIN-CHIARAMONTI P., BELLINI G., CIVETTA L., MARQUES L.S., MELFI A.J., PETRINI M.I.B., RAPOSO M.I.B., STOLFA D. 1988. *In*: E.M. PICCIRILLO & A.J. MELFI (eds.) *Petrogenetic aspects of continental flood basalt-rhyolite suites from the Paraná Basin (Brazil)*. The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin - petrogenetic and geophysical aspects. Universidade de São Paulo, pp.: 179-205
- PROUST D. & FONTAINE C. 2007. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine*, **144**: 53-65
- SCOPEL R.M. 1990. *Alteração hidrotermal das rochas basálticas associadas às ametistas*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 218 p.
- SCOPEL R.M., GOMES M.E.B.G., FORMOSO M.L.L., PROUST D. 1998. Derrames portadores de ametista na região de Frederico Westphalen-Iraí-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. *In*: Congresso Uruguayo de Geologia, 2, *Actas*, p. 234-52
- SCHERER C.M.S. 2000. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in southernmost Brazil: morphology and origin. *Sedimentary Geology*, **137**: 63-84
- TURNER S., REGELOUS M., KELLEY S., HAWKESWORTH C., MANTOVANI M. 1994. Magmatism and continental break-up in South Atlantic high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, **121**: 333-48
- WILDNER W., SANTOS J.O.S., HARTMANN L.A., McNAUGHTON N.J. 2006. Serra Geral volcanic climax at 135 Ma: First U-Pb isotopic results on zircon. *In*: SBG, Cong. Bras. de Geologia, 43, CD-ROM, 1 pp
- ZALÁN P. V., WOLFF S., CONCEIÇÃO J.C.J., MARQUES A., ASTOLFI M.A.M., VIEIRA I.S., APPI V.T., ZANOTTO O.A. 1990. Bacia do Paraná. *In*: G.P. De RAJA GABAGLIA & E.J. MILANI (eds.). *Bacia do Paraná*. Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. PETROBRÁS

Avaliação da concentração de cádmio, cobre, ferro, manganês, níquel, e zinco em Anomalocardia brasiliana (Gmelin, 1791) provenientes de Zonas de Manguezal da Região de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Recôncavo Baiano – BA

TAISE BOMFIM DE JESUS ¹, LUZIMAR GONZAGA FERNANDEZ ² E ANTONIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ ².

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro ² Universidade Federal da Bahia
Centro de Biociências e Biotecnologia- Laboratório de Ciências Ambientais
taisebj@hotmail.com

ABSTRACT

The cadmium (Cd), cobre (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni) and zinc (Zn) concentrations had been investigated in specimens of Anomalocardia brasiliana (Gmelin, 1791), clam bivalve, distributed in nine stations situated in mangroves zones, located at the Baía de Todos os Santos, Bahia/Brazil, and selected based in the existence of next polluting sources. The analyses had been carried through the atomic absorption spectrometry after drying and digestion of the sample. The concentrations of Cd, Fe, Mn and Ni had differed statistical ($p < 0,05$) in the different areas. The sites with strong industry influence, Coqueiro Grande, Northeast the Baía de Todos os Santos and Fazenda Cajaíba localized to the North, had presented the biggest concentrations for metals in study, but only the concentrations of Cd had been above of the limit established for the Brazilian Legislation.

Key words: Cadmium, contaminant, Baía de Todos os Santos, and mollusc

INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos é a maior Baía do Brasil com 1086 km² (Lessa *et al.*, 2001) constitui um grande sistema estuarino, sendo que a maior parte da sua franja interna é constituída por densos manguezais (Germen/UFBA, 1997).

Atualmente, o transporte e o refinamento de petróleo na Baía de Todos os Santos, são na sua maioria, atividades industriais de grande porte que podem contribuir com o desequilíbrio ambiental do local. Além disso, antigas fábricas de papel localizadas ao Norte da baía colaboraram com a presença de óleo composto por hidrocarbonetos e metais pesados, desprezados nos sistemas ambientais, como água e sedimento, sem qualquer tratamento.

Invertebrados marinhos como os moluscos bivalves têm a capacidade de concentrar em seus tecidos metais tóxicos, não-essenciais, como Cd, Ag, Hg, Pb e Cr, ou metais essenciais, considerados nutricionalmente importantes, como Cu, Zn, Mn, e Co (Rezende & Lacerda, 1986; Thompson *et al.*, 1987; Szefer *et al.*, 1997).

Os processos de biodisponibilidade vão depender do tipo de absorção realizada pelo organismo, o tamanho das partículas ou a fase em que os metais encontram-se (dissolvido ou particulado). No caso de moluscos bivalves, estes vão absorver metais ligados a fase particulada. Quanto maior a biodisponibilidade maior o potencial tóxico ou bioacumulação do elemento ou da substância (Azevedo & Chasin, 2003).

O molusco comestível, A. brasiliana é consumido pela população dos municípios de São Francisco do Conde, Madre de Deus e suas cercanias, todos inseridos na Baía de Todos os Santos. A contaminação do alimento marinho pode condizer com um prejuízo local, caso o estudo aponte uma fonte de metal existente na área.

O objetivo deste trabalho é avaliar o grau de contaminação por metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn) na área, comparando com estudos anteriores e verificar os possíveis riscos da exposição ao metais associados ao molusco Anomalocardia brasiliana pela população em geral.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidas nove estações amostrais distribuídos em manguezais localizados ao Norte da Baía de Todos os Santos- Bahia, Brasil, sendo definidas cinco estações nos manguezais do município de São Francisco do Conde: estação 1 - Coqueiro Grande (S 12° 43' 00'' W 38° 33' 00''); estação 2 – Caipe (S

12° 43' 19'' W 38° 34' 40''); estação 5 - Ilha de Fontes (S 12° 40' 16'' W 38° 39' 15''); estação 6 - Fazenda Cajaíba (S 12° 40' 14'' W 38° 41' 04'') 7 - Ilha do Pati (S 12° 42' 31'' W 38° 37' 20''); duas em Madre de Deus: estação 3 - Suape (S 12° 43' 02'' W 38° 34' 40'') e estação 4 - Fábrica de Asfalto (S 12° 43' 57' W 38° 37' 21'') e uma no município de Saubara a estação 8 - Cabuçu (S 12° 49' 41'' W 38° 55' 10'') e a estação 9 ou estação de referência Jiribatuba.

As amostras foram coletadas em Julho de 2003 e Fevereiro de 2004. A escolha dos indivíduos amostrados foi feita de forma aleatória por toda estação amostral. O comprimento médio dos indivíduos coletados foi 20,3 cm $\pm$ 3,5 de comprimento e 23,9 cm $\pm$ 4,5 de largura. Em cada estação amostral foram coletados 30 indivíduos e preparado um "pool" (amostra composta) para reduzir a variação individual na concentração de metais pesados (Daskalakis, 1996; Szefer *et al.*, 1997). Após a lavagem dos espécimes, para a retirada do sedimento aderido nas conchas, as partes moles foram retiradas, homogeneizadas e colocadas na estufa a 100°C por 12 horas, para a obtenção do peso seco. As amostras, analisadas em triplicata, sofreram digestão ácida por microondas (HNO₂ Suprapur) (Camusso *et al.*, 2001). Essa técnica é menos complicada e consome um tempo menor que o método de dissolução convencional. Após a digestão, foram analisados seis elementos (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn,) através espectrometria de Absorção Atômica com chama, utilizando equipamento, marca VARIAN, modelo AA 800. Toda a análise estatística foi realizada com o auxílio do programa STATISTIC, v.6,0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações da maioria dos metais no bivalve em estudo, variaram notavelmente em relação às estações amostradas (Tabela 1). A ordem de acumulação dos metais estudados foi: Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Cd. A ordem de acumulação dos metais estudados foi corroborado pelo trabalho de Coimbra (2003), na região de Coroa Grande e Enseada das Garças, Baía de Sepetiba- RJ, utilizando *A.brasiliiana* como biomonitor. Nas estações 5, 6, 8, e 9 a concentração de Zn foi maior que a concentração de Mn.

Com exceção do Zn e Cu, os metais analisados foram significativamente diferentes (p<0.05) entre as áreas de estudo (Tabela 1).

Estação amostral	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	MPI
1- Coqueiro Grande	1,3 $\pm$ 0,21	14,0 $\pm$ 0,84	715,5 $\pm$ 151,21***	113,2 $\pm$ 12,37***	6,2 $\pm$ 0,35***	76,9 $\pm$ 3,95	29,85
2- Caípe	1,4 $\pm$ 0,07	8,9 $\pm$ 0,65	233,2 $\pm$ 22,69**	69,4 $\pm$ 2,46**	4,6 $\pm$ 0,07	65,6 $\pm$ 4,17	19,8
3- Suape	1,9 $\pm$ 0,49	19,1 $\pm$ 2,82	265,3 $\pm$ 6,43***	80,1 $\pm$ 5,51***	5,5 $\pm$ 0,56*	78,1 $\pm$ 2,68	26,26
4- Fábrica de Asfalto	2,7 $\pm$ 0,56	11,6 $\pm$ 0,21	422,6 $\pm$ 83,79**	91,7 $\pm$ 3,50	6,2 $\pm$ 0,42	71,6 $\pm$ 9,12	28,49
5- Ilha das Fontes	2,8 $\pm$ 0,77	12,0 $\pm$ 1,26	457,3 $\pm$ 45,40***	48,3 $\pm$ 9,09**	6,9 $\pm$ 0,35*	80,9 $\pm$ 2,47	27,33
6- Fazenda Cajaíba	4,1 $\pm$ 0,35**	13,4 $\pm$ 0,21	515,2 $\pm$ 9,12	104,6 $\pm$ 13,50	9,8 $\pm$ 1,9	108,7 $\pm$ 19,16	38,22
7- Ilha do Pati	1,6 $\pm$ 0,14	11,2 $\pm$ 1,41	469,6 $\pm$ 22,37*	77,8 $\pm$ 2,44***	4,9 $\pm$ 0,28	74,5 $\pm$ 5,58	24,92
8- Cabuçu	2,7 $\pm$ 0,64 *	11,7 $\pm$ 1,51	444,3 $\pm$ 55,50*	45,7 $\pm$ 11,12**	6,8 $\pm$ 0,44***	76,6 $\pm$ 18,32	26,4
9- Jiribatuba	0,5 $\pm$ 0,14	16,4 $\pm$ 2,45	432,4 $\pm$ 10,22*	58,9 $\pm$ 13,74**	5,2 $\pm$ 0,42	77,7 $\pm$ 2,12	21
Média	2,03	13,3	438,9	80,5	6,14	79,3	

Média $\pm$ desvio padrão (n=4), * Anova das concentrações de metais entre as estações amostrais, Código de significância: 0 '****' 0.001 '***' 0.01 '**' 0.05 '*'

Através do cálculo do índice de poluição do metal (MPI) nas diferentes estações amostrais, é possível determinar a ordem crescente de poluição dos metais analisados (6>1>4>5>7>8>3>9>2). Na estação da Fazenda Cajaíba, o índice de poluição do metal (MPI) foi o mais elevado (38), seguido das estações: de Coqueiro Grande (29.85) e Fábrica de asfalto (28.49). Nas estações de Ilha das Fontes (27.33), Cabuçu (26.4) e Suape (26.26) os índices foram similares. A estação de Caípe obteve um índice ainda menor que Jiribatuba, estação adotada como referência, (19 e 21, respectivamente).

Ao comparar os valores de metais encontrados neste trabalho em A.brasiliana, com os valores descritos por **Wallner-Kersanach (1994)**, na mesma região de estudo, nota-se que o Cd, Cu e o Zn, apresentaram concentrações mais elevadas.

Os valores encontrados para Cu neste estudo pode ser considerado elevado (8,9 a 19,7 $\mu\text{g g}^{-1}$), quando comparados com outros trabalhos que estudaram A.brasiliana, como **Coimbra (2003)** (1,65 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 7,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) e **Lacerda (1983)** (até duas ordens de grandeza menores que Coimbra, 2003). As maiores concentrações de Cu, nos organismos em estudo, foram detectadas no entorno da RLAM e no Rio Mataripe (Caípe e Coqueiro Grande), possivelmente resultantes de uso de algicidas em refrigeração com água salgada e ainda à entrada de esgotos domésticos lançados próximos do ponto de coleta, além da pequena dimensão da área que evitam grandes diluições dos efluentes (**Tavares, 1996**).

O Fe e o Ni fazem parte na matriz mineral de várias rochas ao longo de toda a costa, além do que as atividades antropogênicas colaborem significativamente para um acréscimo nas concentrações de Fe e Ni (**Rezende & Lacerda, 1986**).

As concentrações deste metal variaram de 233,2 a 715,55 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), mínima e máxima, respectivamente. As concentrações de Fe encontradas em trabalhos anteriores variaram de 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 106 $\mu\text{g g}^{-1}$ (**Coimbra, 2003**), medidas em peso seco para A. brasiliana. Em ostras e mariscos as concentrações de Fe variaram de 226,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 567,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (**Rezende & Lacerda, 1986**) e 265,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (**Szefer et al., 1997**). Desta forma pode-se observar uma grande variação na concentração deste elemento independente da capacidade de bioacumulação do organismo, mas dependente da área de estudo.

Não existem trabalhos quantificando a concentração de Fe na A.brasiliana da região da Baía de Todos os Santos. Os dados obtidos no presente estudo quando comparado com o trabalho de **Coimbra (2003)**, em A. brasiliana, ressalta a elevada concentração deste metal em determinadas estações amostrais (Coqueiro Grande e Ilha das Fontes).

As altas concentrações de Fe na estação de Coqueiro Grande foram responsáveis pelo alto índice de poluição do metal (MPI). Elevadas concentrações deste elemento em sedimento na região já foram observados por **Santos (2002)**, que sugeriu a existência de poços de perfuração, hoje já desativados, como um passivo ambiental, além de estruturas metálicas provenientes desses poços abandonados que podem estar liberando, além do Fe e do Mn, outros cátions, a exemplo do Cu e Zn.

Os valores médios obtidos para Ni no presente estudo foi semelhante aos valores médios obtidos por **Carvalho et al. (2001)**, **Carvalho et al. (1993)** e **Rezende & Lacerda (1986)** (8,9 $\mu\text{g g}^{-1}$, 7,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 12,1 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) todos os estudos citados utilizaram o Perna perna (Linnaeus, 1758) como biomonitor, em áreas ditas como naturais ou pouco contaminada por metais pesados.

As concentrações médias de Zn encontradas neste estudo (108,73 $\mu\text{g g}^{-1}$) foram semelhantes aos obtidos por **Wallner-Kersanach (1994)**, na Baía de Todos os Santos- BA. Valores mais elevados de Zn em A.brasiliana, foram encontrados por **Coimbra (2003)** (175 $\mu\text{g g}^{-1}$), este autor considerou a concentração obtida normal para o ambiente já que este elemento é considerado essencial e é encontrado naturalmente em altas concentrações.

De acordo com o limite máximo recomendado pela legislação brasileira (1 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso úmido), os valores da concentração de Cd no molusco variaram de 0,17 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 1,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido). O Cd foi o único metal que ultrapassou os limites recomendados pelo Ministério da Saúde (**ANVISA, 1998**), na estação amostral da Fazenda Cajaíba.

As estações amostradas, inclusive a estação de referência, apresentaram concentrações de Cu, Zn e Fe semelhantes a áreas consideradas como moderadamente contaminadas.

A Fazenda Cajaíba, localizada ao Norte da Baía de Todos os Santos, foi a estação que apresentou os valores mais elevados de metais. Nesta estação, o Cd, alcançou concentrações mais críticas porém, pode-se concluir que a Refinaria de petróleo pode não ser o veiculador principal deste metal, devido à localização da estação amostral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LESSA, G.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P.; BRICHTA, A., 2001. The Tides and Tidal Circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil: a general characterization. *An. Acad. Bras. Cienc.*, 73:245-261.

GERMEN/UFBA-NIMA., 1997. *BAÍA DE TODOS OS SANTOS*. Diagnóstico sócio-ambiental e subsídios para a gestão. Salvador: 244p.

AZEVEDO, A. F.; CHASIN, M. A., 2003. *Metais Gerenciamento da toxicidade*. Cap. 13. Editora Atheneu. São Paulo.

DASKALAKIS, K. D., 1996. Variability of metal concentrations in oyster tissue and implications to biomonitoring. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 794–801.

SZEFER, P.; GELDON, J.; ALI, A. A.; BAWAZIR, A. & SAD, M., 1997. Distribution and association of trace metals in soft tissue and byssus of mollusc *Perna perna* from the gulf of Aden, Yemen. *Environment Inter.* (23) 1, 53-61.

CAMUSSO, M., BALESTRINI, R., BINELLI, A., 2001. Use of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) to assess trace metal contamination in the largest Italian subalpine lakes. *Chemosphere*. 44, 263–270.

COIMBRA, G. A., 2003. *Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimento nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba, RJ*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, UFF, Niterói, 72p.

WALLNER-KERSANACH, M., 1994. *Assessment of trace metal pollution of Todos os Santos bay on the basis of measurements of bivalves and sediments*. Dissertação de Mestrado. Meereszoologie, Universität Bremen, Bremerhaven, 114p.

ANVISA, 1998. Agência Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL - Portaria nº685 de 27/08/1998 .*Diário oficial* de 24/09/98. http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm. 15 de Agosto 2005.

REZENDE, C. E. & LACERDA, L. D., 1986. Metais pesados em mexilhões (*Perna perna*) no litoral do Estado do Rio de Janeiro. *Rev. Biol.* 46, 239-247.

THOMPSON, M.-F.; SANCHEZ, G.M.; VIRENDER, K.S., 1987. Trace metals in the oyster *Crassostrea virginica* of the Terminos Lagoon, Campeche, México. *Mar. Pollut. Bull.*, 26(7), p:41-53.

LACERDA, L. D., 1983. *Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba*. Tese de Doutorado. Departamento de Biofísica. UFRJ. Rio de Janeiro. 135 p.

TAVARES, T.M., 1996. *Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos* [relatório técnico final]. Salvador: Universidade Federal da Bahia.

CARVALHO, G. P.; CAVALCANTE, P. R. S; CASTRO, A. C. L. & ROJAS, M. O. A. I., 2001. Preliminary assessment of heavy metal levels in *Mytella falcata* (Bivalvia, Mytilidae) from Bacanga river estuary, São Luís, state of Maranhão, northeastern Brazil. *Rev. Brasil. Biol.* 60(1), 11-16.

CARVALHO, C. E .V.; LACERDA, L. D. & GOMES, M. P., 1993. Metais pesados na biota bêmica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, RJ. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 6, 222-229.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

Distribuição de metais pesados na fase sólida de um solo contaminado com resíduo de sucata metálica.

Flávia de Almeida Gonçalves⁽¹⁾, Aline Renée Coscione⁽²⁾, Ronaldo Severiano Berton⁽²⁾ e Thabata Costa de Godoy⁽³⁾.

⁽¹⁾ Aluna de Pós-Graduação do IAC em Agricultura Tropical e Subtropical. Av. Barão de Itapura, 1481, Campinas, SP, CEP 13012-970. E-mail: flaviaalg@yahoo.com.br.

⁽²⁾ Pesquisadores do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solo e Recursos Ambientais, Instituto Agrônomo (IAC), Av. Barão de Itapura, 1481, Campinas, SP, CEP 13012-970.

⁽³⁾ Aluna de Pós-Graduação do IAC em Agricultura Tropical e Subtropical. Av. Barão de Itapura, 1481, Campinas, SP, CEP 13012-970. E-mail: thabata_godoy@hotmail.com.

Heavy metals distribution in the soil solid phase after contamination with a metallic waste.

ABSTRACT

The use of waste in agriculture can increase the concentration of heavy metals in soil. In 2006, CETESB registered 1822 contaminated areas in the state of São Paulo due to disposal of waste in the soil. Therefore, assessing heavy metal distribution in the soil solid phase, after contamination, can help us to understand its behavior in the soil-plant system. This work aimed to study the distribution of metals in four soil fractions that received the addition of metallic waste. Soil samples were collected from the 0-20 cm layer from the contaminated area, and from an adjacent area, not contaminated. Soil samples were analysed for total Cu, Zn, Pb, Ni, Cr and Cd. Sequential fractionation was performed to determine: soluble + exchangeable, organic matter, oxidizable and reducible and the residual. Addition of waste significantly increased total metal concentration in the soil, overcoming the limits of intervention established by CETESB for Pb, Cu and Zn (CETESB, 2006). The highest changes on metal distribution was observed for Pb and Cu, but all metals under investigation were present in less available forms such as oxidizable and residual. Only Cd and Cu were present at the organic matter fraction.

Palavras-Chave: Contaminantes, fracionamento e poluição.

INTRODUÇÃO

A determinação de elementos tóxicos em solo é uma importante ferramenta para monitorar a poluição ambiental. Embora a análise total destes elementos forneça evidências de possíveis contaminações, o conhecimento das formas químicas do metal no solo é fundamental para estimar sua mobilidade e disponibilidade no ambiente (Camargo *et al.*, 2001).

Os metais podem estar na forma solúvel, trocável, ocluso ou fixado aos minerais, na biomassa (microrganismos) e complexado na matéria orgânica (Camargo *et al.*, 2001).

Os teores totais podem nos dar, a quantidade de metal que foi adicionado via resíduo ao solo. Porém, não é possível saber quais as frações em que tais elementos se encontram preferencialmente retidos e que possam indicar risco de lixiviação e contaminação de águas superficiais e sub-superficiais e de absorção pelas plantas.

O fator chave que controla a disponibilidade é o equilíbrio entre os metais na fase sólida e os metais na fase solúvel do solo. As formas mais prontamente disponíveis para as plantas são: a solúvel e a trocável (Lasat, 2004). Deste modo, quanto maior a porcentagem presente nestas frações, em relação ao

teor total, maior será a disponibilidade desses elementos (Pires *et al.* 2006).

No ambiente, as formas químicas em que o metal se encontra está relacionada a vários mecanismos físicos, químicos e biológicos, como por exemplo, textura, estrutura, pH, etc. (Glória, 1992).

O pH é um dos fatores de maior influência na disponibilidade dos metais (Wowk & Melo, 2005). O decréscimo de uma unidade de pH aumenta a forma solúvel desses elementos em dez vezes aumentando conseqüentemente a disponibilidade (Araújo & Nascimento, 2005).

A extração seqüencial ou fracionamento de formas de metais pesados é uma técnica que tem sido utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida do solo (Abreu *et al.*, 2002) e fornece informações detalhadas sobre origem, modo de ocorrência, disponibilidade e mobilização de tais elementos (Borges & Coutinho, 2004 & Costa, 2002).

A técnica do fracionamento baseia-se no princípio de que os metais contidos em um material sólido podem ser fracionados nas suas formas geoquímicas específicas, de forma seletiva, sendo extraídos pelo uso de reagentes apropriados (Lã *et al.*, 2003).

O principal problema de tal técnica está em selecionar reagentes que sejam efetivos e seletivos em solubilizar uma forma do metal do solo. Durante as etapas da extração, os elementos extraídos por determinado reagente podem ser adsorvidos em outras fases promovendo, assim, uma redistribuição dos metais.

Existem diversos métodos de extração sequencial e cada um utiliza um conjunto de reagentes que devem atacar a forma geoquímica para qual foi escolhido. No entanto, a falta de estudo de comparação entre eles e de uma padronização das condições experimentais pode levar a resultados bastante diferentes.

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de estudar a redistribuição dos metais em função do pH ou aplicação de biossólido (Borges & Coutinho, 2004; Sobrinho *et al.*, 1999; Costa *et al.*, 2002; Nascimento *et al.*, 2003; Alleoni *et al.*, 2004 & Wowk & Melo, 2005).

Nestes estudos tem-se verificado que os maiores teores de metais pesados no solo encontram-se nas frações com ligações químicas mais estáveis, ou seja, ligadas a óxidos e residuais, sendo as frações trocável e orgânica de menor representatividade, em relação aos teores totais.

Uma área agrícola, cultivada tradicionalmente com cana de açúcar, na região de Piracicaba, recebeu inadvertidamente a adição de grande quantidade de resíduo de sucata automobilística para suprir as necessidades de Cu e Zn. Porém esse resíduo contém em sua composição além desses metais, outros metais pesados como Pb, Cd, Ni e Cr.

Este trabalho tem como objetivo estudar a distribuição dos metais pesados adicionados via sucata automobilística, nas frações que compõem a fase sólida do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solos utilizadas foram coletadas no Sítio São Luiz, município de Piracicaba e trata-se de um Cambissolo Háplico distrófico. O solo contaminado recebeu resíduo de sucata automobilística como fonte de micronutriente. O solo não contaminado foi retirado de uma área adjacente e não recebeu o resíduo.

As amostras de solos foram coletadas na profundidade de 0-20 cm, moídas e passadas na peneira de abertura de 3 mm. Foram determinados os teores de metais pesados totais pelo método da EPA 3051. O fracionamento realizado foi proposto por Ahnstrom & Parker (1999) com três repetições para cada solo. O esquema do fracionamento sequencial é mostrado na Figura 01.

A Fração 1 (Solúvel+Trocável) foi agitada durante 2hs, as frações 2 (Matéria Orgânica) e 3 (Oxídica) foram levadas para banho-maria por 30 min (90°C) com agitações aleatórias. Após cada extração, que foi repetida três vezes, o solo foi lavado com NaCl 0,1 mol L⁻¹ e o sobrenadante adicionado à solução obtida.

A separação solo-sobrenadante foi feita com

centrifugação a 6.500 rpm, e os sobrenadantes foram filtrados e recebidos em balões volumétricos.

A solo restante da fração 3 foi seco em estufa de circulação forçada à 65°C para determinação da fração 4 (residual) a extração foi realizada pelo método da EPA 3051.

A determinação do teor de metais em cada fração, foi realizada por ICP-OES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Tabela 01 foi verificada a contribuição do resíduo, no teor total dos metais, podendo chegar a quase 70 vezes se observado os valores de zinco em relação ao solo original.

Os teores totais de Pb, Cu e Zn encontrados no solo extrapolam os valores limites para intervenção agrícola estabelecidos pela CETESB, que são de 200, 100 e 500 mg kg⁻¹ respectivamente, sendo que destes, o Zn chega a triplicar (CETESB, 2007). Os teores de Cd e Ni não extrapolam o limite de intervenção agrícola, porém estão acima dos valores de alerta que são de 3 e 30 mg dm⁻³ respectivamente e merecem atenção.

A distribuição das frações de cada metal pode ser observada na Figura 02.

Tanto o Cd quanto o Cr aumentaram na fração residual cerca de 20 para 30 %, quando se compara o solo não contaminado com o contaminado. O Ni também apresentou pouca modificação, passando de 15 para 20 % na fração residual.

De modo geral, os metais Zn e Pb apresentaram aumento de concentração no solo após aplicação do resíduo sendo que o chumbo encontrava-se inicialmente com a concentração de 13 mg kg⁻¹ e passou para 390 mg kg⁻¹. O Zn apresentou-se preferencialmente ligado à fração oxídica aumentando de 60 para 80% após a aplicação. O Pb distribuiu-se de forma praticamente uniforme entre as frações oxídicas, cerca de 55% e residual, cerca de 45%, sendo que no solo contaminado este elemento está 100% na fração residual.

O Cu foi o único metal encontrado que sofreu grandes alterações, sendo encontrado nas formas residual, oxídica e matéria orgânica. Após a aplicação do resíduo este metal apresentou redução de 10% na fração matéria orgânica e de 40% na oxídica aumentando para 60% sua concentração ligada à fração residual.

Ligados à matéria orgânica só foram encontrados o Cd e o Cu sendo que nos dois casos houve redução desta fração após a aplicação do resíduo. O Cd apresentou-se preferencialmente complexado à matéria orgânica, cerca de 80 e 70 % nos solos não contaminado e contaminado respectivamente. Corroborando com este resultado Alleoni *et al.*, (2005), que encontraram este elemento ligado principalmente na fração matéria orgânica.

As quantidades dos elementos Cr, Ni e Cu aumentaram na fração residual após a aplicação do resíduo. O Ni também foi encontrado preferencialmente ligado à forma residual em trabalho realizado por Sobrinho *et al.* (1999) e Borges & Coutinho (2004).

O Zn foi o único metal que passou de uma fração menos disponível (residual) para outra mais disponível (oxídica).

A maioria dos trabalhos que estudaram a distribuição de metais nas frações do solo, utilizou resíduo orgânico como fonte de metal, que promove maiores acréscimos nos teores dos metais nas frações mais fitodisponíveis (Borges & Coutinho, 2004). Esta situação não foi observada nesse experimento

No resultado do fracionamento realizado, pode ser observado, portanto, um aumento dos metais principalmente na fração residual.

Com a adição do resíduo nesse solo, a concentração dos metais aumentou, mas poucas alterações na distribuição destes foram observadas, exceto para o Cu e Pb. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato desse resíduo ter origem predominantemente inorgânica, com predomínio de metais na forma metálica, sem introdução de matéria orgânica ou formas solúveis no solo.

CONCLUSÕES

1 - As maiores mudanças na distribuição dos metais na fase sólida do solo foram observadas para os metais Pb e Cu, porém esses elementos mantiveram-se em formas menos disponíveis (oxidada e residual).

2 - Pequenas alterações foram notadas para os metais Cr, Ni e Zn, com os dois primeiros passando da fração oxidada para a residual, ao contrário do observado para o Zn.

3 - Os metais Cu e Cd forma os únicos encontrados ligados à fração matéria orgânica, apresentando risco ambiental pela sua relativa disponibilidade.

REFERÊNCIA

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. (2002) Análise química de solo para metais pesados In: Tópicos em ciência do solo, v.2, p.644-692.
- AHNSTROM, Z. S. & PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fraction of soil cadmium. Soil Science Society American Journal, v.63, p.1650-1658, 1999.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LOVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. Sci Agron., Maringá, v. 27, n. 4, p. 729 – 737, 2005.
- ARAÚJO, J. C. T.; NASCIMENTO, C. W. A. Redistribuição entre frações e teores disponíveis de zinco em solos incubados com lodo de esgoto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 29, p. 635 – 644, 2005.
- BORGES M. R. & COUTINHO E. L. M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido I-Fracionamento Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2004 n. 28, p. 543-555.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V.; ABREU, C. A. (eds). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POFATOS, Cap. 5, p. 89 – 119, 2001.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/valores.asp>> Acessado em: 08 maio 2007.
- COSTA, A. C. S.; ALMEIDA, V. C.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. Química Nova, vol. 25, n. 4, p. 548 – 552, 2002.
- EPA – Environmental Protection Agency. Method 3051 microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soil, and oils disponível em: <www.epa.gov/sw-846/pdfs/3051.pdf> acessado em: 10 de março de 2006.
- GLORIA, N. A. Uso agrônomo de resíduos. XX REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS. Piracicaba, 1992. Anais. Campinas: Fundação Cargil, p. 195 – 212, 1992.
- LASAT, M.M., Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. Journal Environment Qualit v.31 p.109-120 2002.
- LÃ, O. R.; BARRA, C. M.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. Química nova, v. 26, n. 3, p. 323 – 330, 2003.
- NASCIMENTO, C. W. A.; FONTES, R. L. F.; MELICIO A. C. F. D. Copper availability as related soil copper fractions in oxisols under liming. Scientia Agricola, v.60, n.1, p.167-173, 2003.
- PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. A.; COSCIONE A. R. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. In: SPADOTTO, C. A.; RIBEIRO, W. C. (eds). Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria. Botucatu: FEPAF, Cap. 9, p. 205 – 232, 2006.
- SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo Podzólico vermelho amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. Floresta e Ambiente, v. 6, n. 1, p. 65 – 75, 1999.
- WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente de reciclagem de baterias. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 9, n. 4, p. 613 – 622, 2005.

Tabela 01. Teores médios totais de metais, teor de matéria orgânica e pH do solo contaminado (C) e não contaminado (NC), pelo método da EPA 3051.

	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn	MO	pH
	mg/kg						g/dm ³	
NC	2,5	13,2	30,2	18,5	7	38,1	22	5,3
C	8,2	268	160	103	47	2454	26	7,4

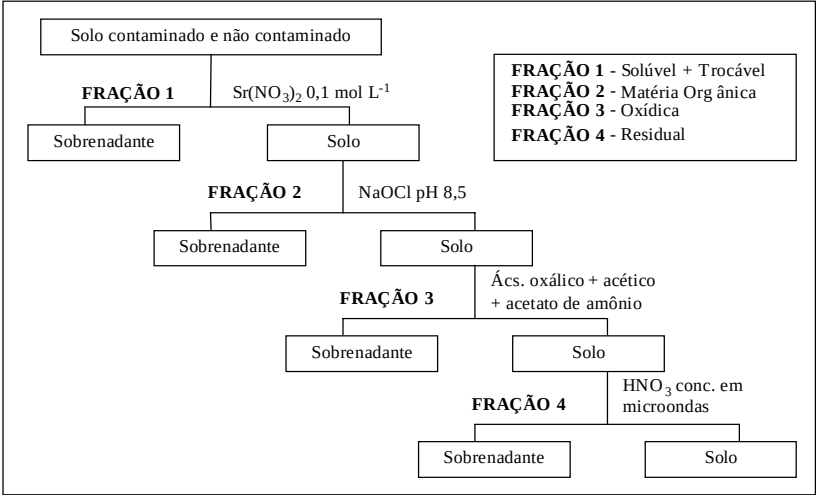


Figura 01. Fluxograma do procedimento adotado por Ahnstrom & Parker (1999), sem a fração sorvida a carbonatos.

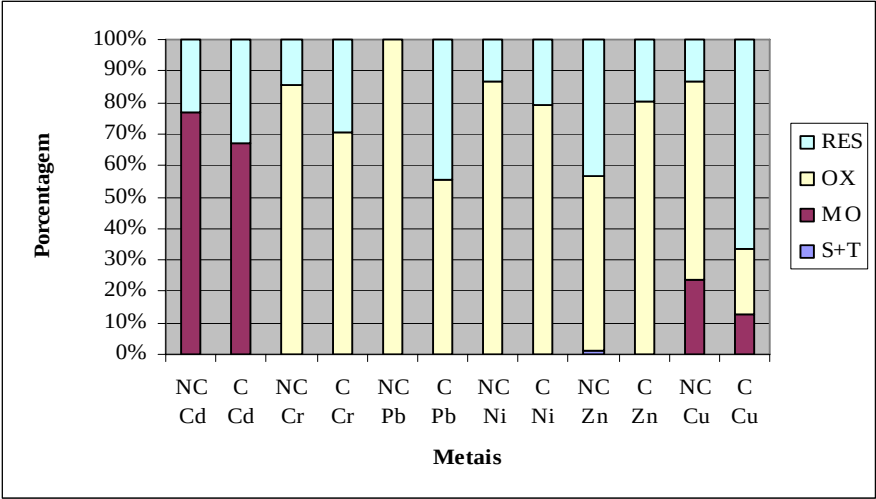


Figura 02. Porcentagem acumulada dos metais nas frações: 1 – Solúvel + Trocável (S+T), 2 – Matéria Orgânica (MO), 3 – Oxídica (OX) e 4 – Residual (RES). NC = solo não contaminado (testemunha) e C = solo contaminado.

Tabela 2 – Teores de metais em cada fração do fracionamento sequencial de metais para solo contaminado (C) e não contaminado (NC).

Metais	Solo	Frações				Soma
		S+T	MO	OX	RES	
Cd	NC	0,00	3,66	0,00	1,10	4,8
	C	0,00	6,07	0,00	3,00	9,1
Cr	NC	0,00	0,00	19,78	3,40	23,2
	C	0,00	0,00	85,66	35,70	121,4
Pb	NC	0,00	0,00	0,00	8,00	8,0
	C	0,00	0,00	216,30	173,70	390,0
Ni	NC	0,00	0,00	7,65	1,17	8,8
	C	0,00	0,00	42,71	11,10	53,8
Zn	NC	0,34	0,00	14,40	11,20	25,9
	C	1,71	0,00	2982,00	736,00	3719,7
Cu	NC	0,00	13,20	34,80	7,20	55,2
	C	0,00	100,80	161,50	516,00	778,3

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS PLUVIAIS NA BACIA DO ALTO SOROCABA (SP)

Angelucci, V. A.; Sia, R.; Salles, M. H. D.; Sardinha, D. S.; Pedrazzi, F. J. M.; Conceição¹, F. T.*

¹UNESP/Sorocaba – Departamento de Engenharia Ambiental

*ftomazini@sorocaba.unesp.br

ABSTRACT

The water is essential to the survive of the life in the World, beside this, the characterization of the water is very important to be possible the managed of a basin. This's recharged through the precipitation, and the rainwater can be modified through the atmosphere chemistry composition. That's also occur in the Alto Sorocaba Basin, that is introduced in a powerfully urbanized region, and this fact can do harm to the watershed due meanly to effluents discharges, runoff from agricultural land and emissions of industrial and agricultural gases, what finally can changes the water quality of the basin. Towards find out about some parameters concentration (Ca, K, Na, Mg, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO³⁻, e HCO₃⁻) and the physical-chemical composition (pH and conductivity), 40 samples were sorted in two points, 20 at the Itupararanga dike and 20 at the Ibiúna city, using the collector kind of "Bulk"(wet and dry). The most of the parameters analyzed showed a decrease of the concentration at the wet period, but some of they showed increased concentration that possibly can be explained trough the volatilization of some products used in the regional agriculture.

Key words: rainwater quality, Alto Sorocaba Basin, hydrochemical analyses.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A recarga e manutenção de lagos, rios, aquíferos e a drenagem dos solos ocorre pela precipitação da água de chuva, portanto é extremamente importante a sua composição química para possíveis alterações na composição química desses ambientes, podendo modificá-los de forma adversa a sua qualidade (Porto, 1991). Isso ocorre, pois a chuva precipita os materiais sólidos, líquidos e gasosos presente na atmosfera através de mecanismos de "rainout" (partículas sólidas que servem como núcleo de condensação das nuvens e a reação de gases solúveis durante a condensação e a precipitação) e "washout" (lavagem da atmosfera pela precipitação da chuva), assim as características da composição da atmosfera está diretamente ligada com a composição da água de chuva (Moreira-Nordemann et al, 1997).

As espécies dissolvidas contidas nas águas pluviais (deposição seca e úmida) podem ser divididas em três grupos: (a) derivados de aerossóis marinhos; (b) derivados de aerossóis terrestres (poeira de solo e emissões biológicas), e (c) derivados de fontes antrópicas (Négrei e Roy, 1998). As atividades humanas apresentam significantes fontes de vários elementos para a atmosfera, tais como queima de combustíveis fósseis, emissões industriais, incineração de resíduos, atividades agrícolas e minerações, podendo depositá-los no próprio local ou transportá-los por grandes distâncias (Braga et al., 2002).

A região de Sorocaba (SP) apresenta diversas fontes de emissão de poluentes para a atmosfera proveniente principalmente da densa e crescente urbanização dessa região que associado à falta de planejamento gera impactos pontuais e difusos na bacia que drena este território, no caso a bacia do Alto Sorocaba. Assim, o objetivo desse trabalho foi analisar a qualidade das águas pluviais (durante o ano de 2006) coletadas na bacia do Alto Sorocaba, mais precisamente na região de Ibiúna e na Barragem de Itupararanga, importante reservatório que é utilizado para o abastecimento da população de Ibiúna, São Roque, Sorocaba, Mairinque e Votorantim (aproximadamente 800.000 pessoas).

2. METODOLOGIA

2.1 Caracterização da área de estudo

A Bacia do Sorocaba – Médio Tietê (SMT) é uma Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI – 10), sendo dividida em seis sub-bacias, dentre as quais localiza-se a Bacia do Alto Sorocaba que possui área de 851 km², sendo 7,03% da área total da Bacia SMT (Fig. 1). Ela abrange os municípios de

Vargem Grande Paulista e Ibiúna (parcialmente contido na UGRHI –11) e parte da área rural de Cotia (Distrito Caucaia do Alto).

A bacia do Alto Sorocaba localiza-se no Planalto Atlântico, mais especificamente na Serra de Paranapiacaba. Predominam rochas cristalinas Pré-cambrianas do Grupo São Roque e Complexo Embu (IPT, 1991). Segundo a classificação de Köppen, o clima da região é Cwb, ou seja, com predomínio de chuvas de verão e estiagem no inverno (DAEE, 2005). A precipitação média anual no período de 1960 a 2004 foi de 1.492,66 mm (Pedrazzi, 2005), sendo janeiro o mês com maior precipitação (média de 248,08 mm) e agosto o mais seco (média de 42,76 mm). A Bacia do Alto Sorocaba abriga os formadores do Rio Sorocaba, ou seja, os rios de Una, Sorocamirim e Sorocabuçu (Fig. 1). Estes rios sofrem intensos impactos em todo seu percurso devido à poluição pontual gerada pelo despejo de efluentes domésticos e industriais e pela poluição difusa provocada pela produção agrícola.

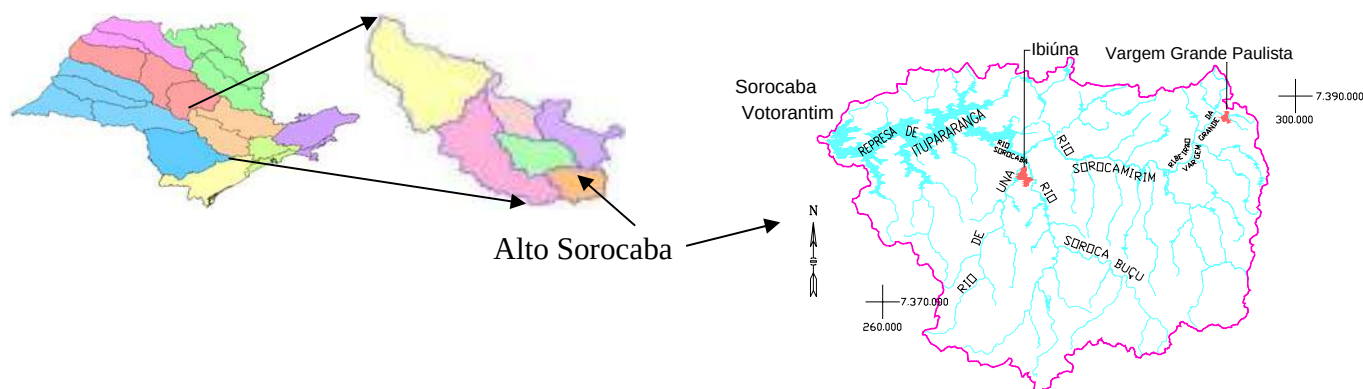


Figura 1 – Localização da bacia do Alto Sorocaba (SP).

2.2 Metodologia

Coletaram-se quarenta amostras de água de chuva durante o ano de 2006 em dois pontos distintos, sendo vinte delas coletadas próximo à barragem de Itupararanga e as vinte amostras restantes em Ibiúna, usando para isso um coletor do tipo “bulk” (deposição seca e úmida). As águas pluviais foram caracterizadas quanto ao pH e condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) por intermédio de equipamentos de leitura direta no próprio local de amostragem. As amostras foram armazenadas em vasilhames de polietileno para quantificação dos teores de Na, K, Ca, Mg, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , HCO_3^- e Cl^- . O sódio, potássio, cálcio e magnésio foram analisados por espectrometria de absorção atômica (AAS). Sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, de 0 a $70 \pm 0,9$ mg/L), fósforo (método do ácido ascórbico, de 0 a $3 \pm 0,01$ mg/L) e nitrato (método de redução de cádmio, de 0 a $30 \pm 0,8$ mg/L) foram quantificados por espectrofotômetro DR 2000 da Hach Company (Hach, 1992), sendo a alcalinidade obtida por titulação com ácido sulfúrico $0,02$ N (Hach, 1992) com concentração entre 1 e $500 \pm 0,2$ mg/L. Já para cloreto utilizou-se o método potenciométrico ($0,1$ a $100 \pm 0,02$ mg/L), empregando-se um eletrodo íon-sensível Orion modelo 94-17B e um eletrodo de referência Orion modelo 90-02 (junção dupla) e o analisador Analion modelo IA-601.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores médios dos parâmetros analisados estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e químicos da água de chuva da região de Ibiúna.

Parâmetro	Unidades	Média	Mínimo	Máximo	Período Seco	Período Chuvoso
pH		5,9	5,3	6,9	5,8	6,1
Cond.	(μ S/cm)	10,50	10,00	20,00	12,00	11,33
Na	(mg/L)	1,13	0,36	2,23	1,12	0,82
Ca	(mg/L)	2,74	0,28	8,26	1,03	3,95
K	(mg/L)	0,66	0,04	5,05	0,83	0,30
Mg	(mg/L)	0,16	0,02	0,71	0,42	0,13
SO₄²⁻	(mg/L)	6,75	0,00	35,00	13,75	2,08
NO₃⁻	(mg/L)	1,67	0,44	3,96	1,54	2,50
Cl⁻	(mg/L)	0,73	0,15	1,25	0,67	0,73
HCO₃⁻	(mg/L)	4,40	1,00	12,00	3,60	4,50
PO₄³⁻	(mg/L)	0,17	0,04	0,32	0,19	0,16

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos e químicos da água de chuva da região da barragem de Itupararanga.

Parâmetro	Unidades	Média	Mínimo	Máximo	Período Seco	Período Chuvoso
pH		5,6	4,4	6,7	5,4	6,0
Cond.	(mg/L)	11,50	10,00	20,00	10,00	10,77
Na	(μ S/cm)	0,90	0,16	1,79	0,97	1,22
Ca	(mg/L)	3,02	0,87	7,18	1,88	3,20
K	(mg/L)	0,43	0,03	1,07	0,50	0,39
Mg	(mg/L)	0,21	0,03	0,48	0,31	0,15
SO₄²⁻	(mg/L)	5,25	0,00	26,00	11,57	4,31
NO₃⁻	(mg/L)	2,15	0,44	4,40	1,51	1,76
Cl⁻	(mg/L)	0,72	0,23	1,56	0,88	0,66
HCO₃⁻	(mg/L)	4,25	1,00	24,00	6,43	3,31
PO₄³⁻	(mg/L)	0,37	0,00	1,70	0,15	0,44

Os valores de condutividade apresentaram-se baixos por todo ano, refletindo a baixa concentração de íons nas águas pluviais. Os valores de pH nas águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba, principalmente na barragem de Itupararanga são próximos ao valor teórico proposto para as águas pluviais (5,7, Berner & Berner, 1996). O pH é maior no período chuvoso que no período seco para ambos os pontos de amostragem. As Tabelas 1 e 2 indicam que as concentrações de Ca e SO₄²⁻ são maiores em relação aos demais cátions e ânions, indicando que o pH deve estar sendo controlado por esses elementos, pois no período seco há elevada concentração de SO₄²⁻ e pouco Ca (diminuindo o pH) e na época de chuva a concentração de SO₄²⁻ diminui muito e Ca aumenta (elevando o pH).

O efeito de neutralização devido ao aumento de Ca na atmosfera tem sido extensivamente discutido (Manahan, 1994), reforçando a discussão anterior. Em relação ao Ca, ele é o cátion mais abundante nas águas pluviais da bacia do Alto Sorocaba, com a média seguindo a mesma tendência Ca > Na > K > Mg observada para as águas fluviais desta bacia (Sardinha et al., 2007). Isso indica que a concentração desses elementos nas águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba depende da composição das águas de chuva. Durante o período chuvoso, há uma maior quantidade de poeira de solos derivados de silicatos e de uma mineração de calcário dolomítico (CaMg(CO₃)₂) sendo lançada à atmosfera, causando a maior concentração de Ca nas águas pluviais. As entradas naturais de Na, K e Mg, também podem ser providas pelas poeiras de solos e aerossóis marinhos, sendo que entradas antropogênicas de Mg devem existir devido aos aerossóis lançados para a atmosfera pela mineração de calcário. Outras fontes antrópicas de Mg e principalmente K podem ser associadas à poeira de solos agrícolas onde há aplicação de fertilizantes fosfatados e queimadas de biomassa, fato confirmado pela maior concentração desses elementos no período de seca (Conceição & Bonotto, 2004).

Em relação aos demais ânions, as rochas da bacia do Alto Sorocaba não possuem concentração significativa de Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻ nos seus minerais e, conseqüentemente, pouca entrada natural desses elementos/compostos é esperada na composição das águas pluviais desta bacia. Em relação ao SO₄²⁻, a maior

concentração é obtida na época seca devido a queimadas e carvoaria que ocorrem na região, sendo esse composto oxidado em H_2SO_4 e removido pela precipitação, justificando os mais baixos valores de pH na época seca. Assim, valores da concentração dos demais ânions nesses pontos podem ser relatados devido a entradas antropogênicas, tais como: tráfico de veículos e queima de combustíveis fósseis (NO_3^- e Cl^-), além de volatilização de N derivados de fertilizantes fosfatados (NO_3^-) e poeiras de solos agrícolas onde há aplicação de fertilizantes fosfatados (PO_4^{3-}).

4. CONCLUSÃO

Os resultados da presente investigação da qualidade das águas pluviais na Bacia do Alto Sorocaba constataram um aumento na concentração de Ca, no período chuvoso, e SO_4^{2-} , no período de seca, influenciando diretamente os valores de pH (próximo ao natural) dessas águas durante o ano de 2006. Além disso, conclui-se que há entradas naturais e antropogênicas de todos os elementos/compostos estudados neste trabalho na bacia do Alto Sorocaba que devem estar controlando todo o processo geoquímico nesta bacia. Assim, manter a qualidade de água pluvial na bacia do Alto Sorocaba é de extrema importância para a proteção dos mananciais de abastecimento de água de Ibiúna, Sorocaba, Mairinque, Votorantim e São Roque, além de outras cidades que eventualmente necessitem deste importante recurso natural.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processos nº 06/61208-4, 06/55477-2 e nº 06/54884-3) pelo apoio concedido durante a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Berner, E. K, Berner, R. A., 1996. *Global environment. Water, air and geochemical cycles*. Prentice Hall, 367p.
- Braga, B.; Hespagnol, I.; Conejo, J. G. L.; Barros, M. T. L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S., 2002. *Introdução à Engenharia Ambiental*. – São Paulo: Ed. Prentice Hall.
- Conceição, F. T.; Bonotto, D. M. 2004. *Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil*. Applied Geochemistry, 19:575-591.
- DAEE (Departamento de Águas e Energia Elétrica), 2005. Disponível em: <http://www.sirgrh.sp.gov.br>.
- IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado De São Paulo), 1991. *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*, Monografias, nº 3.
- Manahan, S. E. 1994. *Environmental chemistry*. 6th ed., CRC Press, Florida, USA.
- Moreira-Nordemann, L. M., Girard, P. & Ré Poppi, N., 1997. *Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS*. Revista Brasileira de Geofísica, Vol. 15, No 1, pp 36-42.
- Négrel, P., Roy, S., 1998. *Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study*. Applied Geochemistry, 13:941-952.
- Pedrazzi, F. J. M., 2005. *Dinâmica fluvial do reservatório da UHE de Itupararanga e influências nas comunidades litorâneas de macro-invertebrados bentônicos*. Trabalho de Conclusão de Curso, PUC-SP.
- Porto, F. A., 1991. Estabelecimento dos parâmetros de controle da poluição. In: S. M. Porto, R. W. Cleary, R. M. Coimbra, S. Eiger, S. J. Luca, V. P. O. Nogueira, M. F. A. Porto. *Hidrologia Ambiental*. São Paulo: EDUSP.
- Sardinha, D. S.; Salles, M. H. D.; Conceição, F. T.; Bonotto, D. M. 2007. *Avaliação espaço-temporal da qualidade das águas na bacia do Alto Sorocaba*. Submetido ao XI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Atibaia.

EVOLUÇÃO QUÍMICA E TEXTURAL DE PIROXÊNIOS EM ENCLAVES MÁFICO-ULTRAMÁFICOS E NEFELINA SIENITOS HOSPEDEIROS, PEDREIRA DA PREFEITURA, MACIÇO ALCALINO POÇOS DE CALDAS (MG-SP).

Bruna P. Ricardi ^(1,2) & Silvio R. F. Vlach ^(1,3)

1. Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

2. brunaticardi@yahoo.com.br; 3. srfvlach@usp.br

Abstract

The fine-grained nepheline syenites of Pedreira da Prefeitura, Poços de Caldas Alkaline Massif (MG-SP), have mafic-ultramafic enclaves of unknown origin. Pyroxenes are the main mafic minerals in syenites and are the predominant mineral in the enclaves. The prismatic pyroxene of the nepheline syenites is strongly zoned, from diopside in the core to aegirine-augite in the rim, with mg# values between 1,0 and 0,2, respectively. This pyroxene has similar textural and chemical characteristics compared to the macrocrystals of diopside of the enclaves, such as pale cores, with high contents of MgO, CaO and relatively high of Cr₂O₃, and green xenomorphic rim, with great amount of Fe₂O₃ e Na₂O. These features suggest that syenites contain partially reabsorbed pyroxene xenocrysts, probably captured during mingling and partial mixing between syenitic and ultrabasic magmas.

Keywords: enclaves, pyroxenes, Poços de Caldas.

Introdução

O Maciço Alcalino Poços de Caldas localiza-se na região limítrofe entre os Estados de São Paulo e Minas Gerais e é a maior ocorrência do gênero no Brasil com cerca de 800 km² de exposição. As rochas que afloram no maciço são, em ordem de abundância, fonolitos, “tinguaítos” (micro nefelina sienitos) e nefelina sienitos diversos, de afinidades miasquíticas, intermediárias e agpáiticas, rochas vulcanoclásticas e remanescentes sedimentares.

Os nefelina sienitos compreendem um total de 143 km² em área de ocorrência e, entre estes, os nefelina sienitos da Pedreira (Ulbrich, 1984; Ulbrich *et al.*, 2005), assim denominados pela sua ocorrência na Pedreira da Prefeitura, são as rochas mais expressivas, ocupando cerca de 80 km². Estas rochas contêm enclaves microgranulares félsicos e máfico-ultramáficos.

O objetivo deste trabalho é caracterizar textural e quimicamente os piroxênios dos enclaves máfico-ultramáficos, comparando-os com os da rocha encaixante.

Materiais e métodos

As descrições petrográficas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Petrográfica do IGc-USP. Para tal foi utilizado o microscópio petrográfico ZEISS Axioplan™. Análises químicas pontuais dos piroxênios foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGc-USP, com a microsonda JEOL JXA-8600S. As configurações analíticas empregadas para a obtenção de imagens BSE (em modo composicional) e análises qualitativas e quantitativas com EDS e WDS foram de 15 KeV para a voltagem de aceleração, 20 nA para a corrente e 1 µm de diâmetro para o feixe eletrônico. As correções para os efeitos de matriz, bem como conversões para óxidos foram efetuadas automaticamente com o programa PROZA (Bastin & Heijligers, 1990). As análises foram feitas na zona de núcleo, intermediária e borda dos cristais, visando definir zoneamentos composicionais presentes, evidenciados em fotomicrografias e imagens de BSE.

O tratamento dos dados analíticos foi efetuado com o programa Mincalc99 (Gualda e Vlach, inédito) e com planilhas comerciais. O cálculo das proporções catiônicas e da partição Fe²⁺/Fe³⁺ foi feito segundo o método de Droop (1987), considerando a somatória de 4 cátions e 6 oxigênios.

Aspectos geológicos e petrográficos locais

Os nefelina sienitos da Pedreira afloram na porção centro-norte do Maciço Alcalino Poços de Caldas, em 80km² de exposição. As melhores exposições destas rochas estão na Pedreira da Prefeitura, situada próxima aos contatos com os fonolitos encaixantes, no extremo norte do maciço.

Apresentam mineralogia monótona, constituída essencialmente por feldspato alcalino, nefelina, clinopiroxênio e acessórios diversos (*e.g.* titanita, hainita). Apresentam afinidades miasquíticas ou “intermediárias” e a sua diversidade deve-se principalmente a diferentes arranjos texturais, a variações do índice de cor e a presença de algum mineral acessório específico.

Duas variedades texturais são particularmente características na região da Pedreira da Prefeitura: uma de granulação mais grossa, tipicamente foiaítica (nefelina e máficos intersticiais a uma malha de cristais de feldspato alcalino tabular) e outra de granulação fina-média e inequigranular em que a nefelina aparece, em geral, como inclusões idiomórficas pequenas no feldspato alcalino, conferindo-lhe aspecto poiquilítico. Descrições detalhadas sobre a

geologia, petrografia e mineralogia destas rochas são encontradas principalmente em Ulbrich *et al.* (1979), Ulbrich (1983) e Ulbrich (1984).

Enclaves microgranulares félsicos são mais recorrentes no nefelina sienito mais grosso, enquanto o de granulação mais fina possui grande parte dos máfico-ultramáficos. Os enclaves máfico-ultramáficos apresentam dimensões desde milimétricas até cerca de 5 cm e as formas variam de angulosas a pouco arredondadas. Macroscopicamente, possuem textura com aspecto “porfirítico” definida por macrocristais prismáticos de piroxênio, imersos em matriz cinza escura. Alguns enclaves apresentam-se disruptos, com finas venulações fonolíticas. Os contatos com a encaixante ora são retos, ora mais curvilíneos, sinuosos. Ao microscópio petrográfico, os macrocristais possuem núcleos róseos, classificados como “titano-diopsídio”, e bordas verdes, com dimensões entre 0,2 e 1,0 cm, imersos em uma matriz fanerítica muito fina a afanítica, constituída essencialmente por clinopiroxênio verde. Cristais textural e composicionalmente semelhantes aos destes enclaves são encontrados no nefelina sienito hospedeiro (de granulação fina), com núcleo róseo ou incolor (diopsídico) e borda verde, que composicionalmente corresponde a egirina-augita. Estes cristais não estão presentes no nefelina sienito mais grosso (Ricardi, 2006).

Aspectos texturais e químicos

O nefelina sienito hospedeiro é constituído essencialmente por feldspato potássico e nefelina. Os minerais máficos são clinopiroxênios, acompanhados por quantidades menores de hainita, titanita e magnetita. Duas gerações de piroxênios são texturalmente distintas: uma prismática com núcleos pouco pleocróicos, diopsídicos, e bordas com pleocroísmo forte em tons de verde, que correspondem à egirina-augita (Fig. 1); outra, constituída tipicamente por egirina, forma agregados fibrosos intersticiais.

Os enclaves máfico-ultramáficos são constituídos por clinopiroxênio, juntamente com feldspato potássico, nefelina, magnetita e titanita, em ordem crescente de importância. O clinopiroxênio é o principal mineral e está presente em três gerações distintas: variedades com tonalidades rosadas, levemente pleocróicas e variedades incolores aparecem como macrocristais (Fig. 2), enquanto variedades em tons de verde-oliva predominam na matriz ou como bordas nos macrocristais.

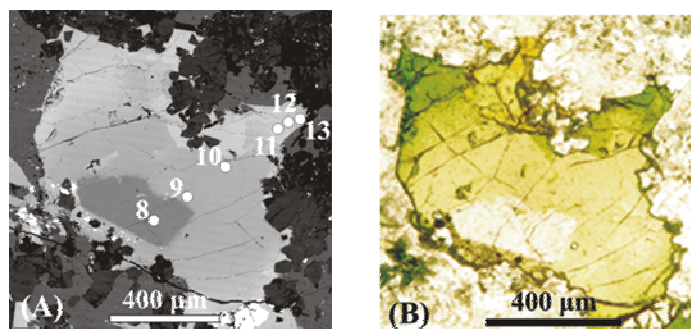


Figura 1: Imagens de clinopiroxênio zonado do nefelina sienito hospedeiro, rodeado por cristais félsicos (nefelina e feldspato alcalino). **(A):** Imagem de elétrons retro-espalhados em modo composicional. Núcleo mais escuro indica maior teor de CaO e MgO, e menores de Fe_2O_3^c (calculado), em relação a borda. Pontos identificam as análises representativas na Tabela 1. **(B):** fotomicrografia com luz plano-polarizada, evidenciando o núcleo pouco pleocróico (diopsídico) e a borda verde (egirina-augita).

Os macrocristais com tonalidades rosadas são os mais comuns. São subidiomórficos a idiomórficos, prismáticos, entre 0,6 mm e 1,0 cm, com pleocroísmo em tons de róseo-pálido. Localmente, apresentam extinção setorial e anômala em tonalidades de azul *jeans* e forte dispersão dos eixos ópticos, observada em figuras de interferência, característica da “titano-augita”. A geração incolor aparece como núcleos mais ou menos irregulares, com contatos bruscos, nos macrocristais róseos (Fig. 2). Uma característica típica dos macrocristais é a presença de texturas de corrosão marginal e substituição por uma geração posterior de piroxênio verde-oliva, similar ao predominante na matriz dos enclaves (Fig. 2).

Os macrocristais de piroxênio dos enclaves, principalmente os róseos, são caracterizados por possuírem alto teor de TiO_2 (Tab. 1), correspondendo a um “diopsídio com Ti” (Morimoto, 1988). Do núcleo para a borda, estes piroxênios apresentam zoneamento composicional marcado pelo decréscimo de MgO, CaO e de Cr_2O_3 , e aumento de Na_2O , Fe_2O_3^c (calculado) e MnO (Fig. 3 e Tab. 1). Este zoneamento é facilmente reconhecido em imagens BSE (Fig. 2), onde a borda possui tonalidade mais clara de cinza e o núcleo mais escuro. O índice $\text{mg\#}$ [$\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$] varia em torno de 0,9 (Tab. 1). Assim como os macrocristais, os piroxênios da matriz são classificados como diopsídio, gradando para augita. Zoneamentos composicionais são muito sutis. Estes piroxênios possuem composição semelhante à zona verde da borda dos macrocristais.

O nefelina sienito hospedeiro possui cristais de piroxênio semelhantes textural e quimicamente aos dos enclaves. São prismáticos, com núcleos rosados/incolores (diopsídicos) geralmente com alto teor de Cr_2O_3 , que passam subitamente para egirina-augita (verde) e por fim, para egirina em sua borda extrema (Fig. 1). Este forte zoneamento

pode ser observado na figura 3, pelo maior teor de Mg nos núcleos e maior de Na nas bordas. O índice *mg#* varia de 1,0 a 0,2 do núcleo para borda (Tab. 1). A principal substituição catiônica que se observa é a de Ca (sítio catiônico M1), Fe^{2+} , Mn e Mg (M2) por Fe^{3+} (M1) e Na (M2), com correlação quase perfeita, do núcleo para a borda (Fig. 4).

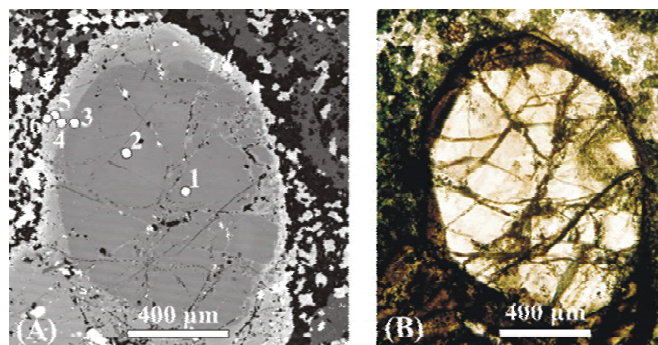


Figura 2: Imagens de macrocristal de clinopiroxênio zonado do enclave máfico-ultramáfico, rodeado por matriz fina composta por diopsídio e minerais félsicos (nefelina e feldspato alcalino). **(A):** Imagem de elétrons retro-espalhados em modo composicional. Núcleo mais escuro indica maior teor de CaO e MgO, e menores de Fe_2O_3^c (calculado), em relação a borda. Pontos identificam as análises representativas na Tabela 1. **(B):** fotomicrografia com luz plano-polarizada, evidenciando o núcleo pouco pleocróico (diopsídico) em contato com a zona rósea e, por fim, com a borda verde.

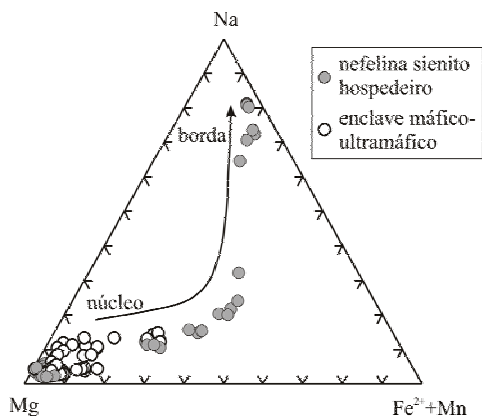


Figura 3: Diagrama ternário Mg-Na-($\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}$) para os piroxênios do nefelina sienito hospedeiro e dos enclaves máfico-ultramáficos.

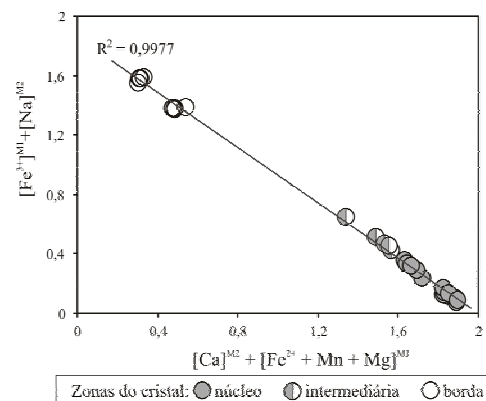


Figura 4: Diagrama mostrando a correlação entre $[\text{Fe}^{3+} + \text{Na}]$ e $[\text{Ca} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg}]$ para os clinopiroxênios do nefelina sienito fino.

Considerações finais

O clinopiroxênio é a principal fase máfica do nefelina sienito fino e o principal constituinte dos enclaves máfico-ultramáficos presentes na Pedreira da Prefeitura. A rocha hospedeira possui cristais de diopsídio que se assemelham aos macrocristais dos enclaves, tanto no ponto de vista textural quanto composicional. Ambos possuem índice *mg#* próximo de 1,0 e altos teores relativos de Cr_2O_3 no núcleo, com conseqüente aumento nos teores de Na_2O e Fe_2O_3 junto às bordas. No entanto, o clinopiroxênio da encaixante apresenta teores muito mais elevados destes elementos nas bordas, cristalizando egirina fibrosa e intersticial como termo final (Tab. 1).

As relações estruturais entre os enclaves máficos e os sienitos hospedeiros suportam uma hipótese de coexistência de magmas distintos. Feições como bordas afaníticas mais escuras e porções rompidas nos enclaves, sugerem uma origem híbrida para estes sienitos (ver também Ulbrich, 1983).

Estas evidências sugerem que os núcleos rosados/incolores de clinopiroxênio observados no nefelina sienito hospedeiro sejam, na realidade, xenocristais capturados dos enclaves e parcialmente absorvidos e corroboram uma hipótese de coexistência e mistura parcial entre magmas sieníticos e ultrabásicos.

Agradecimentos

B. Ricardi agradece à FAPESP pela bolsa de iniciação científica, concedida em 2006, “Evolução textural e mineralógica de enclaves micro-granulares em nefelina sienitos da Pedreira da Prefeitura, Maciço Alcalino Poços de Caldas (MG-SP)”, inserida no projeto temático “A evolução do magmatismo alcalino na plataforma Sul-Americana: implicações petrogenéticas e geodinâmicas”, coordenado por Celso B. Gomes.

Tabela 1: Análises químicas pontuais (% peso para óxidos, e cátions por fórmula unitária para íons) representativas dos piroxênios do nefelina sienito hospedeiro e dos enclaves máfico-ultramáficos, Maciço Alcalino Poços de Caldas. (< l.d. = menor que o limite de detecção).

Litotipo		enclave máfico-ultramáfico							nefelina sienito fino						
Piroxênio		Diopsídio róseo com núcleo incolor, macrocristal						diopsídio da matriz	Diopsídio incolor com borda verde						egirina fibrosa
Análise		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Localização		núcleo	núcleo	núcleo	borda	borda	borda	núcleo	núcleo	núcleo	borda	borda	borda	borda	núcleo
SiO ₂		51,46	50,32	50,61	45,43	48,68	48,89	49,63	50,62	48,59	48,35	49,22	50,34	51,03	51,30
TiO ₂		1,08	1,37	1,20	3,30	2,73	1,21	1,28	1,57	1,52	1,37	0,72	1,77	2,58	2,76
Al ₂ O ₃		2,36	3,31	2,59	6,09	2,15	2,59	2,26	3,41	2,88	2,48	0,86	0,70	0,72	0,76
Fe ₂ O ₃ ^c		3,17	3,63	5,06	6,79	6,28	6,75	5,07	3,55	5,99	5,99	11,53	21,58	24,06	23,98
FeO		1,47	1,98	< l.d.	3,40	6,15	6,31	6,66	1,36	6,67	6,96	9,34	5,64	4,24	4,35
Cr ₂ O ₃		0,27	0,23	0,20	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,22	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
MnO		0,04	0,07	0,08	0,63	1,02	1,03	0,79	0,04	1,00	0,87	1,73	1,02	0,85	0,88
MgO		16,27	15,49	16,21	10,13	9,63	9,29	10,36	15,69	9,83	9,45	4,99	1,57	0,64	0,72
CaO		23,81	23,55	23,66	22,14	21,85	20,99	21,79	24,37	21,64	21,51	16,20	5,46	2,70	2,33
Na ₂ O		0,32	0,34	0,59	1,47	1,76	1,78	1,43	0,27	1,41	1,48	4,08	9,90	11,67	11,79
K ₂ O		< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,09	0,18	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
ZnO		< l.d.	0,02	0,04	0,03	0,02	0,04	0,07	< l.d.	0,06	0,06	0,05	0,04	< l.d.	0,06
ZrO ₂		0,01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,20	0,14	0,15	< l.d.	0,09	0,17	0,30	1,08	0,93	0,71
Total		100,26	100,29	100,25	99,46	100,54	99,21	99,53	101,14	99,70	98,69	99,00	99,11	99,49	99,63
Proporção catiônica (por fórmula unitária) com base em 4 cátions totais e 6 oxigênios															
Si		1,883	1,849	1,852	1,726	1,848	1,877	1,890	1,842	1,856	1,869	1,938	1,969	1,978	1,982
Ti		0,030	0,038	0,033	0,094	0,078	0,035	0,037	0,043	0,044	0,040	0,021	0,052	0,075	0,080
Al		0,102	0,143	0,112	0,273	0,096	0,117	0,102	0,146	0,130	0,113	0,040	0,032	0,033	0,034
Fe ³⁺		0,087	0,100	0,139	0,194	0,179	0,195	0,145	0,097	0,172	0,174	0,342	0,635	0,702	0,697
Fe ²⁺		0,045	0,061	0,000	0,108	0,195	0,203	0,212	0,041	0,213	0,225	0,308	0,185	0,138	0,140
Cr		0,008	0,007	0,006	0,002	0,000	0,000	0,001	0,006	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Mn		0,001	0,002	0,002	0,020	0,033	0,033	0,026	0,001	0,032	0,028	0,058	0,034	0,028	0,029
Mg		0,888	0,848	0,884	0,573	0,545	0,531	0,588	0,851	0,560	0,544	0,293	0,092	0,037	0,041
Ca		0,934	0,927	0,928	0,901	0,889	0,863	0,889	0,950	0,885	0,891	0,683	0,229	0,112	0,096
Na		0,023	0,024	0,042	0,108	0,130	0,133	0,106	0,019	0,104	0,111	0,311	0,751	0,877	0,883
K		0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,009	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Zn		0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
Zr		0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,003	0,003	0,000	0,002	0,003	0,006	0,021	0,018	0,013
Mg# Mg/(Mg+Fe ²⁺)		0,952	0,933	1,000	0,842	0,736	0,724	0,735	0,954	0,724	0,707	0,488	0,332	0,212	0,227

Referências

- Bastin G.F. & Heijligers H.J.M. 1990. Progress in electron-probe micro-analysis. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **21**: 90-92.
- Droop G. T. R. 1997. A general equation for estimating Fe³⁺ in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, **51**: 431-437.
- Gualda G.A.R. & Vlach S.R.F. Inédito. Mincalc99. Software sem registro de patente.
- Morimoto N. 1988. Nomenclature of Pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, **39**(1): 55-76.
- Ricardi B.P. 2006. *Petrografia e mineralogia de enclaves máfico-ultramáficos em nefelina sienitos da Pedreira da Prefeitura, Maciço Alcalino Poços de Caldas (MG-SP)*. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 80p.
- Richard L.R. 1995. MinPet: Mineralogical and Petrological Data Processing System, Version 2.02. MinPet Geological Software, Quebec, Canadá.
- Ulbrich H.H.G.J. 1984. *A petrografia, a estrutura e o quimismo de nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP*. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Ulbrich H.H.G.J., Ulbrich, M.N.C., Kahn H., Vlach, S.R.F., Bagnoll E. 1979. Estrutura e petrologia dos nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP: nota preliminar. *Bol. Mineral.*, Recife, **6**: 31-40.
- Ulbrich H.H.G.J., Vlach S.R.F., Demaifee D., Ulbrich M.N.C. 2005. Structure and origin of the Poços de Caldas Alkaline Massif, SE Brazil. In.: Comin-Chiaramonti P. & Gomes C.B. (eds.) *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Edusp/Fapesp, pp.: 367-418.
- Ulbrich M.N.C. 1983. *Aspectos mineralógicos e petrológicos de nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 369p.

RISK COMMUNICATION – THE RIBEIRA VALLEY EXPERIENCE

Gabriela Marques Di Giulio – Environmental Studies Center

Newton Müller Pereira – Institute of Geosciences

Bernardino Ribeiro de Figueiredo – Institute of Geosciences

University of Campinas, Brazil

gabrieladigiulio@yahoo.com.br

Abstract:

The purpose of the present work is to discuss risk communication, taking into account a case study from Adrianópolis in the Ribeira Valley, that took place between 2005 and 2006. The goal of this work was to understand the impact of information regarding lead contamination on the daily routine of the local inhabitants as well as to analyze the consequences that resulted from the absence of a previously developed strategy for risk communication by the researchers involved in studies of the region, which had taken place in the recent past. More than just draw attention to the need for studies related to environmental passive issues, soil contamination or risks to which modern population are exposed, the Adrianópolis case study allows some reflections on the importance of risk communication in the studies that refer to public health and environment, the role of scientists in this process, and the role of the media in scientific communication and amplification of risk perception.

Key words: risk communication, lead contamination, Ribeira Valley

Introduction

The scientific community has been asked for greater commitment to society and to be conscious of its role in the evaluation as well as in the management of environmental risks concerned to public health. While most of the population from industrialized countries are ever more concerned about risks present in their daily routine, researchers from environmental and health areas have been reflecting about the importance and efficiency of involving studied communities in the research process and communicate as well as discuss with them the results obtained, mainly when results suggest a situation of risk. The recognition by the researchers that such an attitude is necessary to promote public participation in decision making process is as important as the divulgation of information.

Known as risk communication, this process includes strategies that ensure the divulgation of this information is done in a clear and explanatory manner, in such a way as to allow the local population to understand the communicated data, its implications, and promote an active participation in the solution or mitigation of these risk situations.

In order to propose discussion of the theme, this work brings the main results obtained in a case study research that took place between 2005 and 2006 and focused on the town of Adrianópolis, which is located in Paraná State in the Ribeira Valley. This valley is nationally known for its intense mining activity during the 20th century, focusing on the production of lead, zinc, and silver. The Ribeira Valley encompasses 32 towns from São Paulo and Paraná States (Southeast and South regions of Brazil) and has an estimated population of 400,000 inhabitants.

The town of Adrianópolis, located in the Upper Ribeira Valley, is known nationwide for mining activities that took place between 1945 and 1995, when the Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda plant was in operation. During this half century, mining activities were developed in an inappropriate manner, practically lacking control of environmental and human health impacts.

According to recent studies, such activities exposed two Adrianópolis communities to lead contaminated soil (Paoliello et al., 2002; Cunha et al., 2005; Figueiredo, 2005). In 2001, during studies regarding environmental contamination and human exposure to lead, the media had access to part of the research results and extensively covered the subject. The first story was broadcast on *Jornal Nacional*, from TV Globo (one of the most watched programs by Brazilian audiences). This piece, exhibited on February 28th 2001, served as a baseline for other communication vehicles, which published several articles and broadcast news about the case in March of 2001. Inadvertently, Adrianópolis came to be known, negatively, as “lead town”.

In order to understand how the communication process occurred during the studies developed in Adrianópolis, an study was carried out between 2005 and 2006 with the goal of understanding the impact of information on lead contamination on the daily routines of local inhabitants as well as to analyze the consequences of the absence of a previously designed strategy for risk communication by the researchers involved in the studies.

Methodology

In this work three methodologies were used in order to reach its goals: examination of specialized literature, document research, and empirical research based on interviews.

The literature revision involved a careful search of the main concepts involved in the Adrianópolis case. For the document research, analyses of news between February and March 2001 were carried out, a period in which the lead

contamination problem was extensively communicated through the media. This set included pieces from three national news sources (3 articles) and two from Paraná State (21 articles).

The empirical research included visits to Adrianópolis and collection of statements from important actors in the case. It was possible to establish a first draft of the possible social actors in the initial visits, who could be interviewed and provide the establishment of six social groups in which these respondents could be organized: environmental researchers, health researchers, authorities (local and state), inhabitants, ex-employees of Plumbum, and journalists. These categories were validated in the interviews since the statements related to information and perceptions obtained previously reinforced the initial idea of grouping the respondents according to their occupations, responsibilities, behavior during past studies and the impact felt as a result of media coverage.

The interviews with the local inhabitants, authorities, and Plumbum ex-employees showed, for example, how these people were informed about local lead contamination, what their perception of risk was, and the relationship with the researchers during and after the studies, how they analyze the media influence on communicating the issue, and the impacts of this communication.

The interviews with the journalists that covered the case in 2001 allowed these professionals to consider their impressions of the communication of the case and its impacts and point out possible journalistic failures and judgments. The statements were collected along with those of the two groups of researchers in order to understand what happened in Adrianópolis in 2001 and recognizing how these professionals perceived the importance of the work of the media and risk communication in amplifying risk perception and formulating public policies for prevention or mitigation of risk situations.

Results

As to the news regarding the Adrianópolis case published in 2001, the analysis pointed out that the first stories had a warning tone and focused on the seriousness of the situation, which after divulgation of more conclusive research, was shown to be less than valid. In those stories, expressions such as “contaminated inhabitants”, “extremely serious”, “warning state”, “leaded”, “lead-hunt”, and “Adrianópolis savages” were employed, showing the sensationalism in the divulgation of the subject.

The analysis also showed that the news tried to reinforce the political involvement that characterized the Adrianópolis case, such as the creation of a Parliamentary Inquiry Commission (CPI) in order to investigate the subject and analyze the charges related to the contamination by the Senate Social Subject Commission.

Twenty five days after divulgation of the first news about the Adrianópolis problem, and therefore almost one month after constant news, it could be seen that the media chose to minimize the subject, changed the focus to criticism of the way the research was conducted (which emphasizes the complex relation between the media and researchers that characterized this case) and showed to the public that there had been a pattern of warning in the stories that had been broadcast. Sentences such as “the revelations contained in preliminary studies from São Paulo universities fell into a black hole. They never got to the doctors from the State Health Directorate. Jealousy from the professional world and academic competition obstructed information exchange” and “it was all a scare” are examples that confirm such findings.

It was possible to verify through the analysis of the statements that were collected from the local community, which was divided into three groups, local inhabitants, Plumbum ex-employees, and authorities, that they perceived the lead contamination risk in different ways. Some inhabitants and authorities pointed out that part of the community believed to live with this daily risk could mean a chance of receiving some sort of court award.

The group formed by Plumbum ex-employees associated the risk exclusively to occupational activity, which came from the idea that the former workers of the mining company were expected to suffer from contamination problems, but the current inhabitants, years after the company had closed, would not have any problem simply because they lived nearby. Some inhabitants and local authorities associated the risk only with the presence of residue piles and rejected material that was left in the open. If removed, the contamination, according to these respondents, would cease to exist (ignoring the results from studies regarding contamination of soil and of edibles planted in gardens in the backyards of houses next to Plumbum).

With regards to the media approach and the impacts that resulted from this coverage, the inhabitants pointed out that there was in fact a sensationalistic twist and the news that was communicated contributed to the stigmatization of the town. According to them, the inhabitants themselves were stigmatized and had problems regarding their social acceptance. As part of the subject devaluation process, which produces social inequities and reinforce those that already exist, the stigma was noticed in the routine of these people and in addition to incurring harmful feelings, such as shame, it also resulted in economic losses (such as unemployment, devaluation of private properties and local land, rejection of local products sold in markets and free markets).

The authorities were divided: all pointed out that the news coverage in fact brought negative consequences to the town; but some pointed out that they noticed, at least initially, the hope that they would achieve improvements for the city as a result of the repercussions of the case in the media. Both research groups thought that the press acted improperly by releasing the story prematurely and proceeding with alarmist coverage of the problem.

The journalists recognized that the theme that was being communicated had human interest and presented dramatic situations – that is why the media coverage expanded so rapidly. Even though they defended the news, they pointed out that the coverage was somewhat exaggerated, sensationalist, fragmented, and shallow, and that the results were negative for the town. One of the journalists even defended his coverage of the subject but accused the media in general of having treated the case frivolously. In future coverage of similar themes the journalist group pointed out to a need of avoiding “supervalorization” of people in the news, mainly those that want to take advantage of situations, and be more attentive to scientific research, including more contact with the researchers.

As far as the relationship between the researchers and the local community, the statements obtained from the respondents showed that these professionals believed that this relation was good – “cordial and friendly” –, but one of the researchers in the environmental area recognized that meetings and seminars should be held for the population that is to be studied, even before starting research in the area, in order to explain what will be done and avoid creating false expectations. The authorities, however, were divided and some of them demonstrated discomfort with the idea that the town where they reside is a “study nursery” for the universities. The state authorities declared that the researchers failed to contact them before beginning the studies and also pointed out the difficulty in maintaining a close relationship between public services and the academic area.

Regarding risk communication and how this process should be dealt with in a future study, the group of researchers recognized the failures that resulted from lack of planning and pointed out that the information needed to be communicated carefully, within a pre-established communication plan (including communication with the press), and that trained people who know how to communicate risks should be included in the research group. One of the researchers from the environmental area even suggested that a federal agency should divulge the information, in order to avoid political problems and those related to misinterpretation of data.

Discussion

Regarding the role of the media in the scientific divulgation of information and research results, it can be seen that the Adrianópolis case showed that the press, in fact, places more importance on news that involves conflicts, human plights, drama, and strong images; and that the speed which has become an inherent characteristic of the journalistic process helps to promote fragmented and superficial coverage without revealing the real causes for the problems that were presented, thus proving what the literature says about the media and divulgation of risks related to health and environment (Ramos, 1995; Hannigan, 1995; Covello & Sandman, 2001; Lhulier & Miller, 2001).

In the case of these risks, as shown in the case study, the news appears and gains even more space if they have some sort of social drama, such as the possibility that children may have been contaminated. The stronger the media attention, the stronger the attention that the people give to the risk being communicated. The perception that people have about the risk will thus be greater – Adrianópolis came to be known as “lead town” and until today, the local inhabitants have problems related to this fact.

Diverging opinions from the groups of respondents regarding the risk from lead exposure are directly related to the factors that influence risk perception. As theoretical concepts about the theme point out (Duncam, 2004; Smith, 1992; Weyman & Kelly, 1992; Sturloni, 2006), perception is an intuitive judgment that people have over a certain risk and by accepting or not accepting the existence of such risk, the familiarity, the control, the way by which the press divulges it, beliefs, personal feelings, and the level of knowledge are factors that directly have an influence.

The case showed that the press, with the justification that they were providing services and functioning as a spokesman for the citizens, may not take the local economic impacts from the national divulgation of information into consideration (or take it into consideration very little). It may even add to beliefs and myths that involve terms such as contamination, lead, and intoxication; thus reinforcing the stigma created around the people and the area.

When the factor of risk communication was evaluated in this case, it was observed that the researchers lacked any careful planning about how to divulge the information obtained to the studied community and the media.

The researchers also need to acknowledge the need of listening to the community’s concerns, the problems that the community would like to have solved, and the studies that it believes to be important. If this relationship of trust and commitment is not established, the entire risk management process will be compromised, because the community will neither comprehend nor support it. As in the Adrianópolis case, the town may have the feeling that its problems and its lands only make up a “study nursery” for researchers. The media must also be acknowledged in order to avoid the repetition of consequences such as those registered in the Adrianópolis case.

Conclusion

From the results obtained with this study it is possible to verify that the lack of adequate planning regarding communication of information (to the press and to the studied community) and the involvement of local inhabitants in the studies performed can seriously compromise the relationship among researchers, the community, and the media, as well as cause damage to everyone involved. For this reason, there is an urgent need to regulate the procedures related to risk communication and also to guarantee, through legislation, that the public participate actively in the formulation and application of risk management measures.

The Adrianópolis experience showed that the researchers need to be conscious that during the evaluation and risk management process the individual and collective perception of risks must be taken into account. More than this, they must allow the citizens that are directly and indirectly involved in these situations to actively participate in the decision making processes. In order to accomplish this, risk communication strategies must be established that take the main difficulties that exist in the process into account, such as the high level of scientific illiteracy, the complexity and characteristics involved in scientific studies, the fact that the scientists and decision makers do not agree about how to characterize risks, and prioritize regulatory action and the way the press view the risks, commonly more interested in advertising conflicts and sensationalistic stories.

Among the main strategies is the promotion of public audiences during the studies performed, so that people can express their feelings and concerns and be conscious that they are participating in an open dialog and negotiation process. It is important that the term “planning” is part of the communication process – it is necessary to plan how and what will be divulged, choose the people that will act as spokesmen in this process, anticipate possible questions and answers for inhabitants and local communities as well as the media itself. In addition, as to the media issue, the release of information must be planned in such a way that the media professionals remain as partners, keeping in mind the time and space requirements that the media have to divulge the news.

As for the methods, it is essential to recognize that since there are different public factions involved, a variety of strategies must be established in order to reach the whole spectrum of social groups. Last but not least, a positive message should always be used (in order to avoid creating panic) which have been adapted to the target public, containing a description of the problem, the impact, alternatives, and the importance of taking caution. The objectives and messages must be simple, direct and realistic; the broadcast information should also be brought to the public with objectiveness, clarity, and efficiency.

With this study, it is possible to point out two recommendations regarding the communication process and community involvement. The first is that the studies aimed at evaluating and managing risk have participation of community representatives. These representatives can be chosen during a preparatory visit to the area which is the object of study, and help to establish a trusting relationship and dialog between researchers and the community. The second recommendation related to environmental studies and public health projects is that leaders should consult an expert in the area of risk communication. This professional may help in planning, and if possible, coordinating all actions related to risk communication and media coverage of the studies.

Acknowledgements

This study benefited from the financial support provided by FAPESP (Grant 2005/52239-0 and Grant 2002/00271-0).

References

- Covello, V. & Sandman, P.M. 2001. *Risk Communication: Evolution and Revolution*. In: A. Wolbarst (ed.) *Solutions to an Environment in Peril*, John Hopkins University Press, pp 164-178
- Cunha, F.G., Figueiredo, B.R., Paoliello, M.M.B., De Capitani, E.M., Sakuma, A.M. 2005. Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley, southeastern Brazil. *Terrae*, **2**:28-36.
- Duncam, B. 2005. *Percepción pública y comunicación eficaz del riesgo*. Disponível em <<http://www.jrc.es/home/report/spanish/articles/vol82/-welcome.htm>>, Acessado em 02 de agosto de 2005
- Figueiredo, B. R. 2005. *A Contaminação Ambiental e Humana por Chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR)*. Revista Eletrônica ComCiência SBPC/LABJOL
- Hannigan, J. 1995. *Sociologia Ambiental – a formação de uma perspectiva social*. Instituto Piaget, Lisboa, 272 pp
- Lhulier, L. & Miller, D. S. 2001. *Contextual Information and the Political Economy of Environmental Risk Communication*. In: Proceedings of the 6th Biennial Conference on Communication and Environment. University of Cincinnati, Ohio, July 27-30
- Paoliello, M.M.B.; Capitani, E.M.; Cunha, F.G.; Matsuo, T.; Carvalho, M.F.; Sakuma, A.; Figueiredo, B.R. 2002. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil, *Environmental Research, Section A* 88, pp 120-128
- Ramos, L.F.A. 1995. *Meio ambiente e meios de comunicação*. Annablume/Fapesp, São Paulo, 159 pp
- Slovic, P. 1997. *Perception of Risk*. Science, New Series, **236**:280-285
- Smith, K. 1992. *Environmental Hazards – assessing risk and reducing disaster*. Routledge, London, 324 pp
- Sturloni, G. 2006. *Le mele de Chernobyl sono buone: mezo secolo di rischio tecnologico*. Editore Sironi, Milano – Italy, 269 pp
- Weyman, A.K. & Kelly, C.J. 1999. *Risk Perception and Risk Communication – A Review Literature*. Health and Safety Executive, 76 pp

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL DA BAÍA DE TODOS SANTOS (BAHIA-BRASIL) PARA PESQUISA DE VALORES DE REFERÊNCIA

Otero, O. M. F.¹; Barbosa, R. M.²; Queiroz, A. F. S.²; Castro, A. M.³; Macêdo, B. L. F.³; Celino, J. J.²

¹ NEA/UFBA, FTC-SSA; ² NEA/UFBA (ronaldo@ufba.br); ³ Bolsista IC- FAPESB, FTC-SSA

ABSTRACT

The determination of reference values for heavy metals in mangrove sediments is essential to allow an effective assessment of the environmental impacts induced by inorganic pollution in estuary areas. Mangrove sediment samples were collected from 10 sites in Maragogipe, Iguape, and Jaguaripe (Todos os Santos Bay - Bahia) in the depths of 0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, and 40-60 cm. Measurements of pH, Eh, salinity, dissolved oxygen, conductivity, and water temperature were carried out *in situ*. Chemical analysis were performed for organic carbon and the metals: Fe, Pb, Cd, Co, Cu, Mn, Zn, Ni, and Cr. Dry samples were partially digested in acid medium using a microwave oven, and analysed through Atomic Absorption Spectrometry. The results were compared within and among the sites and with those obtained by CETESB (2001). Although not significant, the analysis showed a distinct behaviour for nitrogen, organic matter, organic carbon, and Fe. Their high levels were followed by the metals, particularly in Iguape where the levels of Pb, which reached 74.31 mgKg⁻¹, are relatively expressive, considering the values of reference used for comparing. These elements are the most sensitive in different depths towards anthropic actions.

Keywords: heavy metals, standard reference values, mangrove.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos de manguezal podem ser utilizados como um sensível indicador, temporal e espacial, para o monitoramento de contaminantes no ambiente estuarino (Rowlatt & Lovel, 1994; Balls et al., 1997; Jesus et al., 2004). A Baía de Todos os Santos constitui um ambiente estuarino-lagunar bastante úmido, apresentando, em suas ilhas, remanescentes da Mata Atlântica e ecossistemas associados com manguezais, restingas e áreas úmidas. Nesta Baía foram escolhidas a regiões de Iguape, Jaguaripe e Maragogipe (Fig. 1), para o levantamento preliminar, visando o estabelecimento de valores de referência de qualidade de metais pesados, em sedimentos de manguezal.

Os elementos traços, especialmente àqueles chamados de metais pesados, são poluentes perigosos dentro do ambiente natural devido a sua toxicidade, persistência e problemas de bioacumulação. A presença desses elementos pode ser de fonte natural e/ou antrópica (Rivail da Silva et al., 1996; Fang & Hong, 1999; Tam & Wong, 2000). A determinação dos valores de referência de qualidade, para metais pesados, nos sedimentos de manguezal, é de extrema importância para permitir uma avaliação mais criteriosa do nível dos impactos ambientais por poluição inorgânica. Desta forma, uma lista de valores de referência de qualidade para metais pesados e um banco de dados está sendo elaborado, objetivando identificar valores anômalos e/ou poluentes em regiões de estuários afetadas por atividades antrópicas, principalmente àquelas originadas do petróleo.

MATERIAIS E METODOS

A amostragem foi realizada em 10 estações (Fig. 1), selecionadas por suas características e registradas com GPS, na Baía de Todos os Santos, nas regiões de Jaguaripe, Maragogipe e Iguape, coletando-se 5 amostras por estações, em diferentes profundidades (0-5 cm; 5-10 cm; 10-20 cm; 20-40 cm e 40-60 cm), totalizando 50 amostras. Elas foram acondicionadas em sacos plásticos e colocadas dentro de isopor com gelo. Nas estações foram medidos: pH, Eh, Salinidade, Oxigênio Dissolvido, Condutividade e Temperatura da Água. No laboratório foram utilizadas as técnicas mais difundidas cientificamente para trabalhos com valores de referência, ou seja: pré-tratamento para análise granulométrica; digestão parcial das amostras (secas) em meio ácido, utilizando-se a técnica de extração parcial com ácido nítrico (HNO₃ 1:1) em forno microondas, segundo a metodologia D 5258-92 do *Standard Pratic for Acid - Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating* (ASTM, 1992), quantificando-os por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (EAA-Chama), marca VARIAN, modelo AA 220FS e corretor de fundo com lâmpada de deutério; Matéria Orgânica Total, pelo Método Walkey-Black; e Nitrogênio Total pelo Método Kjeldahl.

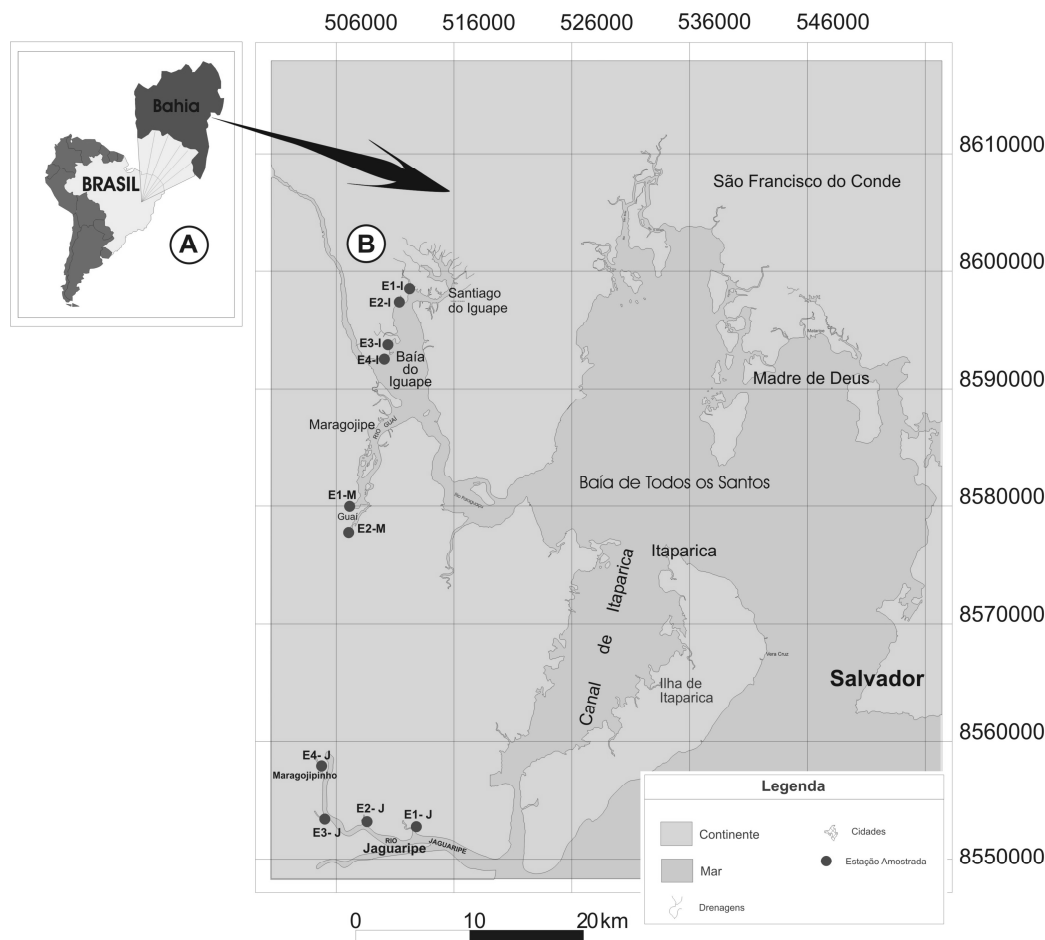


Figura 1 - A: Mapa de localização e B: Mapa de amostragem (I=Iguape; M=Magagogipe; J=Jaguaripe)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para metais e àqueles obtidos *in situ* dos parâmetros físico-químicos, nas 10 estações, são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Todas as medidas foram realizadas, na maioria dos pontos, durante a maré baixa. Os maiores valores para a salinidade foram encontrados ponto E1-J, na região de Jaguaripe, sob maior influência da penetração das águas marinhas, e da estação E1-M, na região de Maragogipe, em Rio sob influencia do fluxo de maré e refluxo da Baía do Íguape. O pH pouco variou (6,23 a 7,06), seus maiores valores estão nas estações da região de Maragogipe, devido a uma maior penetração da cunha salina. Por outro lado, o valor mais baixo foi encontrado na estação E1-I, em afluente da Baía do Iguape, onde o rio corre mais rapido. Os valores para oxigênio dissolvidos (O.D.) são mais altos onde ocorrem uma maior circulação e o Eh tem um comportamento com tendências inversas àquelas observadas para o pH, sob leve influência da salinidade.

Tabela 1 – Concentrações mínimas e máximas de metais analisados para as estações de Jaguaripe, Maragojipe e Iguape e tabela da CETESB, 2001.

METAIS	JAGUARIFE	MARAGOJIPE	IGUAPE	CETESB 2001
Pb Mínima	10,63	< LDM (10,053)	10,55	< 5,0
mg.Kg⁻¹ Máxima	17,16	< LDM (10,053)	74,31	23,5
Cd Mínima	< LDM(0,898)	< LDM(0,898)	< LDM(0,898)	<0,50
mg.Kg-1 Máxima	< LDM(0,898)	< LDM(0,898)	< LDM(0,898)	<0,50
Co Mínima	2,32	< LDM(2,200)	2,37	<7,5
mg.Kg-1 Máxima	2,52	< LDM(2,200)	10,55	65
Cu Mínima	15,68	18,77	4,89	3
mg.Kg-1 Máxima	31,27	42,62	23,1	393
Mn Mínima	108,77	63,16	42	5
mg.Kg-1 Máxima	1209,83	276	316	2.330
Zn Mínima	52,07	8,94	2,96	1,5
mg.Kg-1 Máxima	81,19	35,42	22,49	200
Ni Mínima	2,49	1,98	4,54	1,55
mg.Kg-1 Máxima	11,14	7,06	17,36	73,5
Cr Mínima	16,19	6,09	10,18	2,2
mg.Kg-1 Máxima	44,26	27,5	116,45	172,5
Fe Mínima	25533	14862	3267	500
mg.Kg-1 Máxima	40117	34650	83079	198.500

Tabela 2 - Concentrações de Nitrogênio, Carbono Orgânico (C.O.) e Matéria Orgânica (M.O.) para a região de Jaguaripe, Maragojipe e Iguape.

		JAGUARIFE	MARAGOJIPE	IGUAPE
Nitrogênio (%)	Mínima	0,29	0,21	1,03
	Máxima	0,45	0,33	3,82
Matéria Orgânica (%)	Mínima	4,26	3,31	2,72
	Máxima	7,18	4,58	7,57
Carbono Orgânico (%)	Mínima	2,47	1,92	1,67
	Máxima	4,16	2,65	4,39

As concentrações obtidas para os metais apresentaram, em geral, as seguintes variações: **Pb** (10,55 a 74,31 $mg\ kg^{-1}$); **Mn** (42,00 a 1209,86 $mg\ kg^{-1}$); **Zn** (2,96 a 81,19 $mg\ kg^{-1}$); **Cr** (6,09 e 116,45 $mg\ kg^{-1}$); **Cu** (4,89 e 42,62 $mg\ kg^{-1}$); **Co** (2,32 e 10,55 $mg\ kg^{-1}$); **Ni** (1,98 e 17,36 $mg\ kg^{-1}$); **Fe** (3267 a 83079 $mg\ kg^{-1}$); o **Cd** apresentou concentrações abaixo do limite de detecção do método (LDM). As concentrações de **N** variaram de 0,21 a 3,82 %, as de **C.O.** de 1,67 a 4,39 % e as de **M.O.** de 2,72 a 7,57 %.

Os valores mais elevados para os metais acompanham, quase sempre, àqueles do ferro, em diferentes profundidades, mostrando que esse elemento é um dos mais importantes concentradores de metais através da sorção, fato já constatado por diversos autores (Ramanathan et al., 1999; Batista Neto et al., 2005; Sindern et al., 2007). Outrossim, os teores mais elevados para metais, em níveis de 0-10cm de profundidade, quando acompanhados da elevação dos teores para N, matéria orgânica e carbono orgânico, são característicos de ações antrópicas, provocadas, principalmente, pela presença de concentrações urbanas.

CONCLUSÕES

As concentrações para os elementos analisados no sistema estuarino, em sedimentos de manguezal da Baía de Todos os Santos, refletiram as contribuições tanto de origem natural quanto antrópica. Esta, originada, possivelmente, pelo descarte de efluentes domésticos e industriais. As maiores concentrações foram observadas na região da Baía do Iguaape, onde a circulação e dispersão dos elementos, principalmente àqueles gerados pelo lançamento de esgotos, são mais restritivas, devido a sua forma e posicionamento dentro da Baía de Todos os Santos. O estudo realizado demonstrou que algumas estações estão sob influência antrópica, enquanto que outros pontos, sob menor influências, podem ser selecionados e utilizados como valores de referência, principalmente para áreas impactadas por atividades petrolíferas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESB pelas bolsas recebidas e ao apoio logístico e financeiro dado pelo projeto da Rede RECUPETRO-FINEP-CTPETRO-CNPq-PETROBRAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Balls, P. W., Hull, S., Miller, B.S., Pirie, J. M., Proctor, W. 1997. Trace Metal in Scottish estuarine and coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 34: 42-50.
- Batista Neto, J.A., Smith, B. J., McAllister, J. J., Silva, M. A. 2005. Fontes e transporte de metais pesados para a enseada de Juruba (Baía de Guanabara) SE-Brasil. *Rev. Tamoio*. 2: 6-16.
- CETESB 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. 245p.
- Fang, T. H. & Hong, E. 1999. Mechanisms influencing the special distribution of trace metals in surficial sediments off the south-western Taiwan. *Mar.Pollut. Bull.* 38(11): 1026-1037.

- Jesus, H. C., Costa, E. A., Mendonça, A. S. F., Zandonade, E. 2004. Distribuição de Metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Quim. Nova*, 27 (3): 378-386.
- Ramanathan, A.L., Subramanian, V., Rames, R., Chidambaram, S., James, A. 1999. Environmental geochemistry of the Pichavaram mangrove ecosystem (tropical), southeast coast of Índia. *Environ. Geol.*, 37(3): 223-233.
- Rivail da Silva, M., Lamotte, M., Donard, O. F. X., Soriano-Sierra, E.J., Robert, M. 1996. Metal Contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and southern Bay in Florianopolis Island. *Environ. Technol.* 17: 1035-1046.
- Rowlatt, S. M. & Lovel, D. R. 1994. Lead, zinc and chromium in sediments around England and Wales. *Mar. Pollut. Bull* 28(5): 324-329.
- Sindern, S., Lima, R. F. S., Schwarzbauer, J., Petta, R. A. 2007 Anthropogenic heavy metals signatures for the fast growing urban area of Natal (NE-Brazil). *Environ. Geol.* 52: 731-737.
- Tam, N. F. Y. & Wong, Y. S. 2000. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environ. Pollut.* 110: 195-205.

Avaliação Temporal e Espacial Restrita das Águas Superficiais da Microbacia do Arroio das Marrecas

Débora Barberis Dillon¹, Márjore Antunes², Andréia Neves Fernandes³, Marcelo Giovanela^{2*}

¹Departamento de Engenharia Química da UCS, 95070-560 Caxias do Sul/RS – deboradillon@yahoo.com.br;

²Departamento de Física e Química da UCS, 95070-560 Caxias do Sul/RS – mantunes@ucs.br;

^{2*}Departamento de Física e Química da UCS, 95070-560 Caxias do Sul/RS – mgiovan1@ucs.br;

³Departamento de Química da UFSC, 88040-900 Florianópolis/SC – andréia@qmc.ufsc.br

Abstract: The aim of this work was to evaluate the water quality of the Marrecas Stream microbasin using the water quality index (WQI). For four superficial water samples, parameters like as pH, temperature, turbidity, total solids, dissolved oxygen, 5-day biochemical oxygen demand, total nitrogen and phosphorus, and fecal coliform bacteria were analyzed. According to preliminary results, 75% of analyzed samples had a WQI in the medium category while the remaining 25% were in good category. These results were expected since the stream is located in a site far from negative antropic interferences.

Palavras-chave: microbacia, avaliação temporal e espacial restrita, índice de qualidade de águas.

1. Introdução

O objetivo de um Índice de Qualidade de Águas (IQA) é comunicar a qualidade de um determinado corpo hídrico aos atores institucionais de uma bacia hidrográfica, sejam eles a população, as prefeituras, os órgãos de controle ambiental, os comitês das bacias hidrográficas, as organizações não-governamentais, entre outros. Desse modo, o IQA colabora na construção de um sistema de suporte à tomada de decisão em uma bacia hidrográfica (Libânio, 2005).

Uma dificuldade na elaboração de um IQA é sintetizar em um único número (que pode estar relacionado a um estado da qualidade: ótima, boa, regular, ruim e péssima, por exemplo.) uma realidade complexa, onde inúmeras variáveis ambientais têm influência. Soma-se a isso, o fato que a qualidade da água é uma função direta de seu uso proposto. Portanto, uma definição clara dos objetivos que se desejam alcançar com este índice de qualidade se faz necessária, pois entre os usos da água estão a irrigação, a recreação, o industrial, o abastecimento público, a manutenção da vida aquática, etc (do Carmo *et al.*, 2005).

Um IQA pode ser projetado para uma situação específica, inserido no contexto de uma bacia hidrográfica, trazendo consigo a diversidade urbano-industrial presente, a prática de uso e ocupação do solo e o padrão de desenvolvimento tecnológico. A elaboração desse índice pode ser simplificada ao levar em consideração somente as variáveis ambientais críticas que afetam determinado corpo hídrico em um determinado momento. Essa redução do número de variáveis ambientais, graças à escolha daquelas que realmente afetam a qualidade, facilita a elaboração de um índice de qualidade, tornando também sua aplicação mais econômica e desse modo aumentando sua possibilidade de uso em diversas bacias hidrográficas do país (Ministério da Saúde, Portaria nº. 518, 2004).

O IQA foi desenvolvido pela National Sanitation Foundation (<http://www.nsf.org>) que selecionou parâmetros relevantes para avaliar a qualidade das águas e atribuiu, para cada um deles, um peso relativo. Em trabalhos de caracterização de qualidade de água, são analisados diversos parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Dessas análises, foram selecionados nove parâmetros para a determinação do IQA: temperatura, pH, turbidez, sólidos totais (STS), oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), nitrogênio e fósforo totais, e coliformes fecais. O valor do IQA é obtido através do somatório da **Equação 1**:

$$IQA = \sum_{i=1}^n q_i.w_i \quad (\text{Eq. 1})$$

onde

n = número de parâmetros.

q_i = qualidade do i-ésimo parâmetro, obtida a partir de sua concentração ou medida.

w_i = peso correspondente ao i-ésimo parâmetro.

O IQA, além de permitir comparar a qualidade de distintos corpos d'água, permite inferir o impacto de ações que visem à interpretação dos ecossistemas aquáticos. A partir do cálculo do IQA (**Eq. 1**), definem-se os níveis de qualidade do corpo d'água relacionando o intervalo de variação a uma cor de referência, conforme mostra a **Tabela 1**.

Nível de qualidade	Faixa	Cor de referência
Excelente	$IQA > 90$	
Bom	$70 < IQA \leq 90$	
Médio	$50 < IQA \leq 70$	
Ruim	$25 < IQA \leq 50$	
Muito ruim	$0 < IQA \leq 25$	

Este trabalho teve como objetivo realizar uma análise preliminar da qualidade das águas da Microbacia do Arroio das Marrecas, utilizando-se o IQA. Para esse monitoramento foram fixados inicialmente quatro pontos de amostragem. Os parâmetros analisados foram pH, temperatura, turbidez, STS, OD, DBO₅, nitrogênio e fósforo totais, e coliformes fecais.

2.1. Área de Estudo

2.2. Coleta das Amostras

As amostras superficiais de água foram coletadas em quatro pontos de amostragem pré-definidos, ao longo da microbacia do Arroio das Marrecas (**Fig. 2**). As técnicas de amostragem e conservação das amostras seguiram as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (<http://www.standardmethods.org>).



Figura 2. Pontos de amostragem na microbacia do Arroio das Marrecas. Coordenadas geográficas: (i) **ponto 1:** 22J 503754 / UTM 6785541; (ii) **ponto 2:** 22J 503883 / UTM 6785435; (iii) **ponto 3:** 22J 503994 / UTM 6785459; (iv) **ponto 4:** 22J 504058 / UTM 6785460.

2.3. Análises Físicas, Químicas e Microbiológicas

As metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos das amostras de água seguiram as normas estabelecidas pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (<http://www.standardmethods.org>), pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler (FEPAM/RS) e pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (<http://agricultura.gov.br>). Foram analisadas, respectivamente, as variáveis pH (método eletrométrico *in situ*), temperatura (termometria *in situ*), turbidez (método nefelométrico), sólidos totais (gravimetria), oxigênio dissolvido (método da membrana *in situ*), demanda bioquímica de oxigênio (método da diluição e incubação por cinco dias a 20°C), nitrogênio total (destilação prévia com nesslerização), fósforo total (método do ácido ascórbico), e coliformes fecais (método do número mais provável).

As análises físico-químicas e microbiológicas foram realizadas, respectivamente, no Laboratório de Saneamento (LASAN) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia e no Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos (LAPA) do Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul.

3. Resultados e Discussão

A **Tabela 2** mostra os resultados obtidos para os parâmetros analisados nesse trabalho. Destes parâmetros, apenas as concentrações relativas à DBO₅ (para todas as amostras) e coliformes fecais (apenas para a amostra n°. 1) estão acima do limite permitido pela Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para águas doces da CLASSE II, que prevê um valor limite de 5 mgO₂/L para DBO₅ e de 1000 coliformes fecais por 100 mL, respectivamente (CONAMA, Resolução n°. 357, 2005). As altas concentrações associadas a essas duas variáveis parecem ter correlação direta com o lançamento de esgotos domésticos *in natura* no arroio pelas comunidades ribeirinhas.

Tabela 2. Parâmetros físicos, químicos e microbiológicos das amostras de água coletadas na Microbacia do Arroio das Marrecas.

Amostra	pH	T (°C)	Turbidez (UNT)	STS (mg/L)	OD (mgO ₂ /L)	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	N _{total} (mg/L)	P _{total} (mg/L)	Coliformes fecais (NMP/100mL)
1	6,57	9	6,51	10	9,7	<u>7</u>	2,34	0,02	<u>1100</u>
2	7,37	9	6,02	33	9,8	<u>6</u>	0,92	0,01	75
3	7,47	11	5,70	21	10,5	<u>8</u>	2,10	0,07	43
4	7,21	12	8,15	32	10,4	<u>17</u>	3,37	0,02	23

¹ Em vermelho e sublinhados estão assinalados os valores que ultrapassaram o limite da Resolução CONAMA 357/2005.

Na **Tabela 3** são apresentados os valores de IQA obtidos para as amostras analisadas nesse trabalho. De acordo com essa tabela, as amostras de água apresentaram níveis de qualidade entre “médio” e “bom”. Os valores de IQA associados às amostras nº. 1 e nº. 4 alcançaram as menores classificações (57 e 60, respectivamente), devido aos altos valores de DBO₅ e coliformes fecais registrados para esses dois pontos de amostragem.

Tabela 3. Classificação da qualidade das amostras de água coletadas na Microbacia do Arroio das Marrecas em função dos valores de IQA.

Amostra	IQA	Nível de qualidade
1	57	Médio
2	71	Bom
3	69	Médio
4	60	Médio

4. Conclusões

O IQA das amostras coletadas na microbacia do Arroio das Marrecas não mostrou diferenças significativas entre os diferentes pontos de amostragem monitorados. Os valores obtidos conferiram às amostras analisadas níveis de qualidade entre “médio” e “bom”. As variações observadas para o IQA desse trabalho são atribuídas, em parte, aos altos teores associados à variável DBO₅ e coliformes fecais, em relação ao padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, o que pode estar relacionado à presença de matéria orgânica natural e/ou à proveniente do lançamento de efluentes domésticos *in natura* no trecho analisado.

Merece ser destacado que uma avaliação rigorosa da qualidade de corpos hídricos não pode ficar restrita apenas aos resultados de IQA, uma vez que esse índice leva em consideração apenas os parâmetros que podem afetar as propriedades organolépticas, o equilíbrio ecológico e os riscos sanitários mais imediatos. Outras substâncias, tais como hidrocarbonetos e metais pesados precisam ser igualmente considerados, as quais podem ocorrer em concentrações potencialmente danosas à saúde e bem estar dos seres vivos, mesmo em águas que dêem IQA na faixa de ótimo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), *Resolução nº. 357 de 15 de março de 2005*. Brasília – DF, 2005.
- Do Carmo, M. S., Boaventura, G. R., Oliveira, E. C. 2005. Geoquímica das águas da bacia hidrográfica do rio Descoberto, Brasília/DF – Brasil. *Quím. Nova*, **28**: 565-574.
- <http://www.agricultura.gov.br>, acessada em 8 de maio de 2007.
- <http://www.nsf.org>, acessada em 10 de maio de 2007.
- <http://www.standardmethods.org>, acessada em 14 de maio de 2007.
- Libânio, M. (Ed.) 2005. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. Editora Átomo, Campinas, 444 pp.
- Ministério da Saúde; *Portaria nº. 518 de 25 de março de 2004*. Brasília – DF, 2004.

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E ANÁLISES DO pH DAS ÁGUAS DE CHUVA DA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE, RS/BRASIL

F. Gervasoni¹, R. V. Conceição¹, D. Migliavacca², Teixeira, E. C.³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500 - Prédio: 43129, Caixa Postal: 15.001, Bairro Agronomia, CEP: 91501970 - Instituto de Geociências, Porto Alegre - RS, Brasil.

fernandagervasoni@yahoo.com.br - rommulo.conceicao@ufrgs.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, CEP: 91501970 – Programa de Pós-Graduação em Ecologia – Aluna de doutorado.

³Fundação Estadual de Proteção Ambiental - Rua Carlos Chagas, 55 - 5º andar - Centro
Porto Alegre - RS - Brasil CEP: 90030-020

ABSTRACT:

In this study we characterized the mineralogical and the chemical composition of the atmospheric particulate matter (MPA) present in the rain water collected in three monitoring points in the Porto Alegre Metropolitan Region (RMPA). Together with this, pH was also measured. The pH varies from 5.74 to 7.30, and the minerals present in the MPA can be silicates, as quartz, plagioclase, K-feldspar and some clay minerals; and oxides, as hematite and ilmenite. Rarely, sulfates, carbonates and phosphates also occur. We concluded that the sources of the MPA are essentially from natural sources, as weathering products remobilized by the wind.

Key words: atmospheric particulate matter, rain water

INTRODUÇÃO:

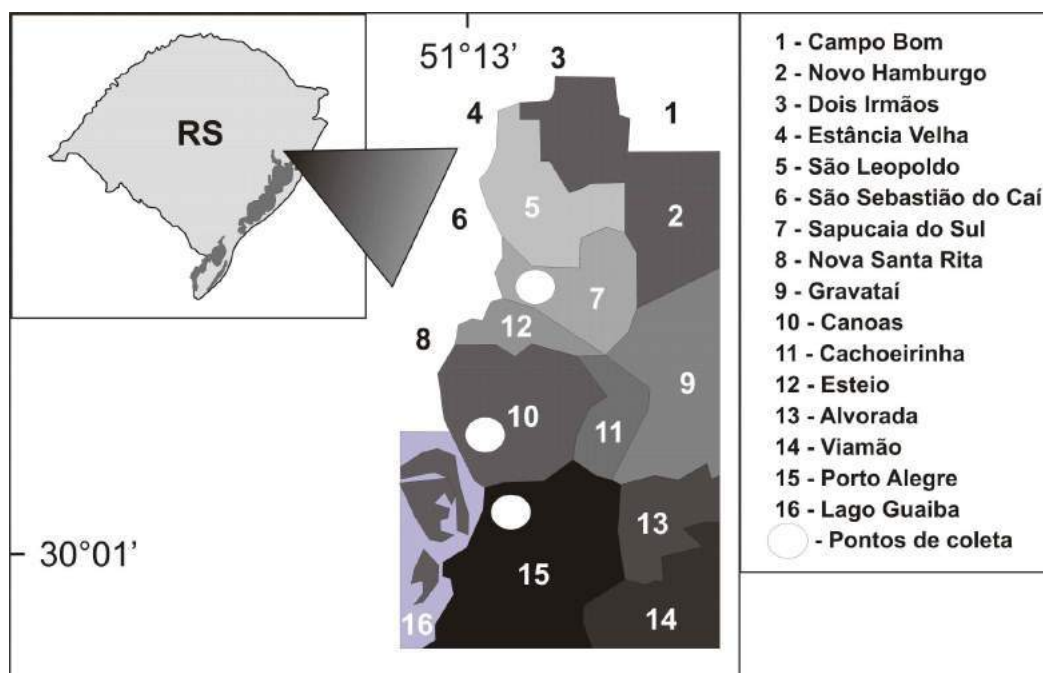
A crescente preocupação do homem com o meio ambiente está diretamente vinculada com o aumento da atividade industrial e com a evolução tecnológica. A introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia ao meio ambiente, resulta em efeitos destrutivos aos recursos vivos, danos à saúde humana e degradação da qualidade ambiental. Os poluentes podem ser substâncias existentes na natureza, mas que lançadas no meio ambiente em concentrações elevadas passam a se constituir em contaminantes, sendo exemplos os nutrientes e metais pesados. Há ainda os poluentes artificiais, que são as substâncias produzidas sinteticamente, tais como os pesticidas e o lixo (Barroso, 1995 e Libes, 1992). Nos grandes centros urbanos, normalmente em regiões metropolitanas, a poluição é mais abundante, devido a grande concentração de indústrias e ao grande fluxo populacional. Com isso, tornou-se importante o estudo dos poluentes antropogênicos.

As principais formas de poluição global produzidas pelo homem são as geradas a partir da química industrial, meios de transportes, atividade agrícola e na extração, transporte ou utilização de energia. Na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), encontra-se uma grande concentração de indústrias (siderúrgicas, termelétricas, refinarias de hidrocarbonetos, produção de cimento, celulose e curtumes) inseridas em meio a um grande aglomerado populacional, pois cerca de 37% da população do estado do Rio Grande do Sul reside nessa região. Conseqüentemente, a quantidade de poluentes emitida para a atmosfera é maior do que o limite tolerável para que não haja efeitos sobre a população. Isso se deve a grande circulação de veículos automotores e a atividade industrial próxima às bacias hidrográficas que estão localizadas na área de estudo. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a atmosfera da RMPA e detectar a ação de supostos poluentes, através da análise do material particulado atmosférico (MPA) presente nas águas de chuva coletadas em três pontos estratégicos da RMPA, e analisar o pH das mesmas.

ÁREA DE ESTUDO:

A Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) (Fig.1), está situada no centro-leste do estado do Rio Grande do Sul, estando limitada pela Planície Costeira à leste, pela Depressão Periférica a oeste (onde há a ocorrência de minas de carvão), pelo derrame vulcânico bimodal da Formação Serra Geral ao norte e ao sul é banhada pela Lagoa dos Patos. Foram selecionados três pontos estratégicos, que estão inseridos em locais com possível influência antropogênica, para a coleta das amostras na RMPA. Em Porto Alegre (29° 58'39,36''S - 51° 06'48,74''W) o coletor foi instalado ao lado da Avenida Assis Brasil, que é uma das principais vias de acesso da cidade e diariamente apresenta grande circulação de veículos automotores. Na cidade de Canoas (29° 55'18,91''S - 51° 10'41,62''W) o coletor está localizado no centro da cidade, que é cortado pela RS-116 e ainda há uma refinaria de petróleo em atividade. Sapucaia do Sul (29° 49'14,01''S - 51° 10'15,24''W) tem uma indústria de cimentos em atividade e o coletor encontra-se muito próximo a RS-116. A geologia da RMPA não é muito variada, com ocorrência de granitos alcalinos e rochas metamórficas (gnaisses), compostos essencialmente por quartzo, k-feldspato, plagioclásio e micas na cidade de Porto Alegre. Em Canoas e Sapucaia do Sul encontram-se rochas sedimentares de antigos leques aluviais, da era Cenozóica, como arenitos conglomeráticos, diamictitos e lamitos. Os arenitos são quartzosos e as demais rochas apresentam argilominerais (ilita e caolinita) na sua composição.

Figura 1. Mapa da região Metropolitana de Porto Alegre com os pontos de coleta indicados.



METODOLOGIA:

As amostras foram coletadas em intervalos de 12 dias nos três pontos da RMPA no período de Julho/2005 a Março/2006, com um amostrador de precipitação úmida (fig.2) instalado a uma altura de 1,5 m do nível do solo. Os frascos de coleta e de armazenagem são de polipropileno e foram lavados, previamente com uma solução de Extran Neutro (Merck), e posteriormente com água milli-Q (Tipo I), com vários enxágues e estocados com a mesma, por, no mínimo, 24 horas. Logo após a coleta, as amostras foram encaminhadas imediatamente ao laboratório da FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental), onde eram realizadas as medidas de pH e depois se filtrava duas alíquotas de aproximadamente 100mL, em membrana éster celulose, com 0,22 µm de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore), com o intuito de “reter” o material particulado atmosférico. A determinação do MPA foi feita pelo auxílio da Difratomia de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

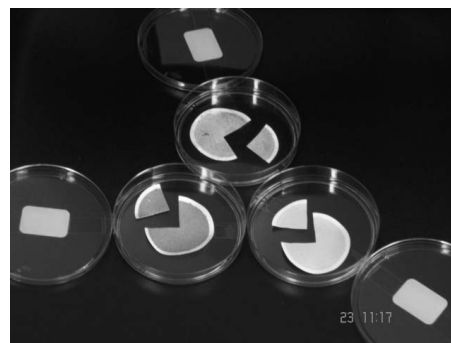
A Difratomia de raios-X (DRX) foi realizada no Laboratório de Difratomia de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com o objetivo de identificar os minerais presentes no MPA. A análise difratométrica foi realizada diretamente sobre a membrana. Dessa forma, foi realizada a análise de difração da membrana, cujo resultado foi utilizado como um branco para a comparação. A identificação mineralógica apresentou algumas dificuldades ao ser realizada devido a grande quantidade de fases minerais presentes no MPA, que dificulta a interpretação de cada uma delas no difratograma; também devido à pequena percentagem de cada uma das fases (a difratometria, em princípio, identifica fases minerais maiores do que 5% da amostra). Essas análises foram realizadas a partir de, aproximadamente, ¼ de membrana (fig.3), que foi colocada sobre uma porta-amostra de vidro plano. O equipamento utilizado é um difratômetro SIEMENS - D5000 com goniômetro $\theta-\theta$. A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 2θ 2° a 60°, passo de 2θ 0,05° com tempo de exposição por passo de 5s. Em algumas amostras foram utilizados intervalos e velocidades diferentes para se tentar obter uma melhor difratometria, o que não ocorreu.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada para a obtenção de dados através de imagens. Um feixe de elétrons realiza uma varredura sobre a amostra estudada, enviando um sinal para o detector situado em um vídeo. Com a imagem em *backscattering* os contrastes morfológicos e composicionais gerados referem-se ao número atômico principal de cada elemento. Neste trabalho, foram realizadas cinco sessões utilizando o sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive System* – EDS), que fornece a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras. Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL – JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME-UFRGS), onde duas amostras foram previamente metalizadas com carbono, e três amostras previamente metalizadas com ouro. As amostras são colocadas em uma pré-câmara de vácuo, a voltagem de aceleração do aparelho varia de 0,3 a 30 kV, com uma resolução para imagem de ponto igual a 3,5 nm, faixa de magnificação variando de 18 X a 300.000 X e estágio goniométrico motorizado de cinco eixos. Os resultados das análises químicas são obtidos de forma gráfica, indicando os principais elementos químicos presentes nos minerais analisados.

Figura 2. Amostrador de Precipitação Úmida.



Figura 3. Membrana com Material Particulado Atmosférico.



RESULTADOS E DISCUSSÕES:

A água de chuva nos três pontos de monitoramento apresentou um valor de pH na faixa de 5.74 a 7.30, com valor média de 6.20. Sapucaia do Sul apresentou um pH de 5.74, no dia 27 de julho de 2005, um dos mais baixos valores obtidos, não sendo registrado nenhum pH ácido. O gráfico1 apresenta a variação do pH nos determinados pontos de coleta entre julho de 2005 e março de 2006. Nota-se que os pH's das amostras dos três pontos de coleta apresentam uma grande variação entre o mês de dezembro de 2005 a fevereiro de 2006, justo no verão, onde se tem altas temperaturas e baixa precipitação na RMPA. Sabe-se que quanto menos precipitação, maior a poluição atmosférica, pois a água das chuvas leva consigo muito MPA deixando a atmosfera mais “limpa”. Com a diminuição da precipitação no verão, o MPA fica presente na atmosfera em maior quantidade, podendo estar causando esta grande variação neste período. O gráfico da cidade de Sapucaia do Sul apresenta um constante aumento do valor de pH, não estando vinculado com a mineralogia encontrada, e sim aos íons, como sulfatos e cloretos, que ainda estão sendo analisados.

Com a Difractometria de raios-X (Fig.4), os resultados de monitoramento nos três pontos amostrados indicam pouca variabilidade de minerais. Como mostra a tabela1, entre o mês de julho de 2005 a março de 2006, os minerais presentes no MPA de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul, são, na maioria, quartzo, k-feldspato e plagioclásio. Argilominerais, como caolinita, esmectita e ilita, e micas como muscovita, também aparecem com frequência. As possíveis fontes destes minerais podem estar vinculadas com fontes naturais, como o solo remobilizado pelo vento.

Observa-se que em Porto Alegre, em dezembro de 2005 e fevereiro e março de 2006 há a ocorrência de enxofre no material particulado, provavelmente na forma de sulfato e sulfeto (Pirita-FeS_2). A pirita pode estar associada com as minas de carvão e termelétricas que se encontram a oeste da RMPA, tendo chegado até Porto Alegre através do vento, ou mesmo com as rochas sedimentares de Canoas e Sapucaia, que apresentam pirita em sua composição. Os sulfatos e sulfetos encontrados, podem também estar relacionados à refinaria de petróleo, presente em Canoas, mas não podemos dar total certeza, pois não se pôde coletar direto da chaminé desta empresa o que é liberado para a atmosfera. Não foi possível determinar o sulfato devido o ruim difratograma obtido por causa do material amorfo presente na membrana onde o MPA estava retido.

Nota-se que em Canoas no mês de julho de 2005 e em Sapucaia no mês de setembro de 2005 ocorre o aparecimento de Gipsita (sulfato de cálcio – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sabe-se que a gipsita é incorporada para a fabricação de cimentos, podendo estar vinculada à indústria de cimentos que se encontra em Sapucaia do Sul.

Apenas em Canoas temos a ocorrência de carbonato de cálcio (Calcita- CaCO_3) e fosfato de cálcio (Apatita- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$). Calcita e apatita associam-se com as rochas sedimentares de Canoas e Sapucaia. O mineral Zeolita também foi detectado nas amostras de Canoas e Sapucaia. E somente em Sapucaia há a ocorrência de Clorita ($\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{OH})_6$).Esse dois minerais estão vinculados com os basaltos da Serra geral, que possuem os mesmos em sua composição,

Com a Microscopia Eletrônica de Varredura, através do sistema EDS, detectou-se minerais como quartzo, plagioclásio, k-feldspato, clorita e muscovita; o que não difere em nada nos resultados da difratometria de raios-X. Porém, além destes citados acima, detectou-se a presença de muitos óxidos como Hematita (óxido de ferro - Fe_2O_3), Ilmenita (óxido de titânio - FeTiO_2) e óxidos de manganês. Também ocorreu a presença de piroxênios do tipo Augita e de micas do tipo Biotita. Devem estar vinculados com os basaltos da Serra Geral e com os granitos de Porto Alegre, respectivamente.

Gráfico 1: Variação do pH nos três pontos de monitoramento.

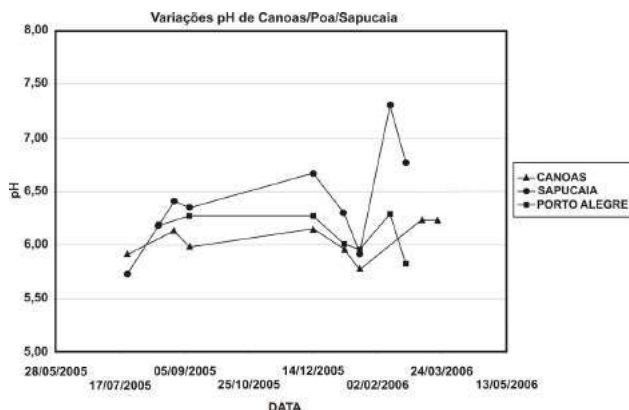


Figura 4. Difratoograma do MPA do mês de janeiro de 2006 das cidades de Porto Alegre, Canoas e Sapucaia do Sul.

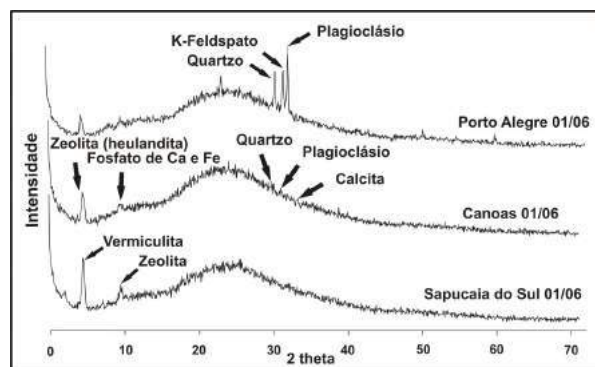


Tabela 1: Mineralogia presente no MPA da RMPA, encontrada através da Difratometria de raios-X.

Ponto de coleta	Amostras	Mês/Ano	Mineralogia Encontrada									
Porto Alegre	PUPA141205	12/2005	Quartzo	K-F	Plagioclásio	Caolinita	Esmectita	Mica	Sulfato			
	PUPA160805	08/2005	Quartzo	K-F	Plagioclásio	Caolinita						
	PUPA190106	01/2006	Quartzo	K-F	plagioclásio							
	PUPA120206	02/2006	Quartzo	K-F	Plagioclásio		Esmectita	Mica	Pirita			
	PUPA080306	03/2006	Quartzo				Esmectita		Sulfato			
Canoas	PUCA230705	07/2005	Quartzo		Plagioclásio	Caolinita		Mica	Gipsita		Carbonato	
	PUCA141205	12/2005	Quartzo	K-F	Plagioclásio	Caolinita	Esmectita	Mica				
	PUCA190106	01/2006	Quartzo		Plagioclásio						Carbonato	Zeolita Fosfato
Sapucaia do Sul	PUSA280805	08/2005	Quartzo		Plagioclásio	Caolinita				Clorita		
	PUSA090905	09/2005	Quartzo	K-F	Plagioclásio	Caolinita	Esmectita	Mica	Gipsita			
	PUSA070106	01/2006					Esmectita					Zeolita
	PUSA120206	02/2006	Quartzo	K-F	Plagioclásio							

CONCLUSÕES:

Durante os oito meses de monitoramento dos pontos amostrados, o material particulado atmosférico, presente nas águas de chuva coletadas na RMPA, apresentou pouca variabilidade de minerais. Os pH's das águas analisadas não apresentaram nenhum teor de acidez. Apenas em Sapucaia do Sul, foi obtido um baixo valor de pH, mas que não pode ser considerado como causador de chuva ácida. Através da Difratometria de raios-X e da Microscopia Eletrônica de Varredura, junto do sistema EDS, nota-se que as composições químicas dos materiais particulados são semelhantes, classificados em maior parte nos grupos dos silicatos e óxidos. As possíveis fontes dos grupos de minerais encontrados estão vinculados, principalmente, as fontes naturais, como solo remobilizado pelo vento, e as fontes antropogênicas, como indústrias de cimentos, termelétricas, indústrias de petróleo.

AGRADECIMENTOS: Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), projeto de pesquisa 475990/2004-8.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Magrini, A., Rosa, L. P., Xavier, E. E., Santos, M. A., 2001. Monitoração de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Usinas Termelétricas no Brasil – Fase de Diagnóstico. *Programa de Planejamento Energético - PPE/COPPE/UFRJ*.
- Carvalho, F. G., Jablonski, A., Teixeira, E. C., 2000. Estudo das Partículas Totais em Suspensão e Metais Associados em Áreas Urbanas. *Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM)*.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Piresb, M., Fachelc, J., 2003. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1641–1656.

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA DOS FLUIDOS MINERALIZANTES DO BERILO NO PEGMATITO LAVRA DA GENEROSA, CAMPO PEGMATÍTICO DE SABINÓPOLIS, MINAS GERAIS

Newman Carvalho D.T.de¹, Bello R.M.S.², Gandini A.L.¹, Fernandes M.L.S.³, Marciano V.R.P.R.O.⁴

Univ. Fed. de Ouro Preto, Esc. Minas, Dep. Geologia, daniela@degeo.ufop.br, gandini@degeo.ufop.br;² Univ. São Paulo, Inst. Geoc., rosabell@usp.br;³ Univ. Fed. Minas Gerais, CPMTC, lourdes@geoligc.ufmg.br;⁴ Museu de Mineralogia Professor Djalma Guimarães, museumin@pbh.gov.br

ABSTRACT

The *Lavra da Generosa* pegmatite is situated in the eastern part of the State of Minas Gerais, Eastern Brazilian Pegmatite Province, Pegmatitic District de Santa Maria de Itabira, Sabinópolis Field. This work shows the physicochemical and optical characteristics of 12 beryl samples (varieties aquamarine, morganite and goshenite). The physicochemical characteristics of mineralizing fluids were determined by microthermometric studies of the crystals. The beryl type evolution from transition (NT) to normal (N) was obtained from c_o/a_o ratio determined from X-ray diffraction. FTIR data permitted the characterization of the fluid components, as CO₂, CH₄ and H₂O types I and II. The density (2,64 as 2,70) and the refractive index data [n_o (1,574 to 1,584); n_e (1,583 to 1,590)] were given by physical tests. The beryl crystals contain a great number of three-phase inclusions and rarely one-phase, two-phase, multiphase inclusions, which are primary, pseudo-secondary and secondary in origin, composed basically of aquocarbonic solutions. By means of the temperatures of the eutectic, it was possible to characterize a physicochemical evolution for the fluids, ranging from aqueous solutions (low salinity), containing Na⁺, K⁺, besides Fe²⁺ and Fe³⁺, Al³⁺, Zn⁺ and Ca²⁺, to CO₂ bearing water solutions (high salinity), rich in Al³⁺, Zn⁺ and Li⁺.

Key Words: fluid inclusions, geochemistry, pegmatite.

INTRODUÇÃO

A região do Vale do Rio Doce, em especial a de Sabinópolis (Minas Gerais), destaca-se pela presença de pegmatitos, que contêm variedades gemológicas de berilo, conhecidos como grandes produtores de minerais industriais, como berilo, feldspato, mica, etc.

Dando continuidade aos estudos desenvolvidos por Marciano (1995), são discutidos, neste trabalho, além das propriedades físicas e químicas dos cristais de berilo, os dados microtermométricos que permitiram determinar as características físico-químicas dos fluidos mineralizantes. Estes foram obtidos por meio do estudo de inclusões fluidas (10 a 50 µm, comprimento no maior eixo) presentes em 30 regiões referentes a 20 lâminas, confeccionadas a partir de 12 cristais de berilo. Os cristais estudados (variedades água-marinha, morganita e goshenita) pertencem ao corpo pegmatítico Lavra da Generosa, situado na porção oriental do estado de Minas Gerais, na Província Pegmatítica Oriental do Brasil, Distrito Pegmatítico de Santa Maria de Itabira, Campo Pegmatítico de Sabinópolis.

A lavra da Generosa localiza-se a 19 km da cidade de Sabinópolis, na localidade de Kilombo. O acesso à região se dá, partindo de Belo Horizonte, pela rodovia BR-120, até Santa Maria de Itabira e por estradas vicinais pavimentadas até os municípios de Guanhões e Sabinópolis. A lavra é conhecida como importante produtora de feldspato industrial (cerâmica), gemas e amostras de coleção. As investigações já efetuadas na área enfatizaram, principalmente, aspectos geoquímicos das rochas e minerais, tais como mica, feldspato, nióbio- tantalatos, etc, havendo, portanto, a necessidade de estudos mais detalhados.

CONTEXTO GEOLÓGICO

O Pegmatito da Generosa encontra-se encaixado em rochas Arqueanas pertencentes à Província Mantiqueira, com idade U-Pb de 3.130 ± 8 Ma (Machado *et al.*, 1996). Trata-se de uma região clássica de ocorrências de recursos minerais, destacando-se, além dos feldspatos, berilo industrial, micas, quartzo, nióbio-tantalatos e gemas variadas. Essa região insere-se no contexto da Faixa de Dobramentos Araçuaí, localizando-se na porção sudeste do Cráton do São Francisco, integrando a Província Mantiqueira.

A geologia da região de Sabinópolis, é dominada por rochas gnáissicas bandadas ortoderivadas, correspondentes a granitóides do tipo TTG, guardando registros geocronológicos de colagens orogênicas sobrepostas, desde o Arqueano até o Neoproterozóico. Tais litologias são atribuídas à Suíte Guanhões (Grossi Sad, 1997).

Localmente, as litologias da Suíte Guanhões estão recobertas por rochas supracrustais, representadas por xistos, formações ferríferas, mármore e quartzitos, pertencentes ao Grupo Guanhões (Fig. 1) (Grossi Sad, 1997).

Todo o conjunto é cortado por rochas granitóides da Suíte Borrachudos, a qual tem sido descrita como uma suíte anorogênica, intrudida no fim do Paleoproterozóico e relacionada à abertura do *rift* Espinhaço (Fernandes, 2001). Esses granitos foram, em grande parte, afetados pela deformação brasileira (600 - 500 Ma). Os minerais constituintes são microclínio pertítico, quartzo, albita, annita ($\pm$ hastingsita $\pm$ muscovita), além de zircão, allanita, titanita, apatita, fluorita e magnetita. Trata-se de granitos metaluminosos, subalcalinos, enriquecidos em FeO_t relativamente ao MgO e em cátions de alta carga.

Granitóides do tipo Borrachudos, integrantes do Corpo São Félix constituem a encaixante imediata do Pegmatito da Generosa.

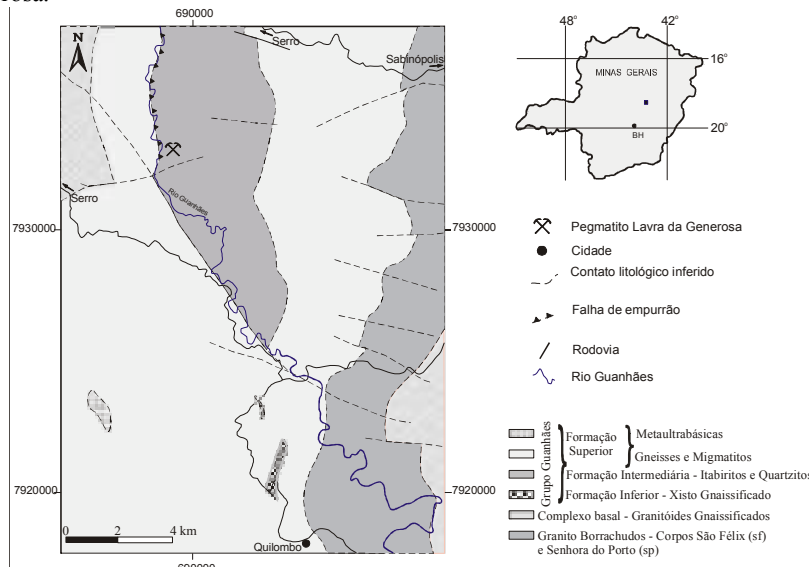


Figura 1 – Mapa Geológico da região do Pegmatito Lavra da Generosa (adaptado de Marciano *et al.*, 2000).

O PEGMATITO LAVRA DA GENEROSA

O Pegmatito Lavra da Generosa é o maior corpo da região, apresentando 200 m de comprimento por 5 a 10 m de espessura. Possui forma tabular, exibindo, ainda, ramificações com atitudes discordantes, e apresenta reações feldspáticas na zona de contato com a encaixante.

Trata-se de um pegmatito zonado simples, embora nem todas as zonas possam ser observadas, sendo característica a transição abrupta entre as zonas marginal e a intermédia.

A zona marginal é caracterizada por possuir poucos centímetros de espessura (5 a 20 cm), sendo constituída, basicamente, por plagioclásio sódico e muscovita. A zona intermediária é composta, em sua porção mais externa, por albita, muscovita e cristais centimétricos de fluorita violeta e verde. Já na sua porção mais interna, constitui-se de feldspato potássico (róseo e verde - amazonita), quartzo, berilo (água-marinha, morganita, goshenita e heliodoro), monazita, nióbio-tantalatos (ferrocolumbita, Ta-columbita e samarskita) e espessartita. O núcleo não foi identificado. As unidades ou corpos de substituição são de ocorrência freqüente e apresentam-se sob a forma de cavidades preenchidas por cristais eudíricos de albita sacaroidal, muscovita e topázio azul.

MATERIAIS E MÉTODOS

As análises dos cristais selecionados foram realizadas por meio de quatro metodologias distintas. Os parâmetros de cela unitária foram calculados a partir de dados gerados pelos difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó em uma mistura de berilo com 10% de NaCl, em um difratômetro *Shimadzu*, modelo XRD6000, equipado com tubo de Co e filtro de Fe, disponível no DEGO/EM/UFOP. A densidade relativa foi determinada por meio de uma balança analítica eletrônica, da marca *BEEngineering*, modelo Marck 210A, com precisão de 0,0001g, pertencente ao LGqA/DEGEO/EM/UFOP. Para a determinação dos índices de refração, foi utilizado um refratômetro para sólidos *Rayner*, pertencente ao laboratório de Gemologia do DEGO/EM/UFOP. As análises de FTIR foram realizadas no CECOR/EBA/UFMG, em um espectrômetro da marca *Bomem/Hartmann & Braun*, modelo MB 100C23, com detector MCT, utilizando-se de uma célula de diamante, modelo SPG 466. Os estudos petrográficos das inclusões foram desenvolvidos em microscópios petrográficos binoculares de marca Leitz Wetzlar, com oculares de 10x e 25x e objetivas de 3,5x, 10x e 32x/UT50. Os estudos microtermométricos foram executados em platinas de marca CHAIXMECA, acopladas aos microscópios petrográficos. Foram inicialmente observadas 30 regiões de 20 fragmentos de cristais, totalizando o estudo de, aproximadamente, 320 inclusões. Os estudos foram realizados nos laboratórios de Inclusões Fluidas do DEGO/EM/UFOP e do IGc/USP.

PROPRIEDADES FÍSICAS E CRISTALOQUÍMICAS

Os cristais de berilo ocorrem na zona intermediária e nos corpos de substituição. Geralmente apresentam-se translúcidos ou amarelo-esverdeados, devendo-se destacar a presença de um cristal zonado sendo rosado nas bordas e incolor no centro, embora os de qualidade gemológica possuam colorações azuladas (água-marinha) e amareladas (heliodoro). Os 12 cristais amostrados possuem comprimentos variando de 3,5 cm a 17 cm e espessuras de 1,5 cm a 15 cm, sendo 8 de hábito prismático hexagonal com terminação em pinacóide.

Sabe-se que as propriedades físicas do berilo variam em função do seu quimismo, havendo uma correlação positiva entre o teor de álcalis na estrutura do mineral e os valores de densidade, índice de refração (n_o e n_e) e birrefringência.

As análises da densidade dos cristais de berilo forneceram valores compreendidos entre 2,64 (cristais de coloração verde azulada) e 2,70 (cristal zonado).

No que se refere aos índices de refração, o n_o apresentou valores entre 1,583 e 1,590, enquanto que o n_e apresentou valores entre 1,574 e 1,584. Os maiores valores de n_e (1,584) e n_o (1,590) referem-se à amostra zonada (morganita e goshenita), bem como a maior birrefringência ($\approx 0,010$). Os demais cristais apresentaram birrefringência variando de $\approx 0,005$ a $\approx 0,008$.

Observou-se, ainda, uma tendência sugestiva de correlação positiva entre os dados de densidade e índice de refração (n_o). Essa correlação positiva estaria relacionada ao acréscimo observado nos teores de álcalis, que também indicam a existência de um zoneamento geoquímico interno no corpo e são responsáveis pela variação desses parâmetros em amostras de um mesmo pegmatito.

A partir dos dados de FTIR e de DRX, de acordo com Aurisichio *et al.* (1994), foi feita uma correlação das bandas situadas próximo a 1.200 cm^{-1} , referentes à ligação Si-O-Si, e a 810 cm^{-1} , referentes à Be-O, com as razões c/a_o , o que permitiu caracterizar os polítipos (O, O-N, N, N-T e T) das amostras de berilo. Observou-se que dos 12 cristais amostrados, 6 de coloração azul – esverdeada representam berilos tipo N-T (de transição); 5 cristais de coloração azul e 1 cristal zonado (róseo/incolor) representam berilos tipo T (tetraédricos), com substituições do Be por Li e/ou, mais raramente, por Si, no sítio tetraédrico (Fig. 2a e 2b). Os dados de FTIR permitiram, ainda, constatar a presença de H_2O do tipo I > H_2O do tipo II > CO_2 , como os principais constituintes fluidos.

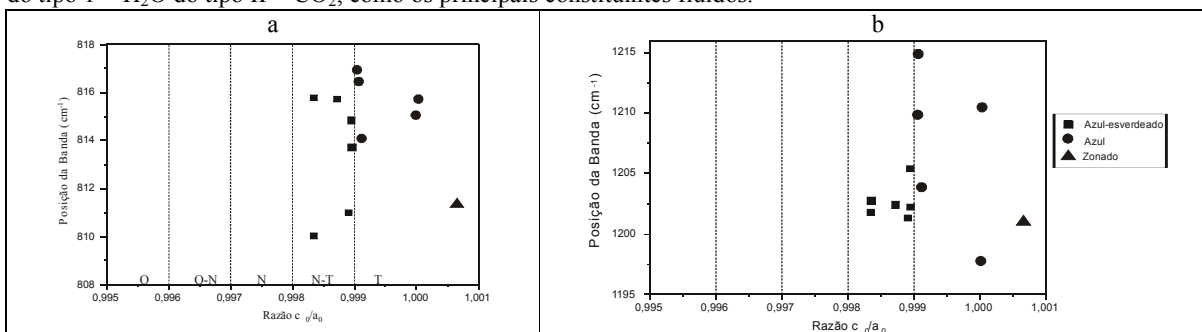


Figura 2: (a) Caracterização dos polítipos de berilo, segundo a banda referente à ligação Be-O; (b) Caracterização dos polítipos de berilo, segundo a banda referente à ligação Si-O (adaptado de Aurisichio *et al.*, 1994).

Por meio das análises químicas verificou-se que este corpo pegmatito é o que apresenta os menores valores para o elemento césio e também para o somatório dos elementos alcalinos raros, em relação a todos os outros do Distrito de Santa Maria de Itabira; entretanto, apresenta valores elevados de lítio, quando comparado com os demais. O teor em ferro na forma elementar variou entre 0,413 a 0,483, sendo este o principal cromóforo (Marciano, 1995).

MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS INCLUSÕES FLUIDAS

Conforme discutido por Newman Carvalho *et al.* (2005), em geral, as inclusões fluidas presentes nas amostras de berilo possuem morfologias irregulares, predominantes sobre as regulares (cristais negativos), ambas apresentando formas achatadas e alongadas. De um modo geral, as inclusões fluidas primárias, distribuem-se segundo orientações paralelas e perpendiculares em relação ao eixo c do mineral hospedeiro, podendo também ocorrer de modo aleatório. Observa-se também a presença de inclusões distribuídas em fraturas cicatrizadas, sugerindo origem pseudo-secundária e/ou secundária. As inclusões primárias ocorrem mais raramente, sendo, no entanto, predominantes em alguns cristais. Feições de escape e estrangulamento e a presença de efeito “chuva” são frequentes nos cristais de água-marinha. As inclusões fluidas podem conter fases sólidas representadas por cristais anisótipos de coloração castanho-avermelhada, verde, amarelada e azulada, sendo, provavelmente, palhetas de mica, provenientes dos micaxistos da Formação São Tomé. Muitas vezes, essas fases sólidas são constituídas por minerais euédricos de alta birrefringência, provavelmente do grupo dos carbonatos.

À temperatura ambiente, predominam, nos cristais de berilo (variedade água-marinha, morganita e goshenita), inclusões fluidas trifásicas [$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ - $\text{CO}_{2(l)}$ - $\text{CO}_{2(v)}$] distribuídas ao longo de planos de cicatrização de fraturas internas e transgranulares, indicando, respectivamente, origens pseudo-secundária e secundária. São também observadas inclusões bifásicas aquocarbônicas (l-v), com CO_2 já homogeneizado; estas quando possuem uma fase sólida se tornam trifásicas (l-v-s₁) e quando possuem mais de uma fase sólida, tornam-se multifásicas (l-v-s₁-s₂). É comum, ainda, a presença de inclusões monofásicas, bem como aquelas bifásicas com fase gasosa de coloração cinza escura. As proporções volumétricas entre as fases líquida e vapor variam de 10 a 90%, nas inclusões bifásicas.

ANÁLISES MICROTERMOMÉTRICAS E CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS MINERALIZANTES

Para cada grupo de inclusões fluidas foram registradas as temperaturas de fusão e homogeneização das fases presentes e determinadas as composições químicas das soluções aquosas, por meio das temperaturas do eutético (Te). A salinidade, expressa em equivalente da porcentagem em peso de NaCl, resultou das medidas da temperatura de fusão do clatrato (Tcl). Os valores de Te e Tcl, ao lado dos referentes às temperaturas de homogeneização do CO_2 (Th_{CO2}) permitiram identificar quatro grupos distintos de inclusões fluidas, independentemente de suas características (morfologia, orientação, etc.), conforme listado na Fig. 3.

Classificação	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
Origem	primárias	pseudo-secundárias	pseudo-secundárias	secundárias
Forma	cristal negativo, tubular, regular	tubular, regular	irregular, amebóide	irregular, amebóide
Dimensão	10 a 30 μm	20 a 40 μm	20 a 40 μm	20 a 50 μm
Fases (25°C)	trifásicas e bifásicas	Trifásicas	trifásicas	bifásicas
Distribuição	Aleatórias e // ao eixo c	alinhadas direções não definidas	alinhadas direções não definidas	fraturas irregulares
Te	-36 a -29°C	-46 a -41°C	-74 a -65°C	-83 a -78°C
Tf _{CO₂}	-56,6°C	-56,7°C	-56,7°C	-56,8°C
Tcl	6°C	7°C	8°C	10°C
Th _{CO₂}	31,1°C	25,1°C	22,1°C	17,1°C
Thtot	310 a 470°C	300 a 410°C	320 a 400°C	200 a 250°C
Salinidade	6% peso NaCl eq.	8,12% peso NaCl eq.	6,24% peso NaCl eq.	10,31% peso NaCl eq.

Figura 3 – Dados microtermométricos das amostras de berilo do Pegmatito Lavra da Generosa

Os valores de Te das inclusões primárias, pertencentes ao grupo 1, parecem sugerir a presença de sistemas aquosos com Na⁺, K⁺, podendo conter Fe²⁺ e Fe³⁺. Nas inclusões pseudo-secundárias do grupo 2, os registros de Te sugerem um provável sistema aquoso enriquecido em Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, podendo conter Fe²⁺, Fe³⁺ e Al³⁺. Desse modo, as Te das inclusões dos grupos 1 e 2 sugerem uma evolução na direção do enriquecimento em cálcio. As Te das inclusões pseudo-secundárias do grupo 3 são sugestivas de soluções aquosas enriquecidas em Al³⁺, Zn²⁺ e Li⁺. As inclusões secundárias pertencentes ao grupo 4, de modo geral, apresentaram valores de Te mais expressivos nas temperaturas -83,0, -80,0 e -78,0 °C, que evidenciam o enriquecimento do sistema em Li⁺, resultando em um fluido mais evoluído e mais enriquecido em álcalis.

A análise dos espectros de FTIR mostram a predominância da H₂O tipo I (bandas 3.690, 3.590 e 1.630 cm⁻¹) sobre a de tipo II (bandas 3.660 e 1.540 cm⁻¹), ocorrendo, ainda, dentre os componentes fluidos, o CO₂, (2.354 e 2.329 cm⁻¹) e, mais raramente, o CH₄ (2.796 cm⁻¹).

CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos realizados, aliados aos dados químicos e mineralógicos, permitem inferir tratar-se de um corpo pegmatítico pouco diferenciado. Quanto à sua gênese, é considerado como sendo um pegmatito de origem anatética, devido ao fato de estar classificado como pegmatito radioativo, além da presença dos minerais samarskita e euxenita.

O acréscimo da razão c₀/a₀ sugere uma evolução politípica que vai do berilo de transição, N-T, até o berilo tetraédrico, tipo T, ainda mais rico em álcalis (Fig.2). Esses dados estão coerentes com a procedência dos cristais de berilo de regiões preferencialmente enriquecidas em álcalis, ou seja: zona intermediária e corpos de substituição.

Os dados de Te e de Thtot das inclusões fluidas dos berilos provenientes desse corpo parecem sugerir uma evolução a partir de um sistema aquoso de baixa salinidade, contendo Na⁺, K⁺, com possíveis quantidades de Fe²⁺ e Fe³⁺, para soluções com Ca²⁺, Al³⁺ ± Mg²⁺, passando para um sistema enriquecido em Zn²⁺, Al³⁺ e Li⁺. Assim, nota-se, de modo geral, um enriquecimento gradativo tanto em cálcio como em álcalis (lítio), talvez decorrente de variações locais nas composições dos fluidos, que poderiam ter sido responsáveis pelo zoneamento geoquímico interno do mesmo.

Os espectros de FTIR evidenciam a alta presença de CO₂, corroborando aos dados de Newman Carvalho *et al.* (2005) que descreveram a abundância de inclusões fluidas trifásicas compostas por dois líquidos imiscíveis [H₂O(l)-CO₂(l)-CO₂(v)].

BIBLIOGRAFIA

- Aurisicchio, C.; Grubessi, O.; Zecchini, P. 1994. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. *Canadian Mineralogist*, **32**(1): 55-68.
- Fernandes, M.L.S. 2001. O Granito Borrachudos entre Guanhões e Dolores de Guanhões, MG (Plutonito Morro do Urubu): Gênese e Evolução. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ined. 187 p.
- Grossi SAD, J.H. 1997. Projeto Espinhaço: geologia da Folha Guanhões, Minas Gerais. Escala 1:100.000. Belo Horizonte, SEME/COMIG/UFMG. 117 p.
- Machado N., Schrank A., Noce C.M., Gauthier G. 1996. Ages of detrital zircon from Archean-Paleoproterozoic sequences: Implications for Greenstone Belt setting and evolution of a Transamazonian foreland basin in Quadrilátero Ferrífero, southeast Brazil. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **141**: 259-276.
- Marciano, V.R.P.R.O. 1995. *O Distrito Pegmatítico de Santa Maria de Itabira, Minas Gerais: mineralogia, geoquímica e zoneografia*. São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 216p.
- Newman Carvalho D.T. de, Gandini A.L., Bello R.M.S., Fernandes M.L.S. 2005. Caracterização Morfológica das Inclusões Fluidas no Berilo do Pegmatito Lavra da Generosa, Campo Pegmatítico de Sabinópolis, Minas Gerais. In: 9º Simpósio de Geologia do Sudeste / 13º Simpósio de Geologia de Minas Gerais. Niterói, SBG – MG, *Anais*, abstract 099.

A EDUCAÇÃO AMBIENTAL NO ENSINO SUPERIOR DE QUÍMICA

Tânia Maria Paolieri Torniziello¹ & Ronaldo Luiz Mincato²

1. Docente Titular da Faculdade de Química, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias – Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUC-Campinas. [ttorniziello@puc-campinas.edu.br]
2. Docente Titular das Faculdades de Química e de Geografia, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias – Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUC-Campinas. [mincato@puc-campinas.edu.br]
Rodovia Dom Pedro I, Km 136, Parque das Universidades, CEP 13.086-900, Campinas, SP, Brasil

Abstract - This work presents a story of the insertion environmental education in the course of Technological Chemistry of the PUC-Campinas. The study it was carried through from the analysis of the description of the environmental education in international level, followed of the evaluation of the Law number 9795/99 and the relation of this with the universities. The pedagogical project of the course guides for the formation of professionals with effective development of attitudes and abilities for the attendance of the demands of the society, improvement of the quality of life and for a socially sustainable environment. Amongst the implemented pedagogical actions in the course, they deserve prominence: the participation in weeks of integrated studies destined to the deepening of the debate of ambient questions; the development of specific projects of research in the group of research in ambient chemistry and the evaluation integrated carried through semester in the course. The studied course has faced the challenge to promote the environmental education in superior education, through the establishment of actions that go to the meeting of the principles of the Law number 9795/99 and of the social commitment of the university.

Key words: Environmental Education, High School, Chemistry

Introdução

A preocupação da sociedade com a qualidade do meio ambiente se deve aos problemas causados pela poluição do ar e pela contaminação dos solos e das águas que se refletem na degradação da qualidade de vida da própria humanidade. A poluição e as contaminações estão associadas às doenças respiratórias, câncer, dermatites e outras enfermidades que, segundo Barbosa *et al.* (2003), ocorrem pela presença de resíduos deletérios no meio ambiente.

Estes problemas podem ser resolvidos por meio de processo educativo, que está sob a responsabilidade do Poder Público, das instituições educativas, dos órgãos integrantes do Sistema Nacional de Meio Ambiente – SISNAMA, dos meios de comunicação de massa, das empresas, entidades de classe, instituições públicas e privadas e da sociedade como um todo (Brasil 1999).

Neste estudo estão destacados dois destes setores: os órgãos governamentais e as instituições educativas do nível superior. Os órgãos governamentais por serem responsáveis pelo estabelecimento e execução de leis que regulamentam e fiscalizam o uso de produtos que podem causar danos ao meio ambiente e, também, pela definição de políticas de educação formais e não-formais; e as instituições de ensino superior (IES) por terem sob sua responsabilidade a formação de profissionais que estejam aptos a enfrentar e atender às necessidades e demandas da sociedade.

Os órgãos governamentais devem fornecer meios legais para a promoção da conscientização e da responsabilidade, enquanto que as IES devem, efetivamente, formar cidadãos conscientes e responsáveis para com a preservação do meio ambiente. Assim sendo, tanto os órgãos governamentais como as IES, devem atuar, no âmbito de suas responsabilidades, visando a erradicação ou, ao menos, a minimização dos danos ambientais, e a promoção da melhoria da qualidade do meio ambiente e da vida das populações.

As IES devem atuar de forma a garantir a discussão das questões ambientais através do acompanhamento da evolução que vêm ocorrendo nas legislações ambiental e educacional. As IES que oferecem cursos na área de química e de outras ciências que desenvolvem de maneira regular atividades em laboratórios de ensino e/ou pesquisa, não podem ficar alheias aos problemas gerados pela poluição e/ou contaminação do meio ambiente (Gerbase *et al.* 2005).

A educação ambiental (EA) é um primeiro passo para o enfrentamento dos problemas ambientais, que deve ser assumido pelas IES considerando-se o importante papel social que desempenham. Barbosa *et al.* (2003) ao afirmarem que: “a melhor forma de minimizar o problema é fazer um trabalho preventivo de EA a fim de se obterem resultados mais duradouros”, indicam o caminho a ser assumido pelas IES.

Considerando que nos cursos de graduação a formação está relacionada à capacidade de atuação de profissionais capazes de atender às demandas da sociedade, a inserção da EA respalda o cumprimento desta missão social das IES. Pois, segundo Dias (2000), a EA pretende desenvolver conhecimento, compreensão, habilidades e motivação para adquirir valores, mentalidade e atitudes necessários para lidar com questões/problemas ambientais e encontrar soluções sustentáveis.

A EA é um processo de educação que deve ocorrer por meio de um processo que capacite e qualifique os profissionais, isto por meio da investigação e desenvolvimento de metodologias e ferramentas novas e inovativas (Fouto 2007). Assim sendo, as atividades desenvolvidas nas IES devem possibilitar a formação de profissionais que poderão ser agentes multiplicadores das idéias de sustentabilidade, além de propiciar a busca do bem estar e da qualidade de vida (Kraemer 2005).

Neste trabalho são apresentados: um breve histórico do desenvolvimento da EA, a legislação pertinente e a relação desta com as IES e um relato de ações implementadas visando a inserção da educação ambiental no curso de Bacharelado em Química Tecnológica da PUC-Campinas, Campinas, Estado de São Paulo.

Breve Histórico

O termo Educação Ambiental (Environmental Education) surgiu em março de 1965, durante a Conferência em Educação na Universidade de Keele, Grã-Bretanha. Nesta época foi aceito que a EA deveria se tornar uma parte essencial da educação de todos os cidadãos (Dias 2000).

Vários eventos e publicações marcaram a história da EA, e destes merecem destaque: a Conferência das Nações sobre o Ambiente Humano em Estocolmo, realizada em 1972 e o Encontro Internacional em Educação Ambiental quando foi criado o Programa Internacional de Educação Ambiental – PIEA, realizado em 1975, realizado em Belgrado (Iugoslávia). Estes dois eventos corroboraram para a formulação dos seguintes princípios orientadores: a EA deve ser continuada, multidisciplinar, integrada às diferenças regionais e voltada para os interesses nacionais (Brasil 2002).

Destaca-se, ainda a Carta de Belgrado (documento aprovado no Seminário Internacional sobre Educação Ambiental, UNESCO/1975), pois nela são apontados os objetivos da EA, a saber: contribuir para a conscientização do meio ambiente como um todo e dos problemas relacionados a ele, propiciar a aquisição de conhecimento sobre o meio ambiente, atuar na promoção da aquisição de valores que motivem uma participação ativa na proteção do meio ambiente e na solução de problemas ambientais, desenvolver habilidades para a participação ativa, estimular a avaliação das providências efetivamente tomadas em relação ao meio ambiente e aos programas de educação ambiental e contribuir para efetiva participação com responsabilidade (Brasil 2002).

Em 1977 foi realizada a Conferência Intergovernamental de Educação Ambiental em Tbilisi, organizada pela UNESCO, que foi considerada o ponto culminante da primeira fase do PIEA, iniciado em 1975. Nesta conferência foram definidos os objetivos, as características da EA, assim como as estratégias pertinentes no plano nacional e internacional. O Brasil nesta época, por meio do Conselho Federal de Educação tornou obrigatória a disciplina Ciências Ambientais em cursos universitários de Engenharia (Brasil 2002).

Na década de 80 merecem destaque ainda: a inclusão na nova Constituição da República Federativa do Brasil de um capítulo dedicado ao Meio Ambiente, no qual o artigo 225, inciso VI, determina ao “... Poder Público, promover a Educação Ambiental em todos os níveis de ensino...” e a realização do Primeiro Congresso Brasileiro de Educação Ambiental no Rio Grande do Sul e do Primeiro Fórum de Educação Ambiental promovido pela CECAE/USP, que mais tarde foi assumido pela Rede Brasileira de Educação Ambiental. Também deve ser realçado, na década de 80, o documento final do Congresso Internacional sobre Educação e Formação Relativas ao Meio-ambiente, realizado em 1987 em Moscou e promovido pela UNESCO, que ressalta a importância da formação de recursos humanos nas áreas formais e não formais da EA e na inclusão da dimensão ambiental nos currículos de todos os níveis.

Na década de 90, a Declaração Mundial sobre Educação para Todos: Satisfação das Necessidades Básicas de Aprendizagem, aprovada na Conferência Mundial sobre Educação para Todos, realizada em Jontien, Tailândia, em março de 1990, reitera que os membros de uma sociedade têm a possibilidade e, ao mesmo tempo, a responsabilidade de respeitar e desenvolver a sua herança cultural, lingüística e espiritual, de promover a educação de outros, de defender a causa da justiça social, de proteger o meio ambiente. Outro evento relevante foi a Conferência da ONU sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, RIO-92, que resultou na Carta Brasileira para a Educação Ambiental.

Concretizando as recomendações da carta, foi publicada no Brasil a Portaria 773/93 do MEC, que instituiu em caráter permanente um Grupo de Trabalho para EA com objetivo de coordenar, apoiar, acompanhar, avaliar e orientar as ações, metas e estratégias para a implementação da EA nos sistemas de ensino em todos os níveis e modalidades. Além desta Portaria, a publicação da Lei nº 9.276/96 trouxe a definição dos principais objetivos da área de Meio Ambiente a “promoção da Educação Ambiental, através da divulgação e uso de conhecimentos sobre tecnologias de gestão sustentável dos recursos naturais”.

Em 1997, a Conferência Internacional sobre Meio Ambiente e Sociedade: Educação e Consciência Pública para a Sustentabilidade, de Thessaloniki, houve o reconhecimento que, passados cinco anos da Conferência Rio-92, o desenvolvimento da EA foi insuficiente. Entretanto, esse encontro foi beneficiado pelos numerosos encontros internacionais realizados em 1997, na Índia, Tailândia, México, Cuba, Brasil e Grécia, entre outros. O Brasil apresentou o documento “Declaração de Brasília para a Educação Ambiental”, consolidado após a I Conferência Nacional de Educação Ambiental – CNIA. Neste documento é reconhecido que a visão de educação e consciência pública foi enriquecida e reforçada pelas conferências internacionais e que os planos de ação dessas conferências devem ser implementados pelos governos nacionais, sociedade civil (incluindo ONGs, empresas e a comunidade educacional), a ONU e outras organizações internacionais.

Em abril de 1999, foi promulgada no Brasil a Lei nº 9.795 que institui a Política Nacional de Educação Ambiental, regulamentada após as discussões na Câmara Técnica Temporária de Educação Ambiental no CONAMA (Brasil 1999).

A EA tem sido incentivada, há muitos anos, em várias conferências internacionais, entretanto verifica-se uma tímida evolução do processo da EA em nível internacional. Poucos são os países que conseguiram estabelecer os processos preconizados e acordados em tais conferências (Dias 2000).

Legislação e a Missão das Instituições de Ensino Superior

No Brasil, alguns passos importantes têm sido dados na orientação da educação ambiental, com a geração de documentos orientadores e a promoção de encontros e conferências, pelo esforço conjunto do Ministério da Educação, do Ministério do Meio Ambiente e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) (Dias 2000). Uma iniciativa importante foi a Política Nacional de Educação Ambiental, instituída pela Lei n.º 9.795, de 27 de abril de 1999 (Brasil 1999).

Nesta lei, a EA é apresentada como um processo “por meio do qual o indivíduo e a coletividade constroem valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação do meio ambiente, bem de uso comum do povo, essencial à sadia qualidade de vida e sua sustentabilidade” (Brasil 1999).

Considerando a inserção da EA no ensino superior é importante destacar alguns aspectos relevantes: a competência das IES na promoção da educação ambiental de maneira integrada aos programas educacionais que desenvolvem; o princípio básico da EA, de permanente avaliação crítica do processo educativo com vistas a correção de eventuais distorções que venham a ocorrer no processo de ensino e de aprendizagem e os objetivos fundamentais da EA que são: a) estimular e fortalecer a consciência crítica sobre a problemática ambiental e social; b) incentivar a participação individual e coletiva, permanente e responsável, na preservação do equilíbrio do meio ambiente, sendo a defesa da qualidade ambiental como um valor inseparável do exercício da cidadania e c) fomentar e fortalecer a integração da ciência e a tecnologia. Tais aspectos ficam valorizados quando, nesta Política, são tratadas as atividades que devem ser desenvolvidas em todos os níveis de educação, cujas atividades devem estar voltadas para o desenvolvimento de estudos e de pesquisas e para a experimentação (Brasil 1999). Assim, a importância da EA na formação em nível superior, tem sua base de sustentação no ensino, na pesquisa e na extensão a comunidade (sociedade). Também importante é a orientação para a capacitação de recursos humanos que deve incorporar a dimensão ambiental na formação de educadores de todos os níveis de ensino e dos profissionais de todas as áreas de atuação (Brasil 1999).

As ações de estudos, de pesquisa e de experimentações relacionadas à formação para EA, indicadas na Lei, merecem ser salientadas as que orientam para o desenvolvimento de instrumentos e metodologias. Pois, visam “a incorporação da dimensão ambiental, de forma interdisciplinar, nos diferentes níveis e modalidades de ensino; a difusão de conhecimentos, tecnologias e informações sobre a questão ambiental; a participação dos interessados na formulação e execução de pesquisas relacionadas à problemática ambiental e a busca de alternativas curriculares e metodológicas de capacitação na área ambiental” (Brasil 1999).

Dessa forma, é inegável que na formação dos profissionais no ensino superior a EA deve estar incorporada em todas as atividades desenvolvidas ao longo do curso de graduação, de forma a promover o desenvolvimento de uma cultura que valorize na postura do profissional egresso, as habilidades e competências voltadas para a busca de soluções para os problemas ambientais, visando a melhoria da qualidade de vida.

A missão das universidades, além do que determina a legislação, de acordo com a UNESCO, é: “contribuir para o desenvolvimento sustentável e o melhoramento da sociedade como um todo”, através da educação para a cidadania e a participação plena na sociedade, da formação de pessoal altamente qualificado e da realização de pesquisas que promovam a geração e a difusão do conhecimento (UNESCO/CRUB 1998). Cabe, portanto, às IES um importante papel no enfrentamento das necessidades sociais, e desta forma a incorporação da EA em suas atividades torna-se imprescindível.

Educação Ambiental no Curso de Bacharelado em Química Tecnológica da PUC-Campinas

A inserção da EA no ensino superior na área de química está diretamente ligada às orientações emanadas nas diretrizes curriculares, pois na descrição do perfil profissional está prevista a formação para a atuação crítica e responsável na defesa do meio ambiente (Brasil 2001).

Outro aspecto relevante das Diretrizes Curriculares dos Cursos de Graduação em Química diz respeito à aquisição de competências relacionadas ao trato das questões ambientais, e que está é possível se estiver relacionada à: formação científica, que objetiva a aquisição de sólido conhecimento na área de atuação, à formação humanística que visa à capacitação para o pleno exercício da cidadania, e à atuação profissional no que diz respeito ao direito à vida e ao bem-estar dos cidadãos. Assim sendo, para a preservação da qualidade do ambiente é necessária uma formação profissional voltada para a pesquisa e o desenvolvimento de métodos, produtos e aplicações, e para o uso adequado de processos de manuseio e descarte de materiais e de rejeitos (PUC-Campinas 2003).

O profissional da área de química, portanto, deve estar preparado para atuar de maneira criteriosa na aplicação do conhecimento, considerando todas questões sociais e ambientais envolvidas, e reconhecer os limites éticos que estão presentes na pesquisa e na aplicação do conhecimento científico e tecnológico (Brasil 2001).

A partir da legislação, da missão das IES e das diretrizes curriculares, a EA não deve ser tratada como um mero componente curricular, deve permear as ações didático-pedagógicas que possibilitem estimular e fortalecer a consciência crítica sobre a problemática ambiental e social e incentivar a participação individual e coletiva. Estas ações devem ser propostas de maneira continuada e multidisciplinar, e deve ocorrer de maneira integrada aos programas educacionais desenvolvidos.

A EA deve estar sustentada na integração do ensino, da pesquisa e da extensão. As ações pedagógicas devem promover a integração curricular e a interdisciplinaridade presente nas questões ambientais.

No curso estudado as principais ações pedagógicas que possibilitaram a inserção da EA foram: a reformulação da grade curricular, a realização de eventos com temas relacionados às questões ambientais, o desenvolvimento de projetos de pesquisa na área ambiental e a avaliação integrada.

No período de 2002 a 2006 foi realizada, no primeiro semestre de cada ano letivo, a Semana de Atividades Integradas do Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias da PUC-Campinas, com o tema: Território e Ambiente. O principal objetivo das atividades integradas é o de explicitar o caráter interdisciplinar envolvido na abordagem das questões ambientais. É uma atividade aberta à comunidade regional, o que possibilita a inserção de todos num amplo debate interdisciplinar das questões ambientais, com a participação de profissionais de diferentes áreas do conhecimento, com larga experiência na temática ambiental.

Em relação ao desenvolvimento de projetos de pesquisa na área ambiental no curso estudado foi constituído um grupo de pesquisa em Química Ambiental, que além de possibilitar a participação de alunos em projeto de iniciação científica tem colaborado na orientação do desenvolvimento de trabalhos de conclusão de curso na área ambiental.

A avaliação integrada é um procedimento adotado no curso estudado com o objetivo de proporcionar a integração entre os conteúdos das disciplinas de cada um dos semestres em curso e daquelas dos períodos anteriores, previamente cursadas pelos discentes, procurando estabelecer uma prática interdisciplinar. É uma atividade regular, que tem caráter multidisciplinar e interdisciplinar e desempenha importante papel de inserção da EA, visto que já foram utilizados na sua elaboração temas centrais como: água, lixo, energia, aquecimento global.

Conclusões

A preocupação com a formação de cidadãos comprometidos com as questões relacionadas ao meio ambiente, conforme os dados históricos, teve início na década de 60. Relatam as contribuições que as conferências internacionais trouxeram para as instituições de ensino no sentido de apontar para a necessária tomada de consciência do importante papel social por elas a ser desempenhado.

Dentre muitas contribuições que ocorreram em nível nacional é importante destacar a Lei nº 9795/99. Esta lei trás orientação explícita para as instituições de ensino quanto a necessidade de ser inserida a EA em todos os níveis de ensino, isto é observado no estabelecimento de objetivos claros e definidos da necessidade desta inserção.

Em relação às instituições de ensino superior, a importância da inserção da EA é declarada não só na legislação federal como também conferência da UNESCO, quando é apontada como parte da missão social das universidades.

Em relação ao curso estudado há que se concluir que tem efetivamente procurado contribuir para a formação de profissionais aptos para atuar na busca de solução de problemas ambientais que afetam a vida da sociedade.

O curso de Química Tecnológica tem orientado seu trabalho no sentido de promover constantes progressos no processo de EA, visando melhorias na qualificação dos profissionais formados.

A inserção da EA no curso de Química Tecnológica é uma realidade que tem ocorrido num contínuo processo de aperfeiçoamento do currículo, de suas práticas pedagógicas e das atividades de pesquisa.

Referências Bibliográficas

Barbosa D.P., Oigman S.S., Costa M.A.S., Pacheco, E.B. 2003. Gerenciamento de resíduos dos laboratórios do instituto de química da universidade do estado do Rio de Janeiro como um projeto educacional e ambiental. Rev. Eng. Sanit. Amb., **8**:114-119.

Brasil. 1999. Lei n.9.795, de 27 de abril de 1999. Dispõe sobre a educação ambiental, institui a Política Nacional de Educação Ambiental e dá outras providências. Publicada no Diário Oficial da União em 28 de abril de 1999.

Brasil. 2001. Ministério da Educação - Conselho Nacional de Educação. Parecer N.º:CNE/CES 1.303/2001. Diretrizes Curriculares Nacionais para os Cursos de Química. Publicado no Diário Oficial da União em 07 de dezembro de 2001.

Brasil. 2002. Ministério da Educação. Coordenação Geral de Educação Ambiental. Educação Ambiental Legal, Brasília.

UNESCO/CRUB. 1998. Conferência Mundial sobre o Ensino Superior. *Tendências da Educação Superior para o Século XXI* – UNESCO/Conselho de Reitores das Universidades Brasileiras: tradução de Maria Beatriz Ribeiro de Oliveira Gonçalves; Paris: UNESCO/CRUB, 720 p.

Dias, G. F. 2000. *Educação Ambiental: princípios e práticas*. 6ª ed.rev. e ampl. São Paulo: Gaia, 551p.

Fouto, A.R.F. 2007. *O papel das universidades rumo ao desenvolvimento sustentável: das relações internacionais às práticas locais*. Dissertação de Mestrado. Disponível no endereço eletrônico www.campus.fct.unl.pt/campusverde/W_RIA_ARFF.doc.

Gerbase, A. E., Coelho F.S., Machado P.F.L., Ferreira V.F. 2005. Gerenciamentos de Resíduos Químicos em Instituições de Ensino e Pesquisa, Quím. Nova,**28**:3.

Kraemer, M. E. P. 2005. *A Universidade do Século XXI Rumo ao Desenvolvimento Sustentável*. Disponível no endereço eletrônico: http://www.gestaoambiental.com.br/recebidos/maria_kraemer_pdf/.

PUC-Campinas. 2003. Pontifícia Universidade Católica de Campinas. Projeto Pedagógico do Curso de Química Tecnológica.

REMOÇÃO DOS HORMÔNIOS 17 β -ESTRADIOL E 17 α -ETINILESTRADIOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO TURFA COMO ADSORVENTE

Andreia N. Fernandes (PG)¹, Marcelo Giovanela (PQ)², Valdemar I. Esteves (PQ)³, Maria Marta de S. Sierra (PQ)¹ E-mail: andreia@qmc.ufsc.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis – SC.

²Departamento de Física e Química, Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul – RS.

³Departamento de Química, Universidade de Aveiro (UA), Aveiro, Portugal.

ABSTRACT

The removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol from aqueous solution by peat was analyzed. The peat was collected from a peatland at Arroio do Silva Beach, in Santa Catarina state, in the south of Brazil. The experiments were conducted using varied initial mass of the peat with the initial concentration of the hormones of 0.10 mg L⁻¹. The adsorption was quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC). An increase of the removal of the hormones with the time of contact was observed, with removal percentages of 76% for 17 β -estradiol and of 54% for 17 α -ethynylestradiol. The peat showed to be a viable alternative in the processes of adsorption of hormones from effluents.

Palavras-chave: turfa, adsorção, hormônios.

1. INTRODUÇÃO

A degradação ambiental é um tema de grande preocupação tendo-se em vista as condições para a sobrevivência e qualidade de vida das atuais e futuras gerações. Recentemente, um problema que tem sido levantado nos estudos ambientais é a presença cada vez mais marcante e a ação de substâncias com potencial estrogênico. Estes compostos são comumente chamados de disruptores endócrinos (EDCs) e são conhecidos pelos efeitos biológicos que exercem sobre o meio ambiente (Liu *et al*, 2004). Um dos mais potentes EDCs é o hormônio 17 β -estradiol (**Fig. 1a**), que vem sendo lançado ao meio ambiente devido a sua freqüente utilização como suplemento alimentar para gado, sendo excretados principalmente por meio da urina. Criações industriais de animais, como bois e suínos bem como os efluentes das estações de tratamento dos esgotos domésticos são as principais fontes de 17 β -estradiol para o meio ambiente – solo e meio aquático. O hormônio sintético 17 α -etinilestradiol (**Fig. 1b**) também é considerado um EDC de grande importância devido a sua utilização em pílulas anticoncepcionais, sendo assim muito liberado nas urinas femininas (Liu *et al*, 2004).

Os EDCs são liberados direta ou indiretamente ao meio aquático, alterando assim a função hormonal e o estado fisiológico dos animais e do homem (mesmo em concentrações na ordem de ng L⁻¹), tais como desenvolvimento de câncer de próstata, testículos, seios e diminuição da quantidade e qualidade de espermatozoides no homem, assim como contribuição para o hermafroditismo e malformações nos animais aquáticos (Liu *et al*, 2004). De um modo geral, os estrógenos sintéticos são muito menos ativos do que os naturais, no entanto estes incrementam a estrogenicidade de outros compostos químicos.

Atualmente, pouco se conhece sobre a conduta dos EDCs no ambiente natural. Diversos materiais têm sido estudados como uma alternativa tecnológica para a remoção de diferentes poluentes presentes em efluentes, sendo que dentre estes a turfa tem grande destaque (Brown *et al.*, 2000; Sun e Yang, 2003; Fernandes *et al.*, no prelo). Ela é um material relativamente barato e possui uma boa capacidade de adsorção para sólidos específicos devido à existência de grupos funcionais de grande reatividade que atuam nas reações de troca iônica (Brown *et al.*, 2000). Assim, com o presente trabalho pretende-se estudar a possibilidade da descontaminação de ambientes contaminados com os hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol por meio de adsorção com uma amostra de turfa.

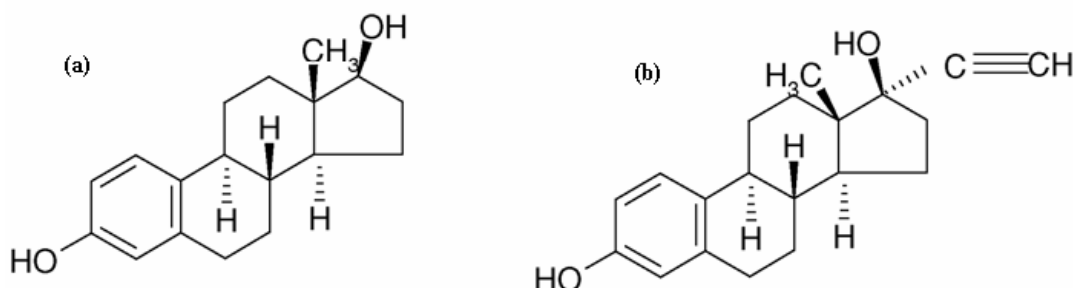


Figura 1. Fórmula estrutural do hormônio (a) 17 β -estradiol e (b) 17 α -etinilestradiol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos de adsorção utilizou-se uma amostra de turfa decomposta (TD) que foi coletada em uma turfeira localizada no município de Balneário Arroio do Silva, no sul do Estado de Santa Catarina. A amostra de turfa estudada contém um grau de humificação bastante alto (H7), atribuindo-se a um estado de decomposição de 70% do material analisado (Von Post, 1924). Um valor de 70% no teor de decomposição representa um poder de sorção intermediário, segundo o Relatório do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 1979), podendo a amostra ser usada como adsorvente de soluções aquosas contaminadas com diferentes poluentes.

Os testes de capacidade de adsorção dos hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol foram feitos individualmente com base em solução de hormônio na concentração inicial de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e utilizando uma força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 . Volumes de 210 mL de soluções de hormônio, com concentração inicial conhecida, foram deixados em contato com 50, 75, 100, 150 e 200 mg de amostra TD, sob agitação magnética. Para cada ponto experimental fez-se um experimento separadamente, assim para cada determinado tempo de contato preparavam-se novos experimentos de adsorção para todas as massas de turfa utilizadas. Os experimentos foram acompanhados por coletas periódicas por períodos de no máximo 36 horas. Após a coleta, as soluções foram filtradas e concentradas 50 vezes pela extração em fase sólida (SPE) em cartucho de C18 por meio do seguinte procedimento:

- Condiciona-se o cartucho de extração, passando-se 4 mL de metanol sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- Equilibra-se o cartucho pela passagem de 4 mL de água Milli-Q sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- Seca-se o cartucho pela passagem de ar, sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- A amostra percola pelo cartucho, com o auxílio do vácuo, sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- Lava-se o cartucho com 2 mL de água Milli-Q, sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- Descarta-se o eluato e seca-se o leito sorvente pela passagem de ar, sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- Elui-se o analito com 4 mL de acetonitrila, sob uma vazão de 3 mL min^{-1} ;
- Seca-se o cartucho pela passagem de ar, sob uma vazão de 3 mL min^{-1} .

Após a SPE, os analitos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Anteriormente às análises, curvas de calibração foram realizadas. A pressão do cromatógrafo líquido utilizada foi de $68\text{-}70 \text{ kg cm}^{-2}$. O número de onda empregado na detecção dos hormônios foi de 280 nm. Injetou-se um volume de amostra de $50 \mu\text{L}$, sob um fluxo de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. A fase móvel usada foi solução de acetonitrila/água 65/35. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 5 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2 e 3 mostram a variação da porcentagem de remoção dos dois hormônios estudados com o tempo, para diferentes massas de turfa (50, 75, 100, 150 e 200 mg) e em concentração inicial de hormônio de cerca de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Em todos os experimentos a concentração inicial de hormônio foi mantida constante. Este valor foi escolhido, pois está dentro da faixa limite de concentração encontrada no meio ambiente e, também, para que após a adsorção, os compostos pudessem ser ainda detectados pela CLAE. Em todas as curvas observa-se o aumento da remoção do hormônio com o tempo de contato, chegando a valores relativamente altos de porcentagem de remoção. Em todos os experimentos, um aumento de remoção mais significativo é observado nas primeiras horas. Com o passar do tempo e para massas maiores de turfa ocorre uma turvação na solução, devido à dissolução da MO na amostra. Esta solução absorve na mesma faixa de números de onda que os hormônios estudados. Desta forma, os experimentos foram mantidos até determinados tempos de contato, de tal forma que a quantidade de MO dissolvida em solução não interferisse na quantificação dos hormônios pela CLAE.

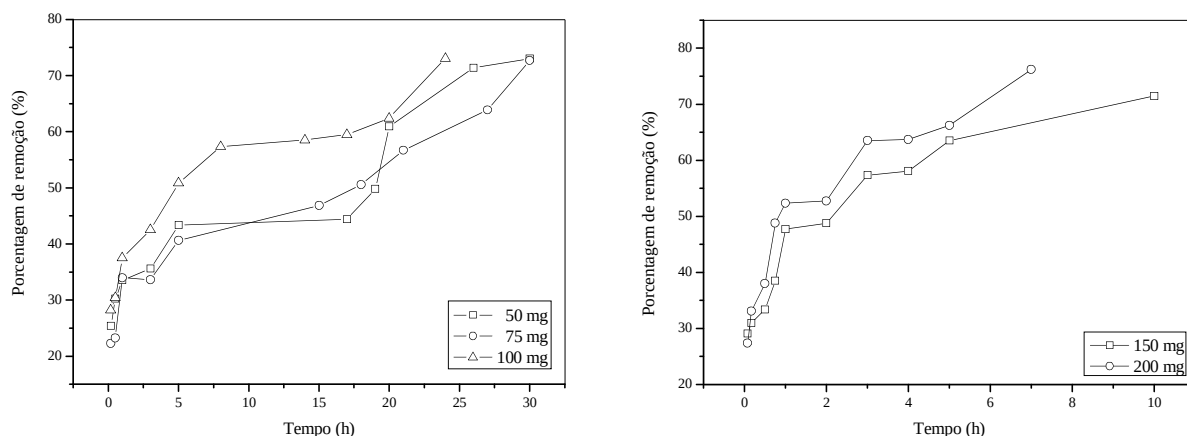


Figura 2. Variação da porcentagem de remoção do 17β -estradiol para as diferentes massas de turfa estudada.

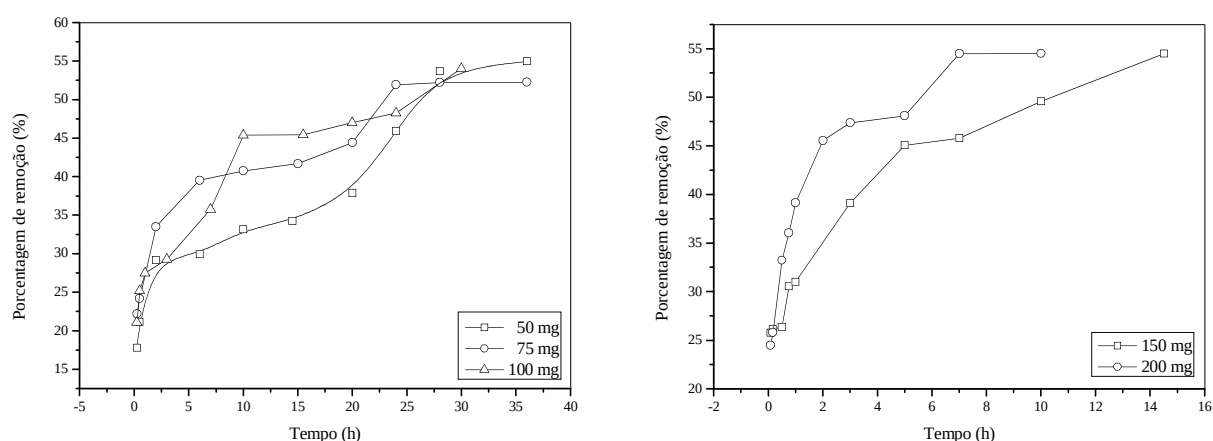


Figura 3. Variação da porcentagem de remoção do 17 α -etinilestradiol para as diferentes massas de turfa estudada.

Para todas as massas de turfa utilizadas, o percentual de remoção chegou a valores de 76% para o 17 β -estradiol e de 54% para o 17 α -etinilestradiol (**Tabela 1**), já descontando os valores relativos à porcentagem de recuperação dos hormônios na SPE. Entretanto, o aumento da massa de turfa resultou numa redução do tempo de adsorção. Assim, quanto maior a massa de turfa mais rápida a remoção de hormônio em solução. Em todos os experimentos, a porcentagem de adsorção foi menor para o 17 α -etinilestradiol do que para o 17 β -estradiol. Esta diferença deve estar ligada às particularidades estruturais de cada hormônio. O 17 α -etinilestradiol (**Fig. 1b**) possui características mais apolares do que o 17 β -estradiol, devido à presença do grupo etinil em sua estrutura, podendo desta forma ter menos afinidade pela turfa. Além disso, pelo mesmo motivo, nos teste de recuperação dos hormônios nos cartuchos de C18 na SPE, o primeiro mostrou menores porcentagens de recuperação (77%) do que o segundo (95%).

A concentração de hormônio em solução após a adsorção permaneceu praticamente constante para todos os casos, indicando que o limite de remoção já foi atingido no experimento de menor massa de turfa, sendo o fator limitante o tempo de exposição e as energias de interações entre a turfa, hormônios e solvente. Quando a solução torna-se diluída, a estabilização do soluto vai aumentando, sendo a consequência deste resultado a dificuldade de remover os últimos traços do soluto na solução. Novos experimentos de adsorção deveriam ser realizados de modo a avaliar estas questões, usando (por exemplo) menores massas de turfa, diferentes concentrações de hormônios, diferentes temperaturas. Apesar dos problemas citados, os resultados obtidos mostraram que o grau de adsorção da turfa em relação aos hormônios estudados abre perspectivas para a sua utilização na remoção destes contaminantes em efluentes.

Tabela 1. Resultados relativos à remoção dos hormônios de soluções aquosas pela de turfa.

Parâmetros de Adsorção	Massa de Turfa (mg)				
	50	75	100	150	200
17β-ESTRADIOL					
Tempo (h)	30	30	24	10	7
Porcentagem de Remoção (%)	73,053	72,718	73,215	71,508	76,225
Quantidade de Massa Adsorvida (mg g ⁻¹)	0,329	0,218	0,165	0,107	0,086
Concentração Após Adsorção (mg L ⁻¹)	0,022	0,022	0,022	0,023	0,018
17α-ETINILESTRADIOL					
Tempo (h)	36	36	30	14	10
Porcentagem de Remoção (%)	54,978	52,279	54,056	54,510	54,542
Quantidade de Massa Adsorvida (mg g ⁻¹)	0,323	0,205	0,159	0,107	0,080
Concentração Após Adsorção (mg L ⁻¹)	0,023	0,027	0,024	0,024	0,024

4. CONCLUSÃO

A turfa estudada mostrou-se potencialmente interessante no tratamento de soluções contendo hormônios, chegando a valores de remoção de até 76% para o 17 β -estradiol e de 54% para o 17 α -etinilestradiol. Para as soluções contendo maiores massas de turfa, o tempo de contato para atingir os mesmos valores de porcentagem de remoção foi menor do que para as soluções de menores massas. Entretanto, no final dos experimentos, os percentuais de remoção foram praticamente idênticos. Aparentemente, o limite de remoção foi atingido na primeira amostra. De maneira geral, a turfa empregada nos estudos de remoção de hormônios mostrou-se eficiente, demonstrando a potencialidade deste material para a recuperação de efluentes contaminados com estes compostos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. REFERÊNCIAS

Brown, P. A., Gill, S. A., Allen, S. J. 2000. Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.*, **34**: 3907-3916.

Fernandes, A. N., Almeida, C. A. P., Menezes, C. T. B., Debacher, N. A., Sierra, M. M. D. No Prelo. Removal of methylene blue from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*

Liu, R., Zhou, J. L., Wilding, A. 2004. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatog. A*, **1022**: 179-189.

Sun, Q.; Yang, L. 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.*, **37**: 1535-1544.

Von Post, L. 1924. *Committee Soil Science*, 287-304.

Química de minerais máficos do Sienito Pedra Branca (MG): implicações para as condições de cristalização

Bruna Borges Carvalho e Valdecir de Assis Janasi (Departamento de Mineralogia e Geotectônica)

**Rua do Lago, 562. Cidade Universitária Cep 05508-080 São Paulo-SP
Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências**

Abstract

The chemistry of pyroxene and biotite reflects important contrasts between different units of the Pedra Branca Syenite (SW Minas Gerais; ~610 Ma). One important unit made up of silica-saturated to undersaturated syenites, crystallized under strongly oxidizing conditions (~HM buffer) has magnesium-rich mafic minerals (phlogopite) and sodic pyroxenes, whereas quartz-bearing syenites crystallized under less oxidizing (~NNO buffer), and show as main mafic minerals hemo-ilmenite, Mg-rich biotite and calcic clinopyroxene, which in one unit coexists with orthopyroxene, indicating a distinct, subalkaline affinity.

Palavras-chave: sienito, condições redox, química mineral

Introdução

O Sienito Pedra Branca é um corpo intrusivo de idade neoproterozóica (~610 Ma; Topfner, 1996), de forma semi-circular, diâmetro aproximado de 13 km, localizado na região sul do Estado de Minas Gerais, formando área de relevo destacado na borda sudeste do Maciço Alcalino cretáceo de Poços de Caldas. É intrusivo na *Nappe* Socorro-Guaxupé (NSG), um terreno alóctone que cavalga, a leste, a porção SW do Cráton do São Francisco, e que resultou da convergência entre as placas São Francisco e Paranapanema no final do Neoproterozóico (Campos Neto & Caby, 2000). Em contraste com as *nappes* vizinhas, a NSG é caracterizada pela ocorrência de expressivos volumes de granito, e por metamorfismo de alta temperatura, que alcança a fácies granulito em suas porções basais; é interpretada como um terreno de arco magmático continental que se desenvolveu na margem da placa Paranapanema (Campos Neto, 2000).

O Sienito Pedra Branca é formado predominantemente por rochas de natureza potássica, e, ao lado do vizinho Sienito Capituva (Janasi, 1993), é interpretado como produto da fusão de horizontes enriquecidos no manto litosférico subcontinental previamente modificado por subducção (Janasi et al., 1993). Foi inicialmente considerado um produto da fenitização de rochas pré-Cambrianas (Ellert, 1959); entretanto Winters (1981), em estudo mais detalhado, demonstrou o caráter magmático da ocorrência. Mapeamento de semi-detalle realizado por Janasi (1996) revelou a presença de quatro unidades principais, todas de composição sienítica e dispostas em forma de semi-anel, que se diferenciam pela textura e conteúdo mineral. A área de relevo mais destacado é ocupada por sienitos laminados saturados (sem quartzo) a localmente insaturados (com nefelina) (SSIL). Externamente a esta unidade, e dela separada por um septo de granitos encaixantes, ocorrem sienitos laminados portadores de quartzo (SSLE); internamente, ocorre uma unidade de sienitos semelhantes, também supersaturados, mas mais grossos e com textura laminada melhor desenvolvida (SSL). O núcleo do plúton é ocupado por sienitos equigranulares finos a médios com foliação pouco desenvolvida (SSE). A intrusão do Maciço Alcalino de Poços de Caldas seccionou toda a metade ocidental do plúton, e provocou alteração metassomática local, associada ao contato com diques de fonólito.

Contrastes geoquímicos entre as diferentes unidades podem ser identificados, mas uma assinatura muito peculiar comum a todo o plúton se sobrepõe, com destaque para os elevados teores de elementos litófilos como K₂O (5,5-7,5%), Ba (4000-10000 ppm), Sr (2000-4000 ppm), além de outros incompatíveis como P₂O₅ (1,0-1,5%) e LREE (La= 100-300 ppm) (Janasi, 1996).

Neste trabalho, são apresentados dados de quimismo mineral (piroxênio e biotita) das principais unidades do Sienito Pedra Branca, que demonstram os importantes contrastes entre as unidades mapeadas, refletindo variações nos parâmetros intensivos, em especial as condições de oxidação.

Petrografia e Quimismo Mineral

Os sienitos das unidades supersaturadas SSE, SSL e SSLE apresentam características petrográficas semelhantes, como a presença de clinopiroxênio cálcico (diopsídio subidiomórfico de coloração verde claro). Na unidade SSE, além do diopsídio, ocorre ortopiroxênio (enstatita), como cristais pequenos de alto relevo e coloração marrom. O anfibólio presente é a hornblenda, de caráter tardio, denunciado pela forma irregular, substituindo total ou parcialmente o diopsídio.

O feldspato alcalino possui aspecto turvo (resultado de abundantes inclusões de hematita) e, em alguns casos, ocorre zonado. Em todas as unidades supersaturadas ocorrem pertitas, mais abundantes nas unidades centrais. Plagioclásio, com

An₂₀ (oligoclásio), foi observado apenas nas unidades supersaturadas, e é visto como raros cristais xenomórficos, com bordas corroídas, sempre englobado pelo feldspato alcalino.

A biotita em geral se associa ao piroxênio e com frequência é intersticial; na unidade SSE é rara, e em geral claramente secundária. . O quartzo é sempre intersticial, e está presente em proporções inferiores a 6%.

Entre os minerais acessórios, a apatita é muito abundante, e com frequência idiomórfica, enquanto a titanita é geralmente anédrica e pode ocorrer mantendo os minerais opacos, que têm forma subédrica a anédrica, e correspondem a intercrescimentos de ilmenita e hematita.

A unidade SSIL apresenta uma tendência alcalina que pode ser caracterizada pela ocorrência de piroxênios de cor verde mais pronunciadas, mais ricos em Na. Podem mostrar zoneamento, com cores intensas na borda. O anfibólio é uma edenita de cor verde claro, que ocorre sempre substituindo o piroxênio. A biotita aparece como pequenos cristais alaranjados sempre associados a outros minerais máficos, como o clinopiroxênio.

Os feldspatos alcalinos compõem mais 60% da rocha, e assim como nas unidades supersaturadas, apresentam hábito tabular e aspecto turvo. Em uma das amostras foi identificada nefelina, que apresenta hábito irregular e ocorre de forma intersticial, em proporções menores que 1%. Os minerais opacos que ocorrem nesta unidade são hematita e magnetita. A hematita é praticamente pura, com pequena proporção de lamelas de ilmenita, em contraste com as unidades supersaturadas.

As variações químicas observadas nos piroxênios das unidades presentes no plúton caracterizam a tendência alcalina da unidade SSIL, uma vez que os piroxênios dessa unidade são mais sódicos, enquanto os encontrados nas outras unidades apresentam caráter mais cálcico. A Figura 1 mostra os símbolos utilizados nos diagramas de variação.

O diagrama WEF (wollastonita-enstatita-ferrosilita)- Jd (jadeíta)- Ae (aegirina) (Fig. 2) demonstra a tendência alcalina dos piroxênios presentes na unidade SSIL. Nesta unidade o piroxênio torna-se mais sódico, chegando a egrina-augita.

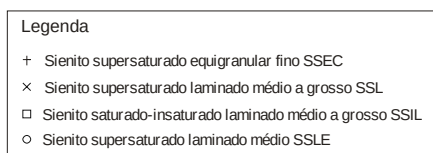


Figura 1: Simbologia utilizada para os diagramas de variação.

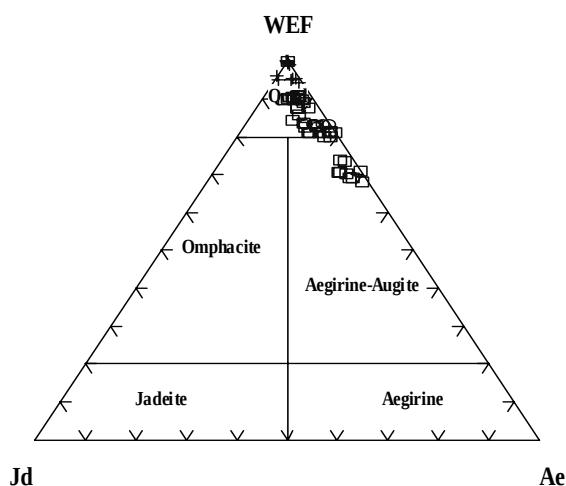


Figura 2: Diagrama classificatório WEF-Jd-Ae de piroxênios do maciço Pedra Branca..

O diagrama CaSiO₃ (wollastonita)- MgSiO₃ (enstatita)- FeSiO₃ (ferrosilita) (Fig. 3) foi utilizado para classificar os piroxênios. Os dados da unidade SSEC revelaram a presença de ortopiroxênio, sempre associado ao clinopiroxênio. Para a unidade SSLE observa-se que o piroxênio é mais rico em cálcico (diopsídio).

O diagrama binário $Fe^{3+} + Na^{+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Ca^{2+}$ (Fig. 4) representa uma troca catiônica importante que ocorre nos piroxênios. Os piroxênios da unidade SSIL admitem essa troca, tal fato resulta composições mais sódicas chegando a egrina-augita.

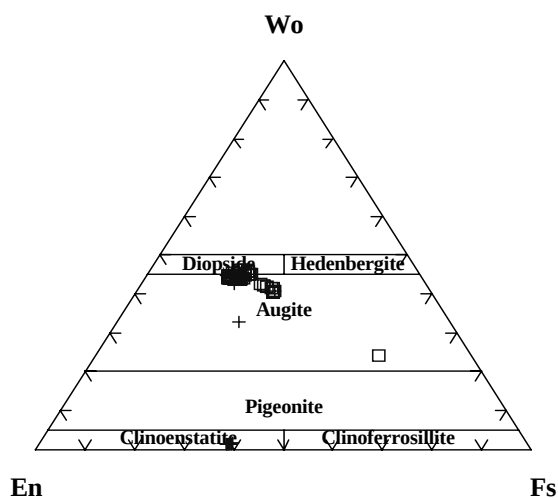


Figura 3: Diagrama classificatório Wo-En-Fs de piroxênios do maciço Pedra Branca.

Através dos dados químicos das biotitas presentes nas unidades estudadas foi possível obter um diagrama classificatório (Fig. 5), no qual observa-se uma tendência magnesiânica das mesmas, assim um enriquecimento da molécula flogopita pode ser observado nas unidades SSL, SSIL e SSLE. Diferentemente da unidade SSIL, as biotitas das unidades SSL e SSLE admitem maior quantidade de Al em sua estrutura cristalina.

O diagrama Ti x Mg# (Fig. 6) ilustra a tendência magnesiânica das biotitas da unidade SSIL em relação às unidades SSL e SSLE. A biotita da unidade SSLE apresenta maiores conteúdos em Ti, enquanto as da unidade SSIL possuem os maiores Mg#. É notável a presença de dois tipos de biotita na unidade SSL, ambas apresentam valores intermediários de Ti, e diferem na quantidade de Mg, fato que indica a existência de duas gerações distintas deste mineral.

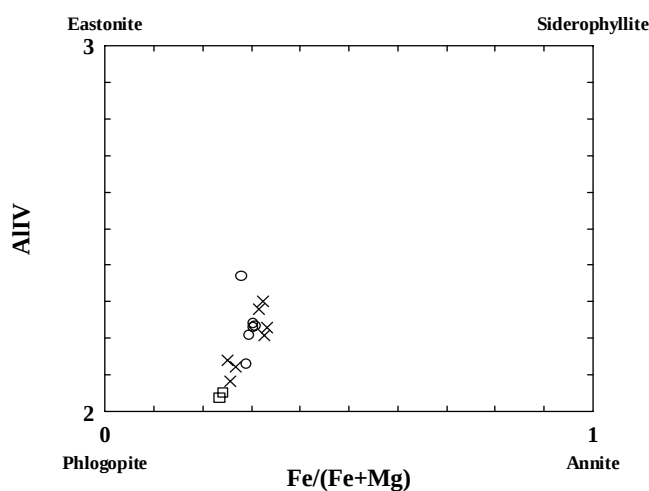


Figura 5: Diagrama para classificação de biotitas do sienito Pedra Branca.

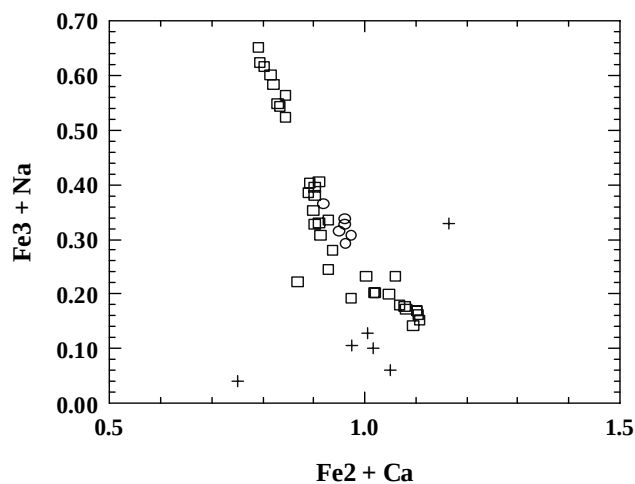


Figura 4: Diagrama $\text{Fe}^{3+}\text{Na} \times \text{Fe}^{2+}\text{Ca}$ para piroxênios do maciço Pedra Branca.

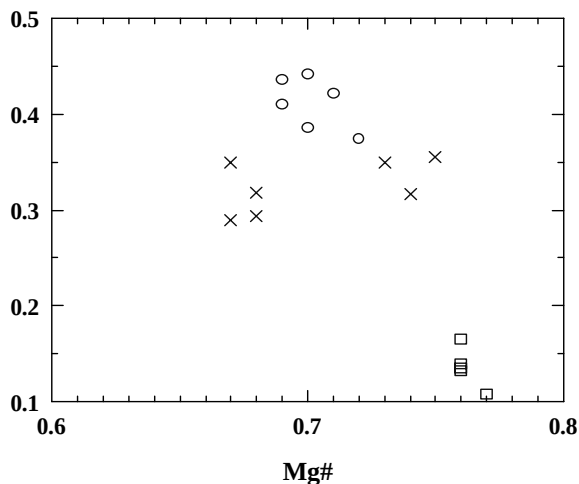


Figura 6: Diagrama Ti x Mg# para biotitas do sienito Pedra Branca.

Conclusões

As paragêneses e a química mineral evidenciam o forte contraste existente entre os sienitos da unidade saturada a insaturada (SSIL) e as demais unidades do Sienito Pedra Branca, que têm caráter supersaturado em sílica. A presença da associação hematita + magnetita na unidade SSIL demonstra o caráter fortemente oxidado dessa unidade (próximo ao

tampão HM), que se reflete na formação de minerais máficos mais magnesianos (flogopita) e de piroxênio rico no componente acmita, associado à troca catiônica $\text{Fe}^{3+} + \text{Na} = (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) + \text{Ca}$. As causas da extrema oxidação observada nesta unidade e sua possível relação com a formação de rochas com afinidades geoquímicas contrastadas (insaturadas x supersaturadas em sílica; com piroxênio alcalino x par ortopiroxênio + clinopiroxênio cálcico) serão objeto de estudos adicionais, envolvendo geoquímica de rochas e isotopia Sm-Nd.

Referências bibliográficas

- Campos Neto M.C. 2000. Orogenic systems from Southwestern Gondwana: An approach to Brasiliano-Pan-African cycle and orogenic collage in Southeastern Brazil. In: U.G. Cordani, E.J. Milani, A. Thomaz Filho & D.A. Campos (Eds.): Tectonic Evolution of South America. 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro, p. 335-365.
- Campos Neto, M.C., Caby, R., 2000. Lower crust extrusion and terrane accretion in the Neoproterozoic nappes of southeast Brazil. *Tectonics* **19**(4), 669–687.
- Ellert, R. 1959. Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. *Boletim FFCL/USP* **237**, 5-63.
- Janasi, V.A. 1992. Rochas sieníticas e mangerítico-charnoquíticas da região entre Caldas e Campestre, MG: aspectos petrológicos. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1992, 281 p.
- Janasi, V.A. 1993. Petrogenesis and tectonic setting of the neoproterozoic Capituva K-syenite, SW Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, 23(2): 129-138
- Janasi, V.A.; Vlach, S.R.F. & Ulbrich, H.H.G.J. 1993. Enriched-mantle contributions to the Itu granitoid belt, southeastern Brazil: evidence from K-rich diorites and syenites. In: A.N. Sial & V.P.Ferreira (Eds.): Proceedings of the workshop MAGMA. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **65** (supl.1), 107-118.
- Janasi, V.A. 1996. Os sienitos potássicos neoproterozóicos do maciço Pedra Branca, SW de Minas Gerais: geologia, petrografia e geoquímica. In: *Congresso Brasileiro de Geologia* **39**. *Anais...* Salvador-BA, p. 453-455.
- Töpfner, C., 1996. Brasiliano-granitoides in den Bundesstaaten São Paulo und Minas Gerais, Brasilien- eine Vergleichende studie. *Münchner Geol. Hefte* A17.
- Winters, A.A.M. 1981. A Geologia do Maciço Sienítico da Pedra Branca, Caldas-MG. São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, 92 p.

EVIDÊNCIAS DA INFLUÊNCIA DA PLACA DE NAZCA NOS MAGMAS TIPO OIB DOS CERROS VULCÂNICOS DA PATAGÔNIA ARGENTINA, ATRAVÉS DE DADOS GEOQUÍMICOS E ISÓTOPOS DE Sr-Nd

T. L. R. Jalowitzki¹, R. V. Conceição¹, Y. Orihashi², G. W. Bertotto³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500 - Prédio: 43129, Caixa Postal: 15.001, Bairro Agronomia, CEP: 91501-970 - Instituto de Geociências, Porto Alegre - RS, Brasil.

tiago.jalowitzki@ufrgs.br - rommulo.conceicao@ufrgs.br

²University of Tokyo, Yayoi 1-1-1, Bunkyo-Ku, 113-0032. Earthquake Research Institute, Tokyo, Japan.
oripachi@eri.u-tokyo.ac.jp

³CONICET – Universidad Nacional de La Pampa. Uruguay 151 (6300), Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
gwbortotto@yahoo.com.ar

ABSTRACT:

During the Cenozoic, there were large volumes of basaltic lava eruptions in the eastern Andes along the Chile trench, South America, which generated extensive volcanic plateaus in a geotectonic environment of continental “extra” back-arc. The outcropping volcanic products in the studied area are displaced from 36°13'S to 44°52'S and host ultramafic xenoliths. Twenty-three samples of volcanic basalts from 11 different localities were analyzed. These rocks are basanites-tefrites, trachybasalts and basalts of the alkaline series, with phenocrysts and/or xenocrysts of olivine, orthopyroxene and clinopyroxene. REE patterns for these rocks present similar variation with an expressive enrichment in LREE in relation to HREE. Multi-elemental diagram analyses allow the individualization of the basalts into two groups: Group I shows OIB-like characteristics with Th enrichment and Pb depletion, while Group II presents OIB-like characteristics with Pb, Ba and Sr enrichment, which is related to some influence of the subduction zone. Our conclusions are very close to the one reached by Stern et al. (1990) who classified the basalts in “cratonic” and “transicional”. However, our basalts from both groups resemble the “cratonic” ones and we address the difference from one to the other to different contribution proportion of fluids originated from the subducting slab.

Key words: alkali basalts, Argentine Patagonia, isotopic geochemistry.

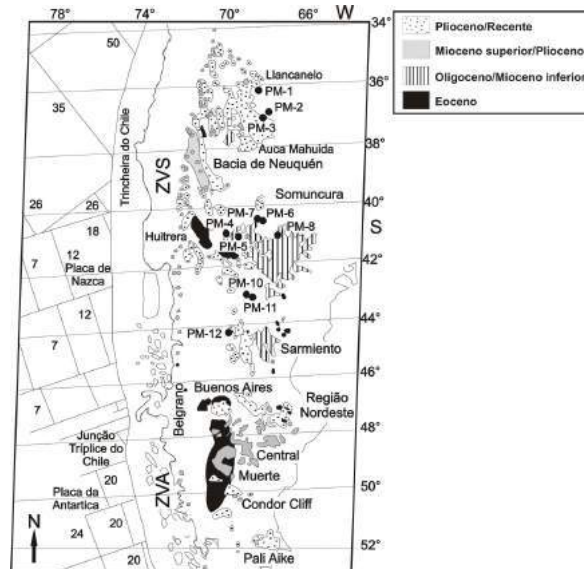
INTRODUÇÃO E GEOLOGIA REGIONAL:

O estudo da arquitetura, composição e evolução do manto litosférico é fundamental para o melhor entendimento da evolução da Terra, dinâmica da tectônica de placas, e da gênese de rochas direta ou indiretamente derivadas do manto. Durante o Cenozóico houve a erupção de grandes volumes de lava basáltica na margem oriental da cordilheira dos Andes, que geraram extensos platôs vulcânicos em um ambiente geotectônico de back-arc continental. A região oeste da América do Sul é caracterizada por um complexo sistema de placas tectônicas, no qual a placa continental Sul Americana interage diretamente com as placas oceânicas de Nazca, Antártica e Scotia. O magmatismo e o tectonismo gerados pelos processos de subducção dessas placas oceânicas sob a placa Sul Americana, formaram a Cordilheira do Andes, que, por sua vez, foi classificada em quatro zonas com atividade vulcânica de arco recente, controladas pela geometria das placas subductadas (Thorpe and Francis, 1979; Thorpe, 1984; Stern and Kilian, 1996), a saber: Zona Vulcânica Norte (ZVN - 5°N a 2°S), Zona Vulcânica Central (ZVC - 14°S a 27°S), Zona Vulcânica Sul (ZVS - 33°S a 46°S) e Zona Vulcânica Austral (ZVA - 49°S a 55°S). Existem algumas áreas na cordilheira em que não há ocorrência de atividade vulcânica e isso é consequência da subducção de baixo ângulo. Os produtos vulcânicos aflorantes no setor Sul da região de back-arc (36°S a 44°S) e, portanto, localizados atrás da zona vulcânica Sul, resultam em estruturas de cerros e platôs, em sua maioria, formados por rochas de natureza essencialmente máfica, com algumas composições ligeiramente evoluídas e escassos produtos mais diferenciados.

Os platôs e cerros vulcânicos da Patagônia Argentina variam desde basanitos fortemente subsaturados até andesitos basálticos supersaturados e a maioria das lavas têm características geoquímicas de OIB (Skewes & Stern, 1979; Kay *et al.*, 2004; Jalowitzki *et al.*, 2006; Orihashi *et al.*, 2006 e Mibe *et al.*, 2006), que hospedam xenólitos máficos e ultramáficos provenientes do manto litosférico (Bertotto, 2002 e 2003; Jalowitzki *et al.*, 2004; Rivalenti, 2004; Conceição *et al.*, 2005 e Schilling *et al.*, 2005). Stern *et al.* (1990) dividiu os basalts da Zona Vulcânica Sul, datados do Plioceno ao Quaternário, em “cratônicos” (não contêm contaminantes derivados da placa subductante e são parecidos com basalts OIB) e “transicionais” (contêm enriquecimento por componentes da placa subductante).

A área de pesquisa (Fig.1) abrange uma vasta extensão territorial e é distribuída, de forma paralela, por praticamente toda a extensão da ZVS. A região de coleta das amostras, do norte para sul, é composta pelos Cerros de La Laguna (PM-1; 36°13'S-68°26'W), Agua Poca (PM-2; 37°01'S-68°07'W), Huanul (PM-3; 37°18'S-68°33'W), Cerro Del Mojon (PM-4; 41°06'-70°13'W), Jacobacci (PM-5; 41°31'S-69°57'W), Aznares (PM-6; 40°48'S- 68°41'W), Estancia Alvarez (PM-7; 40°46'S-68°46'W), Praguaniyeu (PM-8; 41°20'S-67°54'W), Los Adobes (PM-10; 43°38'S-68°56'W), Paso De Indios (PM-11; 43°48'S-68°55'W) e Cerro de los Chenques (PM-12; 44°52'S-70°03'W).

Figura 1. Mapa da Patagônia modificado do mapa geológico da Argentina (Servicio Geológico Minero Argentino) de 1997, onde estão inseridos os Cerros vulcânicos (PM-1 ao PM-12), com exceção do PM-9, em que as amostras foram coletadas.



METODOLOGIA:

Com o objetivo de correlacionar quimicamente as rochas estudadas, foram realizadas análises para elementos maiores, menores, traço e de ETR em 23 amostras. A análise dos basaltos para elementos maiores e as concentrações de alguns elementos (Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Ba) foram determinadas por fluorescência de raios-x (XRF) e as concentrações de outros elementos traço foram obtidas através do método LA-ICPMS (Thermo Elemental Plasma-Quad 3), ambos no Earthquake Research Institute, na Universidade de Tokyo. As razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ foram geradas no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS, com o uso de espectrômetro de massa do tipo TIMS (VG SECTOR 54).

RESULTADOS:

Conforme o diagrama que relaciona álcalis ($\% \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) vs. $\% \text{SiO}_2$ (Le Maitre *et al.*, 1989) (Fig.2), pode-se classificar os basaltos como basanitos-tefritos, traquibasaltos e basaltos da série alcalina, com feno e/ou xenocristais de olivina, orto e clinopiroxênio. A partir do diagrama multielementar (Fig.3), normalizado para o manto primitivo de Sun & McDonough (1989), observa-se que, em geral, as rochas apresentam padrões muito similares, definindo um expressivo enriquecimento em ETR leves em relação aos ETR pesados ($\text{La}_\text{N}/\text{Lu}_\text{N}$ de 6,48 a 62,18) e são semelhantes aos basaltos “cratônicos” definidos por Stern *et al.* (1990), embora existam pequenas distinções no comportamento de alguns elementos. A distribuição dos elementos que compõem as rochas abordadas nesse trabalho permite a individualização de dois grupos com comportamentos distintos (Grupo I e Grupo II). Para a melhor compreensão dos dados geoquímicos abordados neste trabalho, foram realizadas 21 análises isotópicas nos sistemas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em amostras de rocha total. Os valores obtidos para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ estão entre 0,703144 e 0,704905. As razões de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ oscilam de 0,512689 a 0,512983 e o ϵNd varia de 0,99841 a 6,7461. O TDM oscila de 101,9084 a 587,0907.

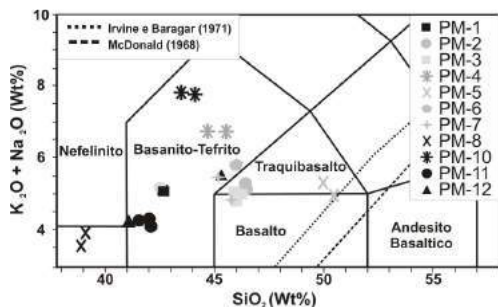


Figura 2. Diagrama com o total de álcalis vs. sílica (Le Maitre *et al.*, 1989) com as rochas estudadas. As linhas tracejadas indicam o limite entre rochas alcalinas e subalcalinas.

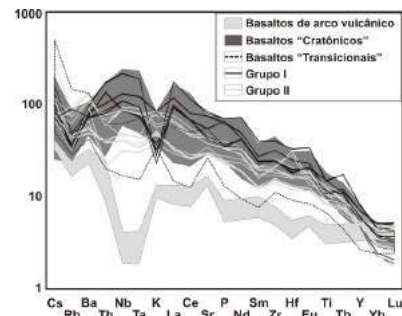


Figura 3. Diagrama multielementar normalizado para o manto primitivo de Sun & McDonough (1989), com os campos definidos por Stern *et al.*, 1990 e as rochas aqui estudadas.

DISCUSSÕES:

O estudo geoquímico dos basaltos permite-nos classificá-los em: Grupo I, composto pelas amostras La Laguna, Agua poca (PM2-A2), Praguaniyeu, Los Adobes, Paso de Indios e Cerro de los Chenques (PM12-A1), com comportamento semelhante a magmas OIB, caracterizado pela intensa depleção de Rb, K, Ti e Pb, com forte enriquecimento de Th, Nb, Ta e La no diagrama multielementar; e Grupo II, composto por Jacobacci, Aznares, Estancia Alvarez e Cerro de los Chenques (PM12-A2), também com característica OIB, mas com alguma influência da placa subductante, caracterizado pelo enriquecimento em Ba e Sr, e depleção em Rb, Th e U. O Grupo II ainda é composto pelas amostras de Agua Poca (PM2-A1 e A3), Huanul e Cerro del Mojon, que também demonstram influência da subducção, mas com variações mais amenas e distribuição homogênea no padrão dos elementos, com baixo enriquecimento em Ba, K, Pb e Sr, e anomalias negativas em Rb, U, Ta e Ti. O expressivo fracionamento de ETR pesados em relação à ETR leves e de HFSE em relação à LILE indica processos de re-enriquecimento ou metassomatismo mantélico. A fonte mantélica com influência de processos de subducção em rochas vulcânicas é sinalizada pela depleção relativa de HFSE, pelas relações mais elevadas de La_N/Ta_N (0,76 a 1,36) e enriquecimento de elementos móveis no fluido aquoso, como mostrado pelas razões geralmente mais elevadas de Ba_N/Nb_N (0,43 a 3,02) e Ba_N/La_N (0,54 a 2,94). As duas razões apresentam valores mais elevados (>1) nas amostras do Grupo II, apresentando razão mais baixa (<1) nas rochas do Grupo I. As baixas concentrações de ETR pesados caracterizam baixa taxa de fusão a profundidades de 70 km (Gorring *et al.*, 1997; Gorring & Kay, 2001). As razões de Ti_N/Y_N são maiores de 1 (um) em todas as amostras, sendo consequência de fusão profunda (zona da granada). O diagrama Pb/Ce vs. Ce demonstra que os basaltos em estudo poderiam ter sido gerados a partir de um manto depletado metassomatizado, com baixa taxa de fusão e com pouca influência de produtos da subducção. Cálculos realizados a partir do manto primitivo, por exemplo, ocasionariam em taxas em torno de 0,5% de fusão. Sob o ponto de vista de caracterização do ambiente tectônico, foram utilizados os diagramas de discriminação tectono-magmático que relacionam Nb, Zr e Y (Meschede, 1986) e Ti, P e Mn (Mullen, 1983). Esses diagramas indicam que as rochas estudadas são basaltos alcalinos intra-placa. As razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ (baixas) e de $^{143}Nd/^{144}Nd$ (intermediárias) são condizentes com as propostas por Hart & Zindler (1989) para basaltos tipicamente mantélicos e para basaltos que ocorrem na ZVS. Os resultados obtidos através do gráfico que relaciona Ba/Nb vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$ mostram que, com o progressivo aumento de $^{87}Sr/^{86}Sr$, a razão Ba/Nb permanece praticamente inalterada. Esse comportamento indica que a influência da placa subductante evidenciada pelas rochas do Grupo II ocorreu na fonte do magma, descartando a possibilidade de contaminação dos basaltos com a crosta durante a ascensão até a superfície. Essa informação é ratificada com as baixas razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$. Os diagramas que relacionam as razões de $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. $^{143}Nd/^{144}Nd$ e ϵNd vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$ com ambientes consagrados na literatura, possibilitam determinar que todas as amostras são do tipo OIB (manto profundo) (Fig.4). A heterogeneidade no comportamento geoquímico e isotópico entre as rochas estudadas pode ser atribuída às suas variações observadas nos gráficos que relacionam Ba_N/Nb_N e Ba_N/La_N vs. longitude dos cerros, que mostram um *trend* com razões mais elevadas nas porções mais próximas ao arco. Esse comportamento não se aplica à totalidade das rochas do Grupo I, pois La Laguna, Los Adobes e Paso De Indios apresentam razões Ba_N/Nb_N e Ba_N/La_N mais baixas (<1) mesmo estando em longitudes próximas à das rochas do Grupo II. Os gráficos que relacionam Ba_N/Nb_N e Ba_N/La_N vs. latitude podem auxiliar no melhor entendimento dos gráficos anteriores, pois as rochas do Grupo I que apresentam essa distribuição espacial estão próximas às regiões onde não há ocorrência de magmatismo por consequência da subducção de baixo ângulo do Pampeano (27°S – 33°S) e pelo GAP vulcânico relacionado à abertura das janelas astenosféricas (46°S – 49°S).

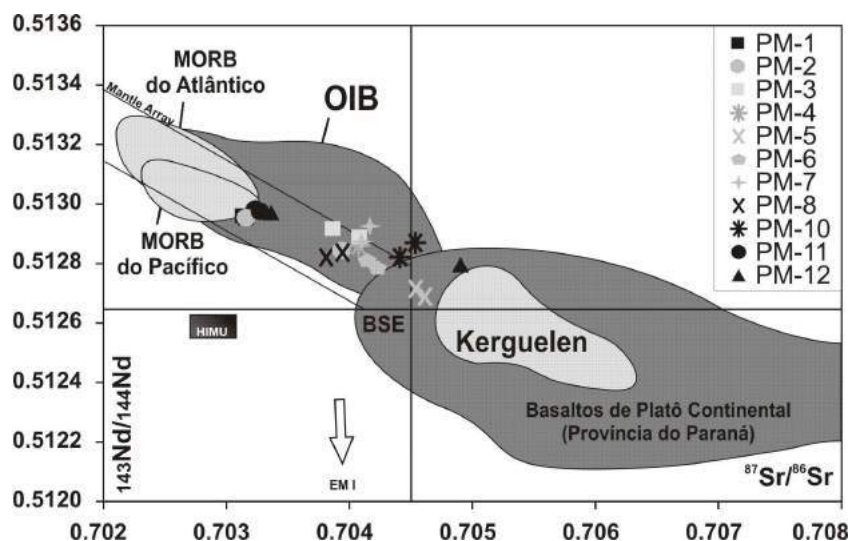


Figura 4. Diagrama que relaciona as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. $^{143}Nd/^{144}Nd$ com os ambientes consagrados da literatura (MORB, OIB e basaltos continentais) com as rochas em estudo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS:

A partir dos dados utilizados na realização desse trabalho e da classificação definida por Stern *et al.* (1990), os basaltos aqui estudados são do tipo OIB (“cratônicos”), sendo que as rochas que compõem o Grupo I apresentam enriquecimento em HFSE e as mais baixas razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, enquanto que as rochas do Grupo II enriquecem nos LILE e possuem as mais elevadas razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. O expressivo fracionamento de ETR pesados em relação à ETR leves e de HFSE em relação à LILE indica processos de re-enriquecimento ou metassomatismo mantélico para essas rochas. Portanto, os basaltos alcalinos, que caracterizam os cerros vulcânicos da ZVS, foram gerados a partir da fusão do manto litosférico depletado metassomatizado, com características geoquímicas e isotópicas OIB. Essa afirmação é explicada pelas baixas concentrações de ETR pesados, que são sugestivos de baixos graus de fusão a profundidades da zona da granada. A distribuição geográfica dos basaltos alcalinos da Patagônia Argentina pode auxiliar no esclarecimento das heterogeneidades no comportamento geoquímico e isotópico observado entre os Grupos I e II.

AGRADECIMENTOS: Ao CNPq (projeto de pesquisa 475990/2004-8).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- Bertotto, G.W., 2002. Xenolitos ultramáficos en el cerro De la Laguna, volcanismo basáltico de retroarco en el sureste de la provincia de Mendoza, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57 (4): 445-450.
- Bertotto, G.W., 2003. Evolución geológica y petrológica de los conos basálticos cenozoicos portadores de xenolitos ultramáficos del margen oriental de la Provincia basáltica Andino-Cuyana, provincias de La Pampa y Mendoza. *Unpublished PhD Thesis*, 196pp. *Universidad Nacional de La Plata, La Plata*.
- Conceição, R. V., Mallmann, G., Koester, E., Schilling, M., Bertotto, G. W., Rodriguez-Vargas, A., 2005. Andean subduction-related mantle xenoliths: isotopic evidence of Sr-Nd decoupling during metasomatism. *Lithos*, vol. 82, pag. 273-287, issues 3-4, 2005. *Publisher: Elsevier, Amsterdam, International. ISSN: 0024-4937*.
- Gorring, M. L., Kay, S. M., Zeitler, P. K., Ramos, V. A., Rubiolo, D. & Fernandez, M. I. (1997). Neogene Patagonian plateau lavas: continental magmas associated with ridge collision at the Chile Triple Junction. *Tectonics* 16, 1–17.
- Gorring, M. L. & Kay, S. M. (2001). Mantle processes and sources of Neogene slab-window magmas in southern Patagonia. *Journal of Petrology* 42, 1067–1094.
- Hart, S., Zindler, A. 1989. Constraints on the nature and development of chemical heterogeneities in the mantle. In: Peltier WR (ed.) *Mantle Convection: Plate Tectonics and Global Dynamics*. 261-387.
- Jalowitzki, T. L. R., Conceição, R. V., Koester, E., Mallmann, G., Chemale Júnior, F., 2004. Xenólitos ultramáficos do Cerro Agua Poca, Província de La Pampa, Argentina: um estudo de caso. *XVI Salão de Iniciação Científica, 2004, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- Jalowitzki, T. L. R., Conceição, R. V., Schilling, M., Koester, E., Bozetti, G., 2006. Geoquímica dos basaltos alcalinos da Patagônia: caracterização do ambiente tectônico. *XLIII Congresso Brasileiro de Geologia, 2006. Volume único. p.129 - 129, Aracajú, SE – Brasil*.
- Kay, S.M., Gorring, M., Ramos, V., 2004. Magmatic sources, setting and causes of Eocene to Recent Patagonian plateau magmatism (36°S to 52°S latitude). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*. 59 (4), 556-568.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Woolley, A.R., Zanettin, B., 1989. *A classification of igneous rocks and glossary of terms*. Blackwell, Oxford, 193 pp.
- Meschede, M., 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, 56: 207-218.
- Mibe, K., Orihashi, Y., Nakai, S., and Fujii, T., 2006. Element partitioning between transition-zone minerals and ultramafic melt under hydrous conditions. *Geophysical Research Letters*, vol. 33, L16307.
- Mullen, E. D. 1983. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62: 53-62.
- Orihashi, Y., Motoki, Akihisa., Miguel Haller., and H. Sumino., 2006. Petrogenesis of Somuncura plateau basalt in an extra-back arc province: Melting of hydrous wadsleyite beneath northern Patagonia. *Goldschmidt Conference Abstracts 2006*.
- Rivalenti, G., Mazzucchellia, M., Laurora, A., Ciuffia, S. I. A., Zanettib, A., Vannuccib, R., Cingolani, C. A., 2004. The backarc mantle lithosphere in Patagonia, South America. *Journal of South American Earth Sciences* 17 (2004) 121–152.
- Schilling, M., Conceição, R.V., Mallmann, G., Koester, E., Kawashitab, K., Hervé, F., Morata, D., Motoki, A., 2005. Spinel-facies mantle xenoliths from Cerro Redondo, Argentine Patagonia: Petrographic, geochemical, and isotopic evidence of interaction between xenoliths and host basalt. *Lithos*, vol. 82, pag. 485-502, issues 3-4, 2005. *Publisher: Elsevier, Amsterdam, International. ISSN: 0024-4937*.
- Skewes, M.A., Stern, C.R., 1979. Petrology and geochemistry of alkali basalts and ultramafic inclusions from the Pali-Aike volcanic field in southern Chile and the origin of the Patagonian plateau lavas. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 6, 3-25.
- Stern, C. R., Frey, F. A., Futa, K., Zartman, R. E., Peng, Z. & Kyser, T. K., 1990. Trace element and Sr, Nd, Pb, and O isotopic composition of Pliocene and Quaternary alkali basalts of the Patagonian plateau lavas of southernmost South America. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104, 294–308.
- Stern, C. y Kilian, R. 1996. Role of the subducted slab, mantle wedge and continental crust in the generation of adakites from the Andean Austral Volcanic Zone. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123: 263-281.
- Sun, S.-s & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. In: *Saunders, A. D. & Norry, M. J. (eds) Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society, London, Special Publications* 42, 313–345.
- Thorpe, R.S., 1984. The tectonic setting of active Andean volcanism, in Harmon, R.S. and Barreiro, B.A., eds, *Andean Magmatism*, Cheshire, Shiva Pub. Ltd., pp. 4-8.
- Thorpe, R.S. and Francis, P.W., 1979. Variations in Andean andesite compositions and their petrogenetic significance: *Tectonophysics*, vol. 57, pag. 53- 70.

ESTUDO DO CONTEUDO ORGÂNICO PARTICULADO (NATURAL) E MOLECULAR (CONTAMINANTES) NA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO, BRASIL

João Graciano Mendonça Filho¹; Taíssa Rêgo Menezes²; Antonio Donizeti de Oliveira¹; Ana Cristina de Oliveira Macedo³; Joalice de Oliveira Mendonça¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia, Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica

²PETROBRAS

³HRT - High Resolution Technology

Abstract

The Guanabara Bay is the second bigger bay of the Brazilian coast. The bay is one of most beautiful of the world and shelters an ample and protected natural environment, preponderant factor for the development of the region. Due the pollution of this ecosystem, today, the bay represents an important focus of environmental interest. In order to separate the particulate and molecular organic content of the bottom sediments from Guanabara Bay, thirty samples were collected from these sediments, however, preliminarily, twelve samples were analyzed. These twelve samples were submitted to techniques of organic geochemistry (Total Organic Carbon - TOC and GC and GC-MS analysis) to determinate the amount and quality of the molecular organic content, and microscopy (transmitted white light and incident ultraviolet light) to characterize the particulate organic content. The TOC values of the twelve samples range from 2.9 to 6.8 % indicating the high preservation degree of the organic matter. The results of the microscopy investigation showed that occur a predominance of amorphous organic matter (AOM) over the palynomorphs and phytoclasts. The liptinitic material showed a light yellow-greenish yellow fluorescence color. The percentages of AOM, the TOC values and fluorescence color indicate a high degree of preservation of the organic matter. The integration of the results from organic geochemistry and microscopy techniques indicate that the sediments of the Baía de Guanabara present very high hydrocarbon pollution, deposited in dysoxic-anoxic environment.

key words:Guanabara Bay; Particulate Organic Components; Organic Pollutants

1. Introdução

Situada no Estado do Rio de Janeiro, a Baía de Guanabara ocupa uma área de aproximadamente 400 km². É a segunda maior baía da costa brasileira e abriga importante sistema estuarino, constituindo um amplo e protegido refúgio ambiental natural, fator preponderante para o desenvolvimento da região. Devido à poluição deste ecossistema, hoje a baía representa um importante foco de interesse sócio-ambiental. Considerada um dos ambientes costeiros mais degradados do país, esta recebe, diariamente 400 toneladas de esgoto doméstico, 64 toneladas de lixo orgânico industrial, 300 quilos de metais pesados e 7 toneladas de óleo (FEEMA, 1990).

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho consistiu em separar os componentes orgânicos particulados (naturais) dos orgânicos moleculares (contaminantes), através de parâmetros geoquímicos a fim de compreender a degradação ambiental.

3. Métodos de estudo

Com o intuito de determinar o grau de contaminação por componentes orgânicos moleculares, 30 amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara foram coletadas utilizando o amostrador de fundo - *Van Veen*. Deste total, 15 amostras foram analisadas, numa fase preliminar, para o estudo da matéria orgânica particulada e molecular, utilizando-se técnicas de geoquímica orgânica composicional e molecular (Iemma, 2001; Mendonça Filho *et al.*, 2001, 2002, 2004, 2005).

Foram realizadas análises geoquímicas (COT - Carbono Orgânico Total e ST - Enxofre Total) e de microscopia em luz branca transmitida (LBT) e luz azul incidente (fluorescência) em 15 amostras de sedimentos *in natura*. Após essas análises, as amostras passaram por um processo de extração e tratamento com solvente orgânico (diclorometano) e foram, novamente submetidas à análises de COT e ST, além de análises cromatográficas (Cromatografia Gasosa e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas).

A técnica de palinofácies envolveu o exame qualitativo e quantitativo (contagem de 300 a 500 partículas) tanto da matéria orgânica total quanto da distribuição das diversas classes de componentes orgânicos nos sedimentos estudados e sua correlação com as análises organogeoquímicas (Tyson, 1995; Mendonça Filho, 1999).

As técnicas de microscopia foram utilizadas com a finalidade de caracterizar os componentes orgânicos particulados presentes nos sedimentos, determinar a contribuição dos componentes orgânicos particulados derivados dos diversos grupos da matéria orgânica (fitoclastos, palinórfos e matéria orgânica amorfa), determinar a composição e conteúdo orgânico dos componentes através do Carbono Orgânico Total (COT) e caracterizar, através da coloração de fluorescência, o estado de preservação dos componentes orgânicos.

4. Resultados e Conclusões

A análise qualitativa, sob luz branca transmitida e fluorescência, revelou a presença dos componentes orgânicos particulados do tipo fitoclasto opaco e não-opaco, cutícula/membrana, esporórfio, dinocisto (microplâncton marinho) *Botryococcus* (microplâncton de água doce), matéria orgânica amorfa (M.O.A.) e zoomórfio (Figura 1).

A análise quantitativa mostrou o predomínio de M.O.A. com fluorescência de coloração amarela, indicativa de uma intensa atividade microbiológica. A partir da observação da intensidade da coloração de fluorescência da M.O.A. e dos esporórfios e microplâncton (amarelo claro ao amarelo esverdeado) e das análises do teor de oxigênio efetuadas na coluna de água, quando da coleta do material (0,17 a 1,31 mgO₂ / l de água), constatou-se que a maior parte das amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara foi depositada em um ambiente sub-óxico / disóxico, favorecendo a preservação química.

Os resultados de COT e ST das amostras *in natura* variaram de 2,9 a 6,8% e 0,6 a 1,5%, respectivamente, representando tanto o carbono e o enxofre presente na matéria orgânica particulada (natural) quanto na matéria orgânica molecular (contaminação). Entretanto, os resultados obtidos após o tratamento com solvente orgânico (COT de 2,5 a 5,8% e ST de 0,5 a 1,2%), representam somente os valores relativos à matéria orgânica particulada (natural). A diferença entre os resultados das análises dos sedimentos *in natura* e após tratamento com diclorometano (na ordem de 0,4 a 1,0% de COT e 0,1 a 0,3% de ST), foi considerada como sendo o conteúdo de contaminantes presentes nas amostras analisadas.

No geral, a fração dos hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos presente, apresentou um típico perfil de fonte petrogênica, com o predomínio dos isômeros maduros. Os valores mais baixos do IPC (Índice Preferencial de Carbono) e as razões Pristano/Fitano mais elevadas revelaram as áreas de maior impacto ambiental, indicando que a matéria orgânica presente é uma contribuição, principalmente, de fontes petrogênicas. Os resultados de UCM (*Unresolved Complex Mixture*), HC (Hidrocarbonetos Totais) e dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (16-HPAs) e seus derivados metilados, revelaram níveis significativos para as amostras localizadas nas áreas expostas à atividades petrogênicas.

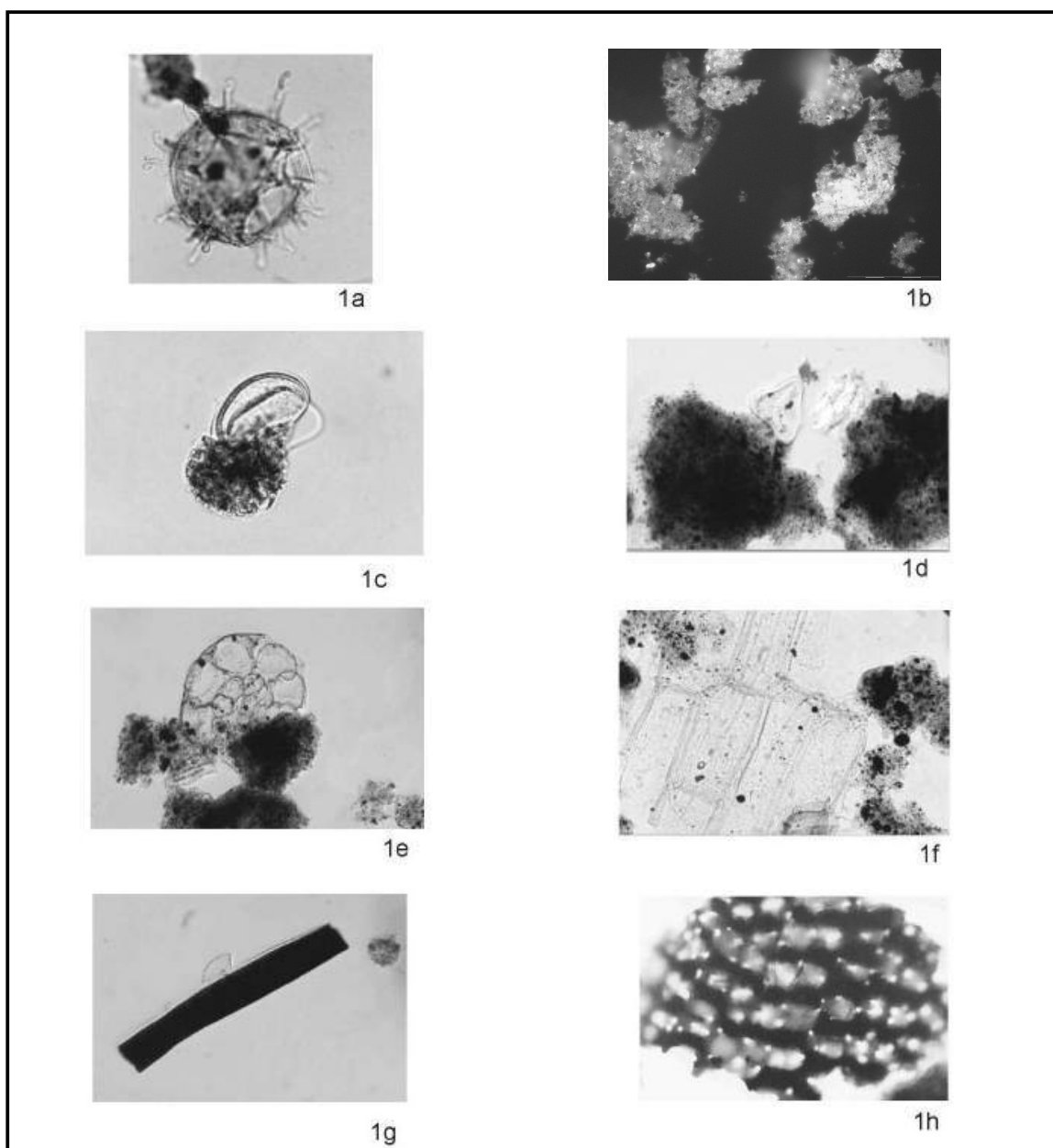


Figura 1: **1a** – Dinocisto (aumento 1000x/óleo de imersão); **1b** – M.O.A. com intensa fluorescência (aumento 200x); **1c** – *Botryococcus* (aumento 400x); **1d** – M.O.A. e esporo (aumento 1000x/óleo de imersão); **1e** – Palinoforaminífero (zoomorfo, aumento 400x); **1f** – Cutícula (aumento 1000x/óleo de imersão); **1g** – Fitoclasto opaco (aumento 200x); **1h** – Fitoclasto não-opaco bioestruturado do tipo perfurado.

Todas as fotomicrografias em luz branca transmitida, com exceção da fotomicrografia 1b, em luz azul incidente (fluorescência).

Referências Bibliográficas

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente 1990. *Projeto de Recuperação Gradual do Ecossistema da Baía de Guanabara*, Rio de Janeiro, 128 p.

Iemma, M. B. 2001. Estudos dos Componentes Orgânicos Particulados nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: uma contribuição à caracterização da degradação ambiental. Monografia de Final de Curso de Graduação, Instituto de Geociências, UFRJ, 70p.

Mendonça Filho, J.G. 1999. Aplicação de estudos de palinofácies e fácies orgânicas em rochas do Paleozóico Superior da Bacia do Paraná, sul do Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 254 p.

Mendonça Filho, J.G., Elias, V.O., Macedo, A.C.O., Iemma, M.B., Menezes, T.R.. 2001. Estudo dos Componentes Orgânicos Particulados Presentes nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: Uma Contribuição à Caracterização da Degradação Ambiental. *In: SBGq, VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Anais, CR-ROM – ref 031.*

Mendonça Filho, J.G., Iemma, M.B. Carvalho, M. A, Menezes, T.R. 2002. Aplicação de Técnicas Organogeoquímicas & Organopetrográficas na Caracterização da Degradação Ambiental da Baía de Guanabara. *In:SBG, 41º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, p. 245.*

Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Oliveira, E.A., Iemma, M.B. 2004. Caracterização da Contaminação por Petróleo e seus derivados na Baía de Guanabara: Aplicação de Técnicas Organogeoquímicas e Organopetrográficas. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ, 26: 69-78.*

Mendonça Filho, Menezes, T.R., Oliveira, E.A., Macedo, A.C.O. 2005. Quantificação e qualificação da contaminação por petróleo e seus derivados na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. *In: 8º Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e XIV Semana de Geoquímica, Anais, p. 519-522.*

Tyson, R. V. 1995 . *Sedimentary Organic Matter*. Chap. & Hall, Londres, 615 pp.

O POLÔNIO-210 EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUIFERO TUBARÃO NAS CIDADES DE RIO CLARO (SP) E ÁGUAS DE SÃO PEDRO (SP)

CATALÁN, D. A. & BONOTTO, D. M.

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus Rio Claro

Departamento de Petrologia e Metalogenia – Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE)

e-mail: dcatalan@rc.unesp.br e dbonotto@rc.unesp.br

Abstract

The aim of this work is to describe a method used for evaluating Polonium (Po-210) in waters. The technique was applied to underground water samples, collected at Rio Claro and Águas de São Pedro cities, São Paulo State, Brazil. Four tubular wells drilled at the Tubarão Group aquifer system were sampled for radiochemical analysis. Alpha spectrometry was used to obtain Po-210 activity concentration data. The technique was successfully applied and was very appropriate to supply the radiometric data. The values ranged between 0.9 and 8 mBq/L, that are significantly lower than the maximum allowable activity concentration established by WHO.

Keywords: radioactivity, underground water, Polonium

Introdução

Radionuclídeos gerados na estratosfera ou troposfera como o ^3H , o ^{14}C e o ^{36}Cl têm sido utilizados em estudos hidrológicos, sobretudo para a datação de águas subterrâneas. Além destes radionuclídeos cosmogênicos, contribuem também, como fonte natural de radioatividade nas águas, elementos que estão presentes na Terra desde a sua formação, como o Urânio, Tório e Potássio. A crescente presença de radionuclídeos nos recursos hídricos, em decorrência de processos tecnológicos (mineração/processamento de minerais portadores de radioelementos, fertilizantes fosfatados), testes nucleares, descarga de efluentes em instalações nucleares, conflitos armados utilizando artefatos nucleares, ou manuseio de fontes radioativas manufaturadas levou a Organização Mundial de Saúde a estabelecer em sua legislação atual uma grande lista de radionuclídeos para os quais foram propostos valores de referência para a sua ingestão nas águas. Dentre eles está o Polônio (Po-210), cujo limite para ingestão em águas potáveis corresponde a 0,2 Bq/L (WHO, 2002). Diante do exposto, a preocupação com a qualidade dos recursos hídricos baseada na presença de Po-210 dissolvido na água, é objeto de interesse desse trabalho. Algumas das propriedades físicas do elemento químico polônio estão apresentadas na Tabela 1.

Este trabalho descreve o método utilizado para a quantificação de polônio proveniente de águas subterrâneas ocorrendo nas cidades de Águas de São Pedro e Rio Claro, ambas no estado de São Paulo. O trabalho desenvolvido faz parte de pesquisa de iniciação científica que está sendo apoiada pelo PIBIC- CNPq- UNESP.

Tabela 1 – Propriedades físicas do polônio, segundo BARBALACE, K. L. (1995-2007)

Número atômico	84	Massa atômica média	208,9824
Grupo	16	Ponto de ebulição, K	1235
Período	6	Densidade a 300K, g/cm ³	9,3
Volume atômico, cm ³ /mol	22,23	Entalpia de atomização a 25° C, kJ/mol	134
Raio atômico, Å	1,53	Entalpia de vaporização, kJ/mol	60,3
Raio covalente, Å	1,46	Ponto de fusão, K	527
Raio iônico, Å	2,3	Volume molar, cm ³ /mol	22,73
Estado de oxidação	4,2	Calor específico, J/gK	0,12
Elétrons de valência	6s ² p ⁴	Estado físico a 20°C e 1 atm	Sólido
Calor de fusão, kJ/mol	60,1		

Amostragem:

As amostras foram coletadas em poços tubulares profundos que interceptam o aquífero Tubarão e armazenadas em galões de polietileno. O volume de cada amostra foi de aproximadamente 20 litros (Tabela 2). O local para a coleta de amostra em Rio Claro situa-se no Clube de Campo da cidade, onde o poço atende a demanda de recreação oferecida pelo clube. Em Águas de São Pedro, a coleta foi realizada em três pontos (Gioconda, Juventude e Almeida Salles) que correspondem a poços perfurados em 1936 pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), com a finalidade de exploração de petróleo. Dados sobre estes pontos podem ser encontrados na Tabela 2.

Após a coleta, as amostras foram transportadas até o LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus Rio Claro), onde foram preparadas para a análise.

Metodologia:

As várias etapas analíticas relacionadas com aquisição dos dados radiométricos estão descritas a seguir.

Filtragem: Através de um Kitassato acoplado a um compressor, para auxiliar e otimizar a filtragem, e a um funil de porcelana, a filtragem ocorreu por meio de papel de filtro (descartado após a filtragem) para reter as partículas grosseiras que poderiam estar contidas nas amostras.

Decantação: Após a filtragem e a disposição da amostra em galão de vidro, adicionaram-se sucessivamente, HCl para redução do pH até 2, 6 mL de cloreto férrico (FeCl_3), 0,2mL de traçador radioativo (“spike”) ^{209}Po (0,67 Bq/ml), que apresenta atividade igual a 0,13 Bq e 200 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH). Após a adição de todas as substâncias, deixou-se em descanso por um período de 15 a 20 dias para que ocorresse a total precipitação dos elementos em suspensão presentes na água.

Tabela 2 – Dados referentes aos pontos de coleta das amostras analisadas, segundo BONOTTO (2001) e KIMMELMANN e SILVA et.al (1987)

PARÂMETRO	UNIDADE	RIO CLARO	JUVENTUDE	GIOCONDA	ALMEIDA SALLES
Latitude		22°24'30" S	22°35'30"S	22°35'30"S	22°35'30"S
Longitude		47°29'05"W	47°53'38"W	47°53'38"W	47°53'38"W
Altitude	m	560	530	530	530
Profundidade do poço	m	199	469	625	329
Profundidade do início do aquífero	m	80	290	255	323
Nível potenciométrico	m	526	-	>530	> 530
Ponto de coleta		Clube de Campo	DNPM 55	DNPM 112	DNPM 22
Temperatura	°C	22	25	23	26
pH	-	9,2	8,7	6,4	8,5
Volume amostrado	L	20,2	20,2	20,6	19,7

Centrifugação: O material proveniente da decantação, após a retirada do líquido sobrenadante, foi submetido à centrifugação a uma velocidade de 2700 rpm por um período entre 5 a 10 minutos, dependendo da quantidade de particulado em suspensão, para a total recuperação da fase sólida. Após o material ser recuperado e concentrado no fundo do tubete, a água excedente foi descartada e a parte sólida retirada com o auxílio de ácido clorídrico 8 M (HCl 8M), sendo posteriormente transferido para um béquer de teflon devidamente identificado.

Concentração do Particulado: O material presente no béquer de teflon contém mistura de ácido clorídrico 8M onde está presente o elemento de interesse, o polônio, além de outros interferentes. O béquer então foi submetido ao aquecimento em chapa aquecedora a uma temperatura entre 200 e 250°C até a completa evaporação do ácido, restando apenas o material sólido de interesse.

Digestão em Ácido Perclórico: Ao material obtido pela evaporação total do ácido, adicionaram-se 10 mL de ácido clorídrico 8 M e mais 1 mL de ácido perclórico 70%, para a destruição total de matéria orgânica presente na amostra. A digestão completa ocorreu por meio do aquecimento em chapa a uma temperatura de 200°C por um período de aproximadamente 45 minutos; após essa etapa, ocorreu adição de HCl 8M e uma nova filtragem visando reter eventuais materiais sólidos não digeridos.

Separação do Ferro: Após a filtragem, o Fe^{3+} , que foi adicionado à amostra de água foi separado mediante extração com solvente orgânico (éter etílico). A extração foi realizada mediante a utilização de um funil de separação, onde quantidades iguais de éter etílico e amostra em meio ácido (HCl 8M) foram adicionadas. No funil de separação, o solvente entra em contato com a fase inorgânica (solução obtida da etapa de digestão da amostra), e ocorre a transferência do ferro para a fase orgânica, mediante vigorosa agitação. O resíduo contendo ferro foi descartado.

Ajuste do pH: Para que haja o ajuste do pH, foi adicionado à amostra água destilada, hidroxilamina cloridrato e citrato de sódio; então, ajustou-se o pH para 2, por meio da adição de solução de hidróxido de amônio concentrado (NH_4OH). Esse processo foi realizado após a evaporação completa do éter, por meio da exposição a lâmpada infra-vermelha.

Fixação do Polônio: Ao frasco contendo a amostra com o pH ajustado, foi inserido um disco de resina/cobre para a deposição do polônio. Essa deposição efetuou-se mediante a utilização de uma chapa aquecedora mantida em agitação constante, a uma temperatura entre 80 e 90 °C, por um período de 90 minutos (LIMA, 2000). Em seguida o disco foi retirado da solução, lavado com água destilada e seco sob lâmpada de secagem. Após a obtenção do disco contendo Po-

210 fixado, efetuou-se a quantificação deste radionuclídeo através de um espectrômetro alfa via detector de Si(Au), ou seja, caracterizou-se a emissão alfa de 5,3 MeV associada ao Po-210.

Mensuração da Atividade do Po-210 :A atividade do Po-210 foi determinada pela comparação com a atividade do Po-209, que foi o traçador adicionado inicialmente à amostra. A atividade relacionada ao Po-210 corresponde à taxa de desintegração conhecida do Po-209, multiplicada pela razão entre a contagem total no pico do Po-210 e a contagem total no pico do Po-209 (POET et al., 1972).

Espectrometria Alfa :A mensuração do Po-210 por espectrometria alfa é uma técnica bastante sensível pela qual tanto o Po-208 como o Po-209 podem ser usados para controlar o rendimento durante a separação química; o Po-210 pode ser identificado sem erros por espectrometria alfa, além de sua extração ser bastante simples (EAKINS & MORRISON, 1978; LIMA, 2000). Esse foi o modo de mensuração utilizado no trabalho. Para a espectrometria alfa dos discos produzidos nesse trabalho, foi utilizado um sistema espectrométrico instalado no LABIDRO, utilizando um detector semicondutor constituído por um cristal de silício do tipo N. Para tal leitura, foram usados detectores de Si(Au) da ORTEC. Esses detectores trabalham sob polarização reversa, tendo sido inseridos em câmaras de formato cilíndrico, com duas saídas distanciadas de 90°, as quais são conectadas a um vacuômetro e bomba de vácuo. A tampa de cada câmara possui uma abertura com rosca, onde se encontra instalado um conector BCN-Microdot e um porta-amostra destinado a abrigar o disco contendo o material radioativo a ser analisado.

A saída com conector BCN é ligada diretamente a um pré-amplificador, para a detecção dos pulsos negativos provenientes dos pares elétrons-lacunas criados pelas partículas alfa que atingem a junção PN do diodo. O detector é polarizado por uma fonte de corrente contínua com controle de tensão; nas análises foram utilizados valores de 50 ou 130 Volts. Os pulsos provenientes do pré-amplificador, convertidos para um formato apropriado, são conduzidos até o amplificador, onde são amplificados até um nível requerido para o próximo estágio, no caso, uma interface necessária ao acoplamento com um microcomputador, que emprega um software de análise (MAESTRO) simulador de um multicanal (1024 canais), responsável pela aquisição de dados e a geração de espectros.

Resultados e Discussão

A atividade do traçador (Po-209) adicionado a cada amostra correspondeu a 0,1332 Bq. A partir desse valor, a atividade do Po-210 pôde ser calculada pela relação existente entre as taxas de contagem dos dois radionuclídeos com suas respectivas atividades, isto é :

$$\text{Atividade do Po-210} = \frac{\text{Taxa de contagem Po-210} * \text{Atividade Po-209}}{\text{Taxa de contagem Po-209}}$$

Tabela 3 – Resultados das análises realizadas.

Sigla *	Tempo (min.)	Nuclídeo	Região (canal)	Contagens Totais	Contagens Líquidas	Taxa de contagem (cpm)	Atividade A209 (Bq)	Atividade A210 (mBq)	Ativ./vol. A210 (mBq/L)
RCL	1449,097	Po 209	544 – 580	309	307	0,211856	0,13	-	-
		Po 210	610 – 628	50	49	0,033814	-	21	1
GIOC	1451,609	Po 209	531 – 557	436	429	0,295534	0,13	-	-
		Po 210	580 – 606	272	267	0,183934	-	83	4,1
Alm.	1444,790	Po 209	537 – 567	346	339	0,234636	0,13	-	-
		Po 210	575 – 611	414	409	0,283086	-	160	8
JUV	1444,169	Po 209	510 – 532	188	187	0,129486	0,13	-	-
		Po 210	566 – 576	26	26	0,018003	-	18	0,9

* RCL: Rio Claro- Clube de Campo; GIOC: Gioconda; Alm.: Almeida Salles e JUV: Juventude.

Por meio das ferramentas do software MAESTRO pôde chegar-se a dados de interesse como o intervalo dos canais associados aos picos de leitura, o canal de ocorrência de pico associado a cada radionuclídeo, pico de contagem de cada nuclídeo, de leitura e as contagens totais associadas a cada radionuclídeo. Todas as amostras analisadas apresentaram leituras satisfatórias dos dois radionuclídeos investigados, confirmando dessa maneira a presença de Po-210 na água. Na Tabela 3 constam os dados obtidos a partir da análise dos espectros ilustrados nas Figuras 1 a 4.

Observa-se que todos os gráficos apresentam na região central do espectro dois grandes picos, que correspondem às leituras do Po-209 e Po-210 respectivamente. Os valores que na horizontal vão de 0 até 1024 são referentes ao canal onde é feita a leitura; já os valores na vertical são referentes às contagens em cada canal.

Analisando os gráficos e os valores apresentados na Tabela 3, observa-se que o ponto referente à amostra Almeida Salles, no município de Águas de São Pedro, apresentou maior leitura, 8 mBq/L, ou seja, maior atividade do Po-210. Esse resultado é cerca de 9 vezes superior à menor leitura encontrada (Juventude, 0,9 mBq/L). O maior valor encontrado de 8 mBq/L, que é bem inferior ao limite estabelecido por WHO (2001) para ingestão de Po-210 nas águas.

Conclui-se, assim, que o método empregado para a quantificação de Po-210 é eficaz e bastante sensível. O método é confiável, assegurando que a extração e quantificação são de boa exequibilidade. Dessa forma, pode ser aplicado na avaliação da qualidade dos recursos hídricos quanto a esse radionuclídeo.

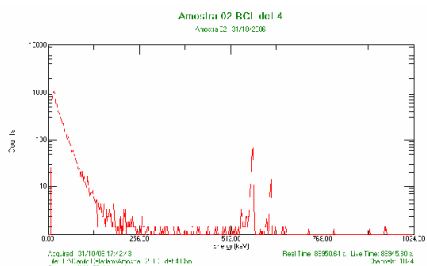


Figura 1 – Amostra de água subterrânea coletadas em Rio Claro (SP)-Clube de Campo.

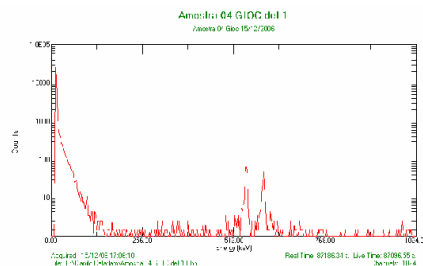


Figura 2 – Amostra de água subterrânea da “fonte” Gioconda- Águas de São Pedro (SP).

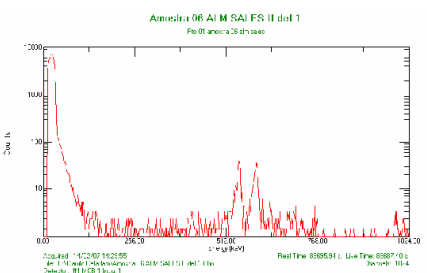


Figura 3 – Amostra de água subterrânea da “fonte” Almeida Salles- Águas de São Pedro (SP).

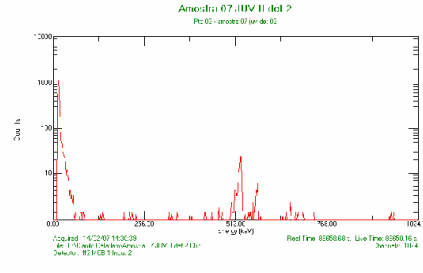


Figura 4 - Amostra de água subterrânea da “fonte” Juventude- Águas de São Pedro (SP).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho, bem como o incentivo obtido pela bolsa de Iniciação Científica junto ao programa PIBIC- CNPq - UNESP.

Referências

- ALMEIDA, K. Y. M. , **Uso do Po-210 na avaliação da taxa de sedimentação na Floresta Estadual “Navarro de Andrade”, Município de Rio Claro, São Paulo, SP.** 2003. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ecologia) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Rio Claro, 2003.
- BARBALACE, K. L. 2007. **Periodic Table of Elements: Elements Polonium- Po.** EnvironmentalChemistry.com. 1995 – 2007. Acesso on-line em 18/7/2007. <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/Po.html>
- BONOTTO, D.M. **Dissolved radioelements in (oil) water in Paraná basin, Brazil.** Water-Rock Interaction 2001.Vol 2. p. 1485-1488. 2001.
- EAKINS, J.D. & MORRISON, R. T. A new procedure for the determination of lead-210 in lake and marine sediments. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, Great Britin, v. 29, p. 531-536, 1978.
- KIMMELMANN e SILVA, A. A.; YOSHIAGA, S.; MURAKAMI, H.; MATTOS, J.A., **Novos aspectos hidrogeológicos, hidroquímicos e isotópicos das águas termominerais de Águas de São Pedro, no Estado de São Paulo.** 1987. In: Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos, 7. Salvador . Anais Salvador, v.4, p. 26-40.
- MAHAN, B. H., **QUÍMICA- Um curso Universitário 2ª Edição.** Ed. 2ª. 1972. p.656.
- LIMA, J. L. N., **Hidroquímica pluvial e fluvial na Bacia do Rio Corumbataí (SP) e relações com o uso do Pb-210 como geocronômetro.** 2000. 260 f. Tese (Doutorado em Geociência) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2000.
- POET, S. E.; MOORE, H. E. & MARTELL, E.A., Lead 210, bismuth 210, and polonium 210 in the atmosphere: accurate radio measurement and application to aerosol residence time determination. **Journal of geophysical research**, Colorado, v. 77, n. 33, p. 6515-6527, nov. 1972.
- SIEBER, S. S., **Histórico da Contaminação por metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Corumbataí com o uso do Chumbo-210 como geocronômetro.** 2002. 86 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2002.
- WHO (World Health Organization) **Guidelines for drinking water quality: radiological aspects.** 2002. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Radio/radioasp.htm.

LATERITAS NIQUELÍFERAS DO DEPÓSITO DO VERMELHO (CORPOS V1 E V2), PROVÍNCIA CARAJÁS, PA: CARACTERIZAÇÃO DAS FEIÇÕES TEXTURAIS E COMPOSICIONAIS DOS MINÉRIOS GARNIERÍTICOS & LIMONÍTICOS & IMPLICAÇÕES GEOMETALÚRGICAS.

Queiroz¹, L.J.S. & Suita, M.T.F.¹. 1. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35.400-000, MG, Brasil.

ABSTRACT.

The Vermelho Ni Deposit locates into the Carajás Mineral Province, Pará State, and is one of the largest Ni lateritic deposit in Brazil (40Mt@>1.1%Ni). In this work in progress are studied and characterized ore main and accessory Ni-minerals by scanning electronic microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). We discovered Ni-minerals overgrowths on euhedral autigenic quartz, mainly Ni-goethite, besides this we characterized: goethite FeO(OH) ; trevorite (NiFeO_3) ; kaolinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$; clinochrysotile $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; orthochrysotile $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; clinocllore $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; chromian clinocllore $(\text{Mg},\text{Cr})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; and, muscovite $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2(?)$. Goethite distributes mainly into the limonitic level but is also present and common in the silicatic level in the Vermelho Deposit. Quartz like other Ni-free silicates is usually sent to waste piles. Thus, once we characterized several and very common occurrences of Ni-overgrowths on quartz this may have metallurgical implications. For geometalurgical purposes it is very important to carry and quantify specific studies on the amount of recovery of Ni-overgrowths on autigenic (?) quartz which is sent to waste piles in order to improve recovered Ni grades during metallurgy.

Key-words: characterization; Ni-minerals; Vermelho Deposit.

I. INTRODUÇÃO.

O Depósito laterítico de Ni do Vermelho, situa-se no município de Canaã dos Carajás, sul da Província Carajás, Pará (Fig. 1), possui reservas totais (V1 e V2) de 40 milhões de toneladas de Ni a 2% (garnierítico) e 1,1% (limonítico) (Alves *et al.*, 1986) e é um dos mais importantes do Brasil. O Depósito de Ni do Vermelho foi caracterizado e definido por um modelo genético através da identificação de fases portadoras do minério (*e.g.*, Correa, 1982; Bernardelli *et al.*, 1983; Correa *et al.*, 1984; Alves *et al.*, 1986; Bernardelli & Alves, 1988; Albuquerque *et al.*, 1996). Porém, faltam estudos sobre as características geometalúrgicas destas fases. Neste trabalho (parte de uma dissertação em execução), coletaram-se amostras, através de testemunhos de sondagem a percussão (FP), poços-teste da CVRD e afloramentos, nos principais tipos e níveis (das unidades basais até o topo) dos perfis lateríticos desenvolvidos sobre as rochas ultrabásicas dos corpos V1 e V2, deste depósito e estudaram-se a morfologia e localização do Ni nos diferentes minerais, objetivando sua maior recuperação metalúrgica.

2. ANÁLISES LABORATORIAIS.

As análises qualitativas, semi-quantitativas, texturais e estruturais de grãos e fragmentos poliminerálicos, compostos principalmente de silicatos e óxidos de Mg, Fe, Ni e Cr, foram realizadas (em amostras selecionadas como as mais representativas do depósito, em cruz estatística), por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX), no Departamento de Geologia, da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). A partir dos estudos por MEV identificaram-se morfologicamente os minerais de Ni em grãos individuais e agregados poliminerálicos, estabeleceram-se suas relações texturais com outros minerais e documentaram-se minerais traços associados a Ni. Adquiriram-se imagens de alta resolução, através do MEV, por elétrons retro-espalhados (“BSE”) e realizaram-se análises químicas qualitativas e semi-quantitativas de minerais, com auxílio da espectrometria por dispersão de energia (“EDS”), para obter-se a distribuição de Ni e outros elementos nos diferentes minerais. Os estudos por DRX caracterizaram minerais não identificáveis no MEV, em especial os presentes nas zonas mais superficiais de alteração das lateritas ferruginosas e niquelíferas.

III. RESULTADOS.

O perfil laterítico do Vermelho apresenta minério de Ni nos níveis silicatados e oxidados. A associação do Ni com os diferentes minerais, com diferentes concentrações nestes dois níveis, torna complexa a compreensão da distribuição deste elemento dentro dos perfis do Depósito do Vermelho. No nível silicatado, a principal fase mineral portadora de Ni é formada por esmectita. Porém, observou-se que algumas fases minerais podem não ser descartadas como ganga, apesar de não apresentarem afinidades com o Ni, pois associam-se a outras fases portadoras deste elemento, como é o caso de cristais de quartzo onde foram encontrados minerais neoformados de Ni, com formas e superfícies mais irregulares, sobrecrecidos em cristais euédricos de quartzo. Estes cristais de quartzo são, provavelmente, autigênicos, pois as rochas ultrabásicas formadoras das lateritas de Ni são pobres em sílica e não formam quartzo primário, mas o formam em zonas de fraturas ou falhas gravitacionais superficiais. Estes cristais formam-se no início da laterização, pela lixiviação de elementos mais

móveis e concentração de elementos como o Ni, com reprecipitação parcial da sílica “*in situ*”, em espaços abertos indicados pelas formas euédricas (Queiroz e Suita, 2006).

A goethita é um mineral que ocorre comumente nos níveis oxidados, mas nos perfis do Depósito do Vermelho ocorre também nos níveis silicatados. A presença da goethita dentro do perfil é importante para o aumento da concentração de Ni, pois apesar da sua estrutura não possuir um arcabouço adequado para a incorporação deste elemento, como é o caso da garnierita, onde o Ni substitui parte do Mg nas posições octaédricas, a goethita pode permitir que o Ni entre na sua estrutura nas fases iniciais de cristalização, pela substituição no sítio do Fe^{+2} (Carvalho e Silva & Oliveira, 1995). Assim, este Ni fica alojado como impureza e sua presença pode indicar que este perfil pouco evoluiu, que esta goethita é neoformada e que absorveu ou adsorveu este elemento na ausência de outros elementos mais compatíveis. Na evolução do perfil, a estrutura da goethita é reorganizada e o Ni vai sendo liberado ou expulso. Na amostra FP120 (intervalo de 2 a 30m, Corpo V2), no nível oxidado, observam-se minerais ricos em Ni sobrecrecidos, caracterizados por superfícies enrugadas (pontos 1, 2 e 3, Tab. 1 e Fig. 1) sobre grão de quartzo euédrico (ponto 4; Fig. 1). Estes minerais sobrecrecidos em quartzo, identificados por DRX, são: goethita $\text{FeO}(\text{OH})$; trevorita (NiFeO_3) ; caolinita $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$; clinocrosotila, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; ortocrosotila, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; clinocloro, $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; e, muscovita, $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Figura 1 – Imagem de grão de quartzo (autigênico?) adquirida no MEV, mostrando sobrecrecimento de minerais de Ni, no minério oxidado, no intervalo de 2 a 30m de profundidade, do Corpo V2, do Depósito do Vermelho.

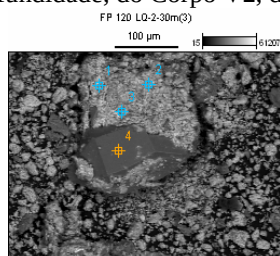


Tabela 1 – Análises semi-quantitativas pontuais de grãos sobrecrecidos em quartzo euédrico, com concentrações de elementos em porcentagem atômica, por MEV com “EDS” acoplado, de amostra de minério de Ni de nível oxidado, profundidade de 2 a 30m, do Corpo V2.

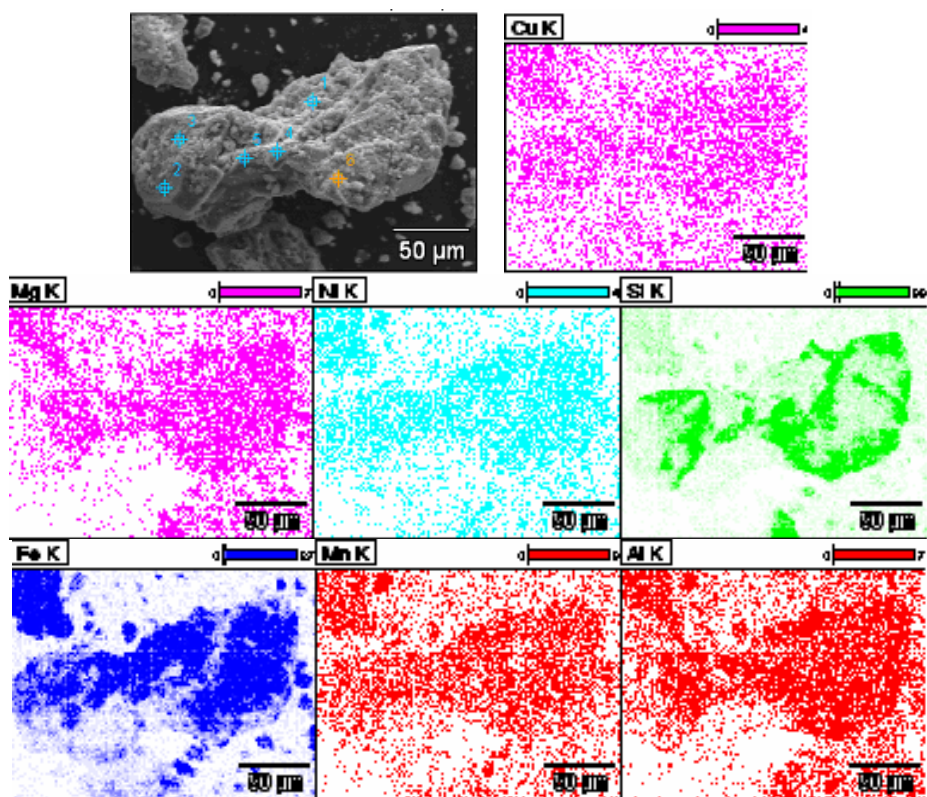
	Atom Concentration %							
	O	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
FP 120 LQ-2-30m(3)_pt1	60.27		0.96	2.87		0.33	34.40	1.17
FP 120 LQ-2-30m(3)_pt2	59.91	0.47	0.58	1.89		0.78	35.29	1.08
FP 120 LQ-2-30m(3)_pt3	59.99	0.23	0.34	0.92	0.19		37.58	0.75
FP 120 LQ-2-30m(3)_pt4	66.67			33.33				

O processo de formação de cristais de quartzo com sobrecrecimento de minerais de Ni (clinocloro, clinocloro cromífero, $(\text{Mg},\text{Cr})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$), que ocorre no minério oxidado, também é encontrado em maiores profundidades, como na amostra FP277 (Corpo V2, intervalo entre 35 e 63m; Fig. 2).

Tabela 2 – Análises semi-quantitativas pontuais de grãos sobrecrecidos em quartzo euédrico, por MEV com “EDS” acoplado, com concentrações de elementos em porcentagem atômica, de amostra de minério de Ni de nível oxidado, profundidade de 35 a 63m, Corpo V2.

	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Cu-K	Zn-K
FP277_35-63m_V2(1)_pt1	60.24	0.76	0.79	4.23	0.52		31.65	0.97	0.45	0.40
FP277_35-63m_V2(1)_pt2	62.55		2.24	18.85		0.85	12.16		1.91	1.45
FP277_35-63m_V2(1)_pt3	62.47	0.64	1.02	14.93	0.15		19.34	0.64	0.48	0.34
FP277_35-63m_V2(1)_pt4	61.96	0.56	1.22	12.24	0.19		22.42	0.64	0.48	0.30
FP277_35-63m_V2(1)_pt5	63.97	0.66	0.62	21.77	0.13		11.90	0.42	0.30	0.22
FP277_35-63m_V2(1)_pt6	64.78	0.63	0.53	25.56		0.12	7.74	0.37	0.26	

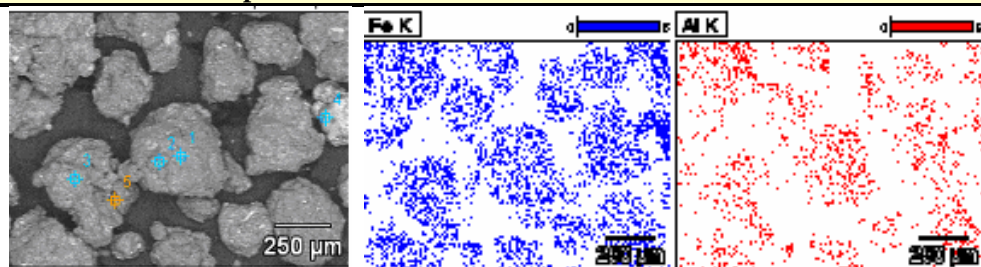
Figura 2 – Imagem de grão de quartzo (autigênico?) e mapas de distribuição de Cu, Mg, Ni, Si, Fe, Mn e Al em grãos individuais, adquiridos por MEV com “EDS” acoplado, mostrando sobrecrecimentos de minerais de Ni, em minério silicatado, no intervalo de 35 a 63m de profundidade, do Corpo V2.

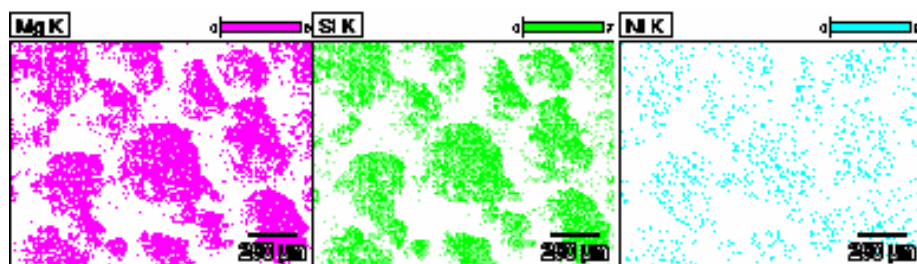


Nos mapas composicionais observaram-se associações de vários elementos com o Ni, que formam os minerais portadores do minério, e a separação relacionada ao Si formador do quartzo, da mesma forma que na amostra FP120 (Fig. 1). Na amostra FP249 (profundidade de 1 a 30m, Corpo V2), através do mapa composicional de elementos, observou-se uma boa correlação entre os elementos Si, Mg, Fe, Ni e Al. Isto sugere fases neoformadas portadoras de Ni, como a goethita em presença do quartzo. Também identificaram-se caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e clinoclóro $((\text{MgCr})(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$.

Tabela 3 – Análises semi-quantitativas pontuais e mapas de distribuição de Fe, Al, Mg, Si, Ni em grãos de minerais de Ni, por MEV com “EDS” acoplado, com concentrações de elementos em porcentagem atômica, de amostra de minério de Ni de nível silicatado, profundidade de 1 a 30m, Corpo V2.

	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	Fe-K	Ni-K
FP249_1-30m_V2_pt1	58.91	19.93		15.92	3.80	1.44
P249_1-30m_V2_pt2	58.90	20.45		16.33	2.96	1.36
FP249_1-30m_V2_pt3	58.79	21.54		16.24	2.69	0.73
FP249_1-30m_V2_pt4	59.18	18.93	1.60	15.54	4.03	0.72
FP249_1-30m_V2_pt5	54.39	28.07			17.55	





IV. DISCUSSÕES & CONCLUSÕES.

Segundo Correa *et al.* (1984), o Fe e o Ni ascendem ao topo do perfil e precipitam sob a forma de hidróxidos e, posteriormente, são transformados em goethita que retém parte do Ni. O excedente deste elemento desce no perfil e associa-se a outros elementos, como o Al, que são incorporados na estrutura de minerais do tipo esmectita. Assim, além da esmectita, a goethita é importante como minério de níquel nos perfis lateríticos do Depósito do Vermelho, pois sua concentração ultrapassa os níveis mais oxidados, coexistindo com minerais silicatados. É observado que, mesmo com o aumento da profundidade, a goethita persiste como mineral portador de Ni. A localização comum do Ni na goethita sobrecrecida sobre quartzo pode aumentar a recuperação metalúrgica do Ni no minério, pois ao invés do quartzo (assim como outros silicatos sem Ni) ser descartado como ganga, pode ser lixiviado para a retirada de fases portadoras de Ni que o recobrem, o que pode alterar a quali-quantificação de Ni recuperável, sua caracterização tecnológica e sua metalurgia. Assim, sugerem-se estudos adicionais específicos de geometalurgia, com quali-quantificação, sobre estes sobrecrecimentos de minerais de Ni sobre quartzo para fins de maior e melhor recuperação de Ni nos processos metalúrgicos.

BIBLIOGRAFIA

- Albuquerque, M.A.C.; Ribeiro, E.S.C. & Ronzê, P.C. -1996- Aplicação de análise de *CLUSTER* como ferramenta para definição de limite litológico, na avaliação de recursos do depósito de níquel do Vermelho, Canaã dos Carajás, Sul do Estado do Pará. In: Congr. Bras. Geol., 39, Salvador (BA), *Anais...*, 7: 166 – 169.
- Alves, C.A.S.; Bernardelli, A.L & Beisegel, V.R. -1986- A jazida de níquel laterítico do Vermelho, Serra dos Carajás, Pará. In: Schobbenhaus, C.R. & Coelho, C.E.S. (Coords.). *PRINCIPAIS DEPÓSITOS MINERAIS DO BRASIL*. Brasília (DF), DNPM, v. 2, p. 325-340.
- Bernardelli, A.L.; Melfi, A.J.; Oliveira, S.M.B. & Trescases, J.J. -1983- The Carajás nickel deposit. In: Melfi, A.J. & Carvalho, A. (eds.). *Laterisation processes*. Int. Semin. on Laterisation Processes, II, *Proceedings...*, São Paulo (SP), IAG/USP, p. 107-118.
- Bernardelli, A.L. & Alves, C.A.S. -1988- Jazida de níquel laterítico do Vermelho. In: Congr. Bras. Geol., 35, *Anais...*, Belém (PA), Soc. Bras. Geol., p. 133-142.
- Carvalho e Silva, M.L.M. & Oliveira, S.M.B. -1995- As fases portadoras de níquel do minério laterítico de níquel do Vermelho, Serra de Carajás (PA). *Rev. Bras. Geol.*, 25(1):69-78.
- Correa, S.L.A. -1982- Aspectos mineralógicos e geoquímicos de laterita niquelífera da área do Vermelho, Serra dos Carajás. *Mestrado* (dissertação), Belém (PA), NCGG/UFPA, 73p.
- Correa, S.L.A.; Oliveira, N.P. & Schwab, R.G. -1984- Alguns aspectos mineralógicos e geoquímicos da laterita niquelífera do Vermelho, Serra dos Carajás e suas implicações genéticas. In: Congr. Bras. Geol., 33, *Anais...*, Rio de Janeiro (RJ), SBG. v. 10:4838-4849.
- Queiroz, L.J.S. & Suita, M.T.F. -2006- Lateritas niquelíferas do Depósito do Vermelho (Corpos V1 e V2), Província de Carajás, PA: contribuição as feições estruturais, composicionais e texturais dos minérios silicatados e oxidados. *Congres. Bras. Geol.*, 43, *Anais...*, Aracajú (SE), Soc. Bras. Geol., p.334.

VARIAÇÃO SAZONAL DOS SULFETOS VOLATILIZADOS POR ACIDIFICAÇÃO E METAIS SIMULTANEAMENTE EXTRAÍDOS EM PERFIS SEDIMENTARES DO RIO MORRÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO (SP)

Érico Casare Nizoli, Wanilson Luiz-Silva

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal: 6152 - CEP: 13083-970 Campinas - SP.
ericocn@hotmail.com

ABSTRACT

The sulfides are important phases in the control of the concentration of free metals in sediments of the estuary. Due to their higher insolubility, elements such as Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn displace iron in FeS to form their respective more stable sulfides. The ratio of AVS (Acid Volatile Sulfide) to SEM (Simultaneously Extracted Metals, extracted to cold with a solution of diluted HCl) is frequently used as an indicator of potential sediment bioavailability of those metals in anaerobic environments. Where AVS molar concentrations exceed those of SEM, bioavailability has not been considered significant. The estuarine system of Santos-Cubatão has been considered a sedimentary environment seriously polluted, including the Morrão river, whose sediments contain an expressive multi-elementary contamination. To understand the role of AVS in the control of the bioavailability of SEM (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in the Morrão river, sediment cores were sampled in the winter and summer. It was verified differences in the contribution of AVS in the control of metals bioavailability between the two seasons. This contribution was lower in the summer ($AVS < \Sigma SEM$) than in the winter ($AVS > \Sigma SEM$). Considering the sulfides as the major phases controlling the metals bioavailability in estuaries, the sediments of the Morrão river present metal levels thought to be a risk factor to the local biota.

Keywords: geochemistry of sediments; sulfides; metals.

INTRODUÇÃO

A geoquímica de ambientes estuarinos representa uma indispensável ferramenta de avaliação do impacto antrópico adverso nestes importantes ecossistemas. Áreas estuarinas são constantemente regiões de alta atividade antrópica, onde se destaca o desenvolvimento desordenado da ocupação humana. Em sedimentos anóxicos, como os encontrados em estuários, a principal fase controladora da concentração de metais como Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Fe na água intersticial são os sulfetos (Yu et al., 2001; Carvalho, 2001; McGrath et al., 2002). Como resultado, a não biodisponibilidade desses metais pode ser ponderada levando-se em conta a avaliação do conteúdo de sulfetos que se liga aos mesmos. Estes sulfetos são denominados sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) (Di Toro et al., 1990, 1992; Cooper & Morse, 1998; McGrath et al., 2002). Representam, por definição, o estoque de monossulfeto de ferro (e.g. mackinawita e greigita) extraído com solução diluída de HCl a frio. Este tipo de extração não reage com a pirita (FeS_2), como também não reage com sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos (Carvalho, 2001).

Diversos metais bivalentes, como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, reagem com os monossulfetos mackinawita e greigita, deslocando o Fe da estrutura cristalina, e são aprisionados no sedimento. A presença de SVA no sedimento fornece mecanismo para reter, na fase sólida, os metais presentes na água intersticial, reduzindo sua solubilidade e, portanto, a biodisponibilidade (Fang, et al., 2005). Enquanto houver monossulfeto de ferro disponível no sedimento, estes metais serão aprisionados (McGrath et al., 2002).

Os metais presentes no extrato de HCl utilizado na extração do SVA são denominados metais simultaneamente extraídos (MSE). Os MSE complementam o modelo de avaliação da biodisponibilidade. Quando a razão molar entre as concentrações de ΣMSE e SVA for menor que 1 pode-se dizer que não há biodisponibilidade dos metais analisados. No contrário ($\Sigma MSE/SVA > 1$), os metais presentes podem ser considerados potencialmente biodisponíveis (Di Toro et al., 1990; Allen et al., 1993; USNAVFAC, 2000). Entretanto nem todos os sedimentos que apresentam a relação $\Sigma MSE/SVA > 1$ podem conter metais biodisponíveis, uma vez que podem existir outras fases ligantes de metais como matéria orgânica, oxi-hidróxidos de ferro e manganês, dentre outros (Chapman et al., 1998; McGrath et al. 2002).

A região do sistema estuarino de Santos-Cubatão é parte do ecossistema Mata Atlântica, apontado como um dentre os cinco *hotspots* mais importantes no mundo em termos de espécies endêmicas (Myers et al., 2000). Estudos sobre a biodisponibilidade de elementos-traço neste sistema estuarino são escassos, embora nos últimos anos tenham sido documentadas concentrações de metais acima dos valores toleráveis pelos órgãos ambientais, onde o rio Morrão se destaca pelos valores anômalos de vários metais como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (Luiz-Silva et al., 2006). O objetivo deste trabalho foi verificar o papel dos sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) no controle da biodisponibilidade desses metais (MSE) em perfis sedimentares do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão, no inverno e no verão.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo encontra-se a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos, litoral sul do estado de São Paulo (Fig. 1). O estuário investigado é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar, localmente chamada de Serra de Cubatão.

As amostras de sedimentos foram coletadas no rio Morrão (coordenadas 23°52'35" S e 46°21'28" W). Este rio deságua no largo do Caneu que flui para a Baía de Santos.

Duas épocas de amostragem foram consideradas: em setembro de 2005, representando os meses mais secos – inverno (testemunho IEX), e em fevereiro de 2006, representando os meses mais úmidos - verão (testemunho VEX). Em cada estação do ano foi coletado, em um mesmo local, um testemunho curto de sedimento (*sediment core*) em ambiente emerso durante a menor maré.

As coletas foram realizadas com tubos de PVC com aproximadamente 10 cm de diâmetro, previamente descontaminados e ambientados com água do local de coleta. Os tubos foram pressionados manualmente no local de amostragem, contabilizando uma profundidade aproximada de 70 cm. Após a coleta, os testemunhos foram hermeticamente fechados e transportados sob refrigeração até o laboratório.

Os testemunhos foram seccionados e amostrados em intervalos de 0-3, 3-6, 6-9, 9-12, 12-18, 18-24, 24-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70 cm de profundidade. Para minimizar a oxidação dos sulfetos, todo o procedimento de amostragem foi realizado em câmara fechada com atmosfera inerte controlada com fluxo constante de 0,01 m³ min⁻¹ de nitrogênio gasoso (N₂). As amostras seccionadas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas congeladas (-20 °C) até as determinações analíticas.

Para a determinação dos sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MSE) aproximadamente 3 g de amostra foram acidificadas com 20 mL de HCl 6M, sob agitação magnética constante, sem aquecimento, em um sistema fechado, para a geração de H₂S. Utilizando argônio como gás de arraste, o SVA foi coletado em 80 mL de uma solução de NaOH 0,5 M (Machado et al. 2004). Após 1 hora de extração, recolheu-se a solução de NaOH para a determinação espectrofotométrica de sulfetos. A suspensão acidificada de sedimento foi filtrada em papel de filtro qualitativo Whatman® nº 1 e as concentrações dos metais Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (MSE) determinadas por ICP-OES.

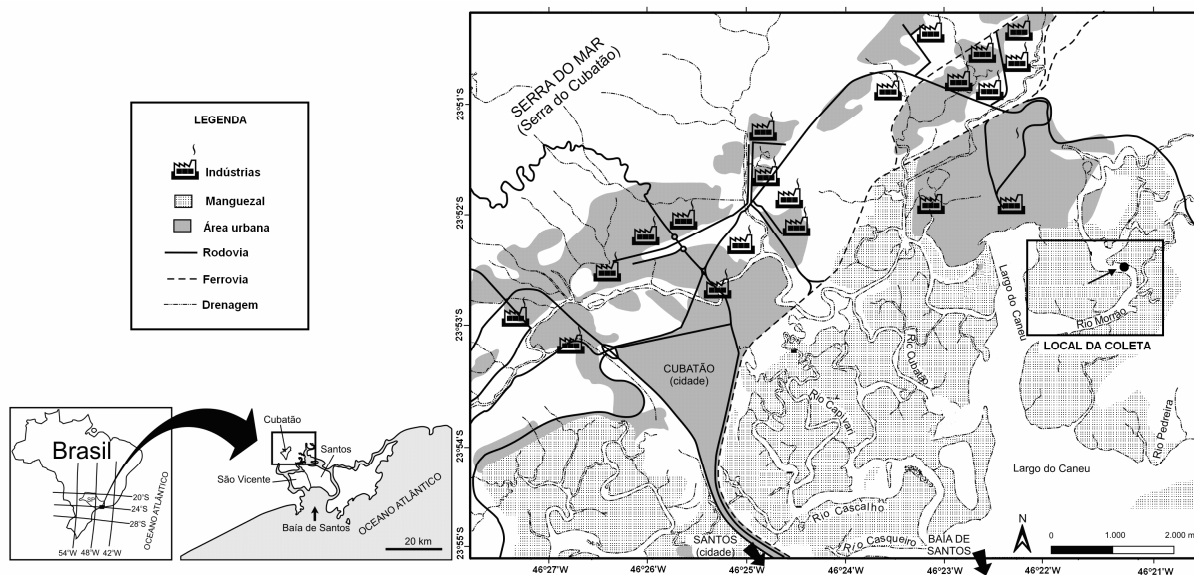


Figura 1 - Sistema estuarino de Santos-Cubatão e o local de coleta dos testemunhos de sedimento. Adaptada de Luiz-Silva et al. (2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testemunhos de sedimentos investigados são caracterizados por uma camada silte-argilosa no topo, entre as profundidades de 0 a 30 cm para o testemunho VEX e 0 a 40 cm para o testemunho IEX e uma camada areno-argilosa na base.

A distribuição vertical de SVA e MSE (Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) nos testemunhos de sedimento é apresentada nas figuras 2 e 3. Observa-se para os dois testemunhos um repentino aumento na concentração de SVA na profundidade de 3 a 6 cm, porém com intensidades diferentes, com valores máximos de 31,90 µmol g⁻¹ no testemunho IEX e 5,79 µmol

g^{-1} no testemunho VEX. Em geral, os testemunhos amostrados apresentaram variações irregulares de SVA ao longo do perfil de sedimento, com aumentos e declínios sucessivos de acordo com a profundidade.

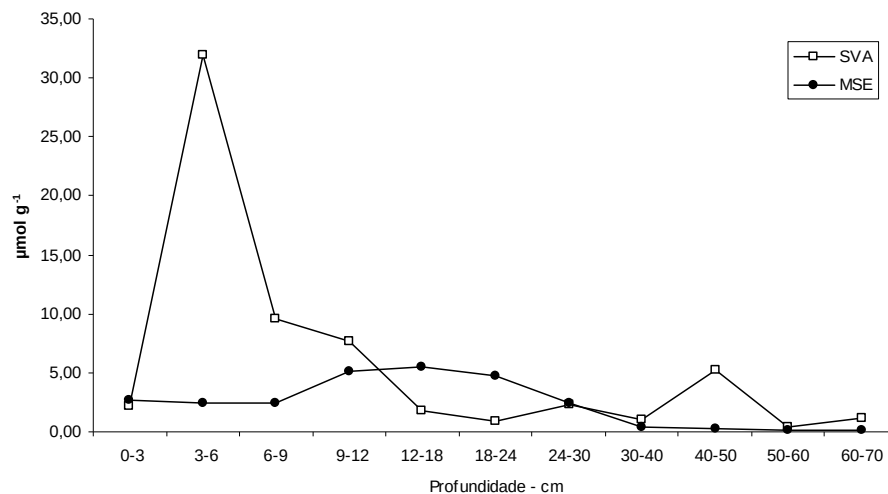


Figura 2 - Concentrações de ΣMSE e SVA para o testemunho de inverno (IEX) no rio Morrão.

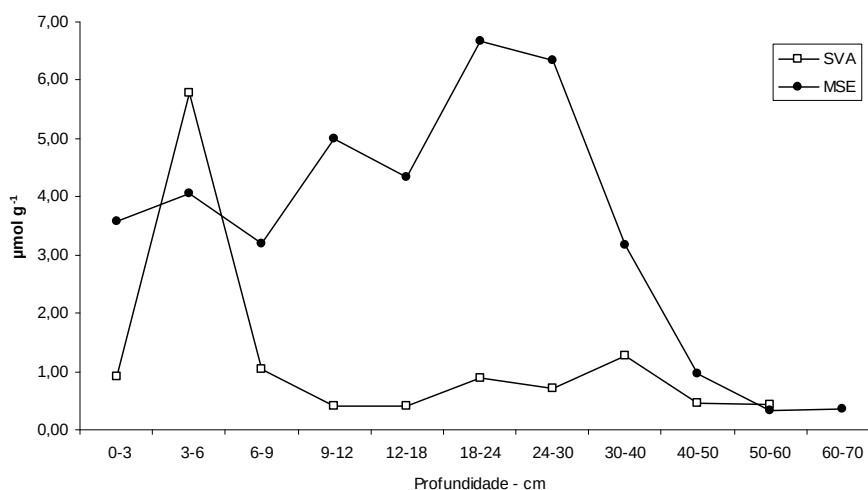


Figura 3 – Concentrações de ΣMSE e SVA para o testemunho de verão (VEX) no rio Morrão.

De maneira geral, os menores valores de SVA foram encontrados no testemunho coletado no verão (VEX). Foram observadas diferenças nas concentrações dos sulfetos volatilizados por acidificação entre as duas estações do ano, ficando evidente neste estudo a tendência de maiores índices de SVA no inverno e nas profundidades entre 3 e 12 cm.

Os resultados dos metais simultaneamente extraídos (MSE) (Figs. 2 e 3) demonstraram a existência de grandes variações do somatório das concentrações de MSE de acordo com a profundidade. É possível observar, no entanto, a tendência de maiores concentrações de MSE em menores profundidades, onde predomina a fração silte-argila nos testemunhos. As maiores concentrações de ΣMSE foram encontradas no testemunho amostrado no verão (VEX), principalmente entre a camada de 18 a 30 cm de profundidade, com valor máximo de $6,66 \mu\text{mol g}^{-1}$. Para o testemunho amostrado no inverno (IEX), o pico da concentração de ΣMSE ocorreu entre as profundidades de 12 e 18 cm, apresentando valor máximo de $5,43 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Considerando a inexistência de biodisponibilidade de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn quando a concentração de SVA se encontra maior que a concentração do ΣMSE , foram verificados sete pontos de profundidades no testemunho IEX que satisfazem essa condição de não-biodisponibilidade. Para o testemunho VEX foram observados dois pontos onde a concentração de SVA supera a concentração ΣMSE . Os sedimentos amostrados no inverno (IEX) apresentaram menores índices de MSE e maiores concentrações de SVA, quando comparados aos sedimentos amostrados no verão (VEX). Considerando a relação MSE/SVA como um balizador da biodisponibilidade de metais em ambientes estuarinos

foi possível observar neste estudo uma tendência de aumento da disponibilidade de metais à biota nos sedimentos amostrados no verão. Estes resultados corroboram as observações de Luiz-Silva et al. (2006) que apontaram concentrações totais mais significativas de Cu, Cd e Pb no verão, relativo ao inverno, quando sedimentos de superfície do rio Morrão (amostragem 1997-1998) foram comparados. O incremento dessas concentrações totais contribui para o aumento da fração lábil de metais nos sedimentos, amplificando o risco de biodisponibilidade.

CONCLUSÕES

Este estudo revela diferenças na contribuição do SVA no controle da biodisponibilidade de Cu, Pb, Cd, Zn e Ni em sedimentos com respeito às estações do ano. No inverno, devido às maiores concentrações de SVA, principalmente nas camadas mais superficiais do perfil sedimentar, verificou-se maior retenção dos MSE. Para os sedimentos coletados no verão foi possível verificar menores valores de SVA e maiores concentrações de MSE, o que possibilita menor participação dos sulfetos na retenção dos metais avaliados. Como resultado, o papel dos monossulfetos (AVS) no controle da biodisponibilidade de metais na área de estudo é mais limitado no verão, devido à carga excessiva de metais. Em contraste, o AVS desempenha um papel regulador importante nos sedimentos durante o inverno (menor carga de metais). Considerando os sulfetos como as principais fases controladoras da biodisponibilidade de metais em estuários, os sedimentos do rio Morrão apresentam perigo à biota ali existente, especialmente durante o verão.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (processo nº04/00059-6) no qual este trabalho esteve integrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, concedido na forma de bolsa de estudo (mestrado).

Ao Instituto de Geociências (IG) da UNICAMP pelo suporte para a realização deste projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen H.E., Fu G., Deng B. 1993. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**: 1441-1453.
- Carvalho M.F.B. 2001. *O modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 221p.
- Chapman P.M., Wang F.Y., Janssen C., Persoone G., Allen H.E. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **55**: 2221-2243.
- Cooper D.C., Morse J.W. 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 1076-1078.
- Di Toro D.M. 1990. Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**: 1487-1502.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 96-101.
- Fang T., Li X., Zhang G. 2005. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. *Ecotox. Environ. Safe.*, **61**: 420-431.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traços em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **29**: 256-263.
- Machado W., Carvalho M.F., Santelli R.E., Maddock J.E.L. 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **49**: 89-92.
- McGrath A., Paquin P.R., Di Toro D.M. 2002. Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments. In: *Fact sheet on environmental risk assessment*, N^o 10. London: International Council on Mining and Metals, 10 pp.
- Meyer S.F., Gersberg R.M. 1997. Heavy metals and acid-volatile sulfides in sediments of the Tijuana Estuary. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**: 113-119.
- U.S. NAVFAC. 2000. *Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities (U.S. NAVFAC)*. Part 2: technical background document for Assessing Metals Bioavailability. UG-2041-ENV, Washington DC.
- Yu K.C., Tsai L.J., Chen S.H., Ho S.T. 2001. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Res.*, **35**: 4086-4094.

DADOS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DO TOPÁZIO IMPERIAL DE ANTÔNIO PEREIRA, OURO PRETO, MG.

¹Rojas A.J., ¹Endo I., ²Bello R.M.S., ³Hoffmann P.E., ³Lobo J.A., ⁴da Costa G.M., ⁴Novack K.M., ¹Gandini A.L.

¹Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (arol@degeo.ufop.br / gandini@degeo.ufop.br / issamu@degeo.ufop.br);

²Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (rosabell@usp.br);

³Laboratório de Física de Superfícies da Facultad de Ciencias da Universidad de Los Andes Mérida-Venezuela (hoffmann@ula.ve / alirio@ula.ve);

⁴Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto (magela@iceb.ufop.br / knovack@iceb.ufop.br).

ABSTRACT

The imperial topaz of the Ouro Preto area occurs in the form of prismatic crystals. The size varies from a few millimeters to approximately 20cm, with a predominance of the range 1 to 4cm. The primary occurrences of imperial topaz are associated with carbonate rocks of the Minas Supergroup. Topaz mineralization that occurs in centimeter to decimeter-scale discontinuous veins are related to local extensional domain associated to north-south and east-west trending folds. The mineralized veins and the host metamorphic rocks are intensely decomposed. Analyses of the parameters of the unit-cell presented the following value variations: $a_o = 4.658$ to $4.663\text{\AA}$, $b_o = 8.823$ to $8.832\text{\AA}$, $c_o = 8.382$ to $8.389\text{\AA}$ and $V = 344.65$ to $345.46\text{\AA}^3$. The color, one of the most spectacular properties of this gem-mineral, varies from golden yellow to dark reddish sherry. The refractive index presented a certain range of variation, in which $nX = 1.622$ to 1.630 , $nY = 1.624$ to 1.632 , $nZ = 1.633$ to 1.640 and $B = 0.008$ to 0.011 . The density varied from 3.46 to 3.58. The infrared spectroscopy was used in the study of fluid inclusions. Fluid compositions were identified as water, carbonic gas, and hydrocarbonates (CH_4). Microthermometric data suggest an evolution from aqueous solutions to CO_2 (CH_4) richer fluids with higher salinity. The topaz is interpreted to have been generated by hydrothermal processes related to Brasiliano event.

key words: imperial topaz; hydrothermal processes; Minas Supergroup.

INTRODUÇÃO

O topázio imperial, mineral muito procurado pela sua cor e raridade, características que aumentam seu valor no mercado gemológico mundial, é atualmente extraído somente no Brasil. Na região de Ouro Preto (MG), existem diversos depósitos desse mineral (Fig. 1), destacando-se entre eles, o de Antônio Pereira, objeto do presente estudo.

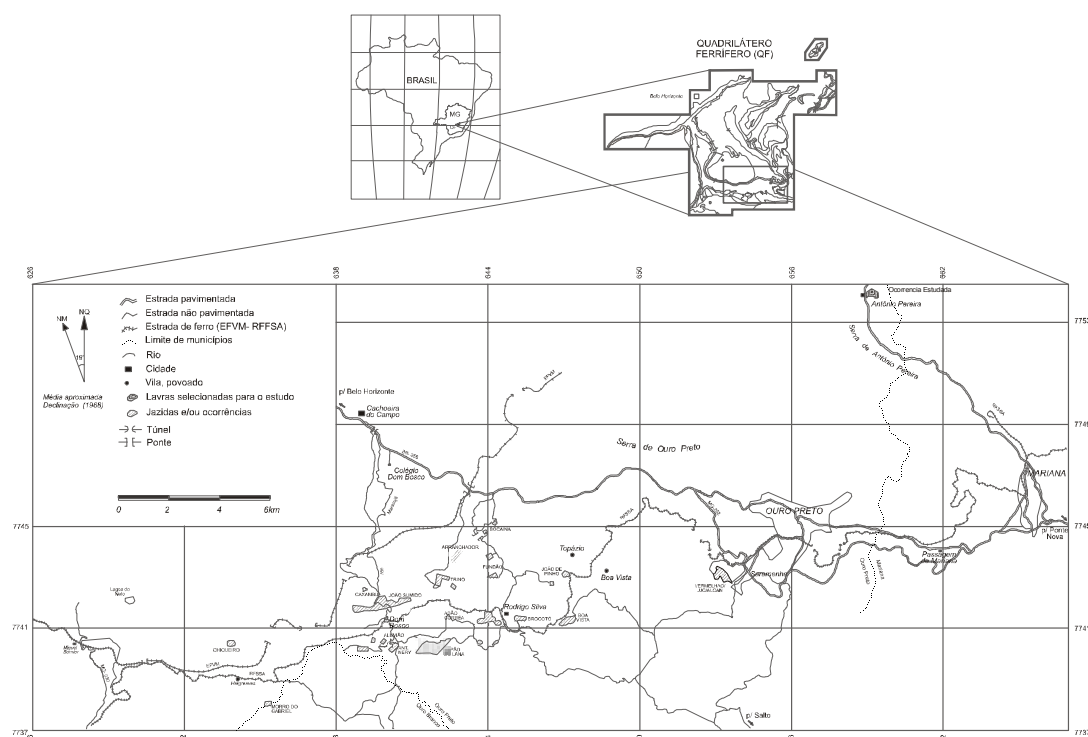


Figura 1 - Localização das várias lavras e/ou ocorrências de topázio imperial, com destaque para lavra de Antônio Pereira (adaptado de Gandini 1994).

A lavra de Antônio Pereira (7754021N - 658956E), Distrito de Ouro Preto, está situada na porção centro-sul do Estado de Minas Gerais a, aproximadamente, 106km de Belo Horizonte, 7km a nordeste da cidade de Ouro Preto. O acesso à lavra, partindo de Ouro Preto, se dá pela BR-356, até o Município de Mariana, e pela MG-129, até o Distrito de Antônio Pereira.

O topázio $\{Al_2SiO_4[F_x(OH)_{1-x}]_2\}$ pertence ao sistema ortorrômbico, classe bipiramidal mmm e grupo espacial Pbm_n. De um modo geral o topázio imperial da região de Antônio Pereira, ocorre com dimensões que variam entre 1 a 5cm, com terminação bipiramidal. Um cristal raro de 13cm de comprimento de 180g, exposto no Museu de Ciência e Técnica da Escola de Minas da UFOP, foi encontrado em Antônio Pereira. A cor predominante dos cristais nessa área é o amarelo-alaranjado, com vários matizes.

Apesar de inúmeras investigações de caráter geológico realizadas na ocorrência de topázio imperial de Antônio Pereira não há ainda um consenso sobre a sua gênese (Pires *et al.* 1983, Ferreira 1991, Gandini 1994, Almeida 2004), entre outros. Os estudos estruturais realizados na região de Antônio Pereira comprovam que o topázio Imperial ocorre em veios centimétricos a decimétricos tanto quartzosos como carbonáticos nos mármore dolomitos da Formação Gandarela e também em quartzitos ferruginosos da Formação Cercadinho, pertencentes ao Supergrupo Minas. Os veios contêm ainda mica, florencita (aluminofosfato de Ce) e rutilo (Gandini, 1994).

MÉTODOS UTILIZADOS NA PESQUISA

A seleção e limpeza das amostras foram realizadas no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO/EM/UFOP).

A densidade relativa de 19 cristais de topázio imperial foi obtida em uma balança analítica eletrônica *BEL-ENGINEERING*, modelo Mark 210A, com capacidade máxima de pesagem de 210g e mínima de 100mg, pertencente ao Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA/DEGEO/EM/UFOP).

As medidas dos índices de refração foram efetuadas por meio de um refratômetro gemológico, *Topcon*, disponível no Laboratório de Gemologia do DEGEO/EM/UFOP.

Os parâmetros de cela unitária de 20 cristais foram determinados por um Difratorômetro, *X-Ray Diffractometer Shimadzu*, modelo XRD-6000, com goniômetro horizontal, equipado com tubo de ferro ($\lambda = 1,936\text{\AA}$) e monocromador de grafite, do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (DEQUI/ICEB/UFOP). Os registros foram realizados com contagem de 1000 cps, velocidade do goniômetro de 0,5°/min e intervalo de exposição de 20° a 70°. Para cada amostra foi adicionado 10% de NaCl como padrão. No cálculo do teor de flúor foi utilizado o método proposto por Ribbe & Rosenberg (1971), a partir da equação: $\%F = 155,6 - 35,7(\Delta_{021})$, onde $\Delta_{021} = (2\theta_{NaCl\ 200} - 2\theta_{topázio\ 021})$.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos a partir de pastilhas de KBr, entre 4.000 e 500cm⁻¹, em um espectrômetro *Spectrum GX de Perkin Elmer*, pertencente ao Laboratório de Física de Superfícies da Facultad de Ciências da Universidad de Los Andes Mérida-Venezuela.

A termogravimetria (TG) e Análises Térmicas Diferenciais (DTA) de 10 amostras de topázio imperial foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do DEQUI/ICEB/UFOP. O equipamento utilizado foi o *TA Instruments*, modelo SDT 2960 *Simultaneous* DTA-TGA, com uma taxa de aquecimento de 10°/min, com fluxo de ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂). Para cada ensaio termogravimétrico foi gerado um gráfico que contém três curvas: TG, DTA, e DTG.

Análises microtermométricas de inclusões fluidas foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP) e do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO/EM/UFOP), utilizando-se de platinas de resfriamento/aquecimento CHAIXMECA, modelo MTM85, visando a determinação dos parâmetros físico-químicos dos fluidos envolvidos na mineralização.

RESULTADOS

O valor da densidade relativa variou de 3,46 a 3,58, sendo que, de um modo geral, os maiores valores estão associados às amostras que apresentam maior porcentagem de flúor (Tab. 1).

Tabela 1 - Dados obtidos por diferentes análises para densidade relativa, índices de refração, parâmetros de cela unitária e teor de flúor para amostras de topázio imperial de Antônio Pereira.

Amostras	Densidade Relativa (d)	Índices de Refração			Cela Unitária				% de Flúor
		nX	nY	nZ	a _o	b _o	c _o	V(Å ³)	
AP1	3,48	1,630	1,631	1,638	4,662(1)	8,832(1)	8,386(1)	345,33	17,05
AP2	3,47	1,625	1,629	1,636	4,660(1)	8,826(1)	8,382(1)	344,95	16,48
AP4	3,49	1,623	1,628	1,634	4,658(1)	8,824(1)	8,384(1)	344,65	17,05
AP7	3,53	1,630	1,632	1,638	4,662(1)	8,828(1)	8,388(1)	345,32	16,48
AP8	3,48	1,624	1,628	1,634	4,659(1)	8,825(1)	8,385(1)	344,86	17,05
AP12	3,58	1,630	1,631	1,638	4,663(1)	8,831(1)	8,389(1)	345,46	16,48
AP16	3,46	1,629	1,631	1,640	4,662(1)	8,829(1)	8,386(1)	345,26	16,48
AP19	3,56	1,622	1,624	1,633	4,658(1)	8,823(1)	8,385(1)	344,67	17,01

Os índices de refração estão compreendidos na faixa entre 1,622 e 1,630 para nX, entre 1,624 e 1,632 para nY, entre 1,633 e 1,640 para nZ e sua birrefringência variou entre 0,008 e 0,011 (Tab. 1).

Os parâmetros de cela unitária do topázio variaram de 4,658 a 4,663Å para a_o, de 8,823 a 8,832Å para b_o, de 8,382 a 8,389Å para c_o, e o volume de cela unitária variou de 344,65 a 345,46Å³ (Tab. 1).

Os teores de flúor ficaram na faixa de 16,48% a 17,05% (Tab. 1).

A razão F⁻/OH⁻ está fortemente relacionada com as propriedades físico-químicas. Segundo Rosenberg (1967) e Deer *et al.* (1992), quanto maior a porcentagem de F⁻, maior será o valor da densidade e menores os índices de refração e o parâmetro b_o da cela unitária.

O topázio imperial da região de Ouro Preto apresenta a maior substituição do F⁻ por OH⁻ comparado com valores descritos na literatura de cristais de as outras localidades (Petricorena, 1989; Gandini, 1994).

Nos espectros de absorção na região do infravermelho os picos de absorção em 3.640cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento da OH⁻, os picos a 3.414cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento do H₂O, as bandas de absorção a 2.352cm⁻¹ são indicativas da existência de CO₂, as bandas de absorção a 3.000cm⁻¹ indicam a presença de um hidrocarboneto, possivelmente CH₄, as bandas de absorção a 1.620cm⁻¹ indicam a deformação do H₂O.

A partir das análises termogravimétricas foi possível observar a primeira perda de massa endotérmica entre 4,7 a 5,3% em uma temperatura entre 1.209 e 1.231°C e uma segunda perda de massa significativa de 10,5 a 17% entre 1.261 e 1.357°C, sugerindo que o primeiro pico corresponde à perda do grupo hidroxila e o segundo à perda de flúor (Fig. 2) (Da Costa *et al.*, 2000).

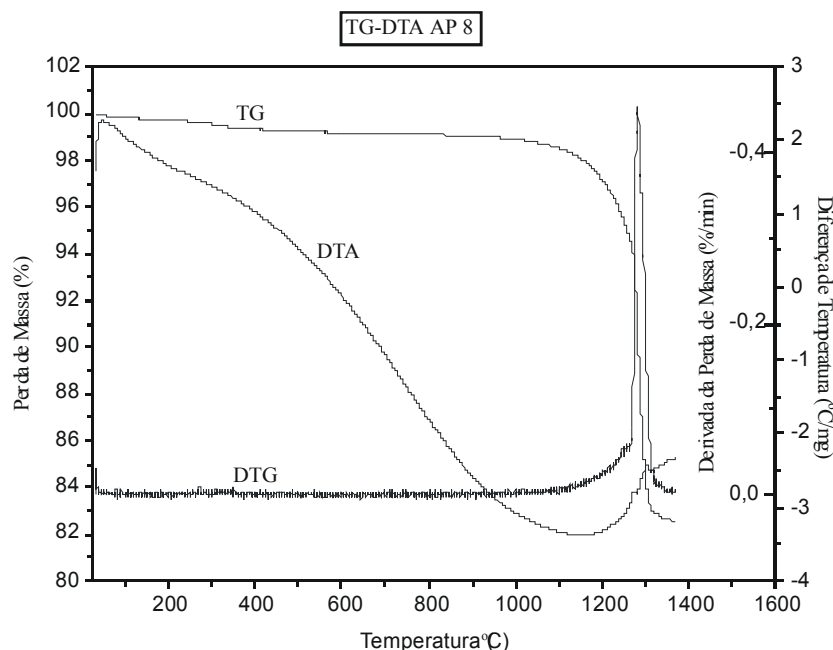


Figura 2 - Curva Termogravimétrica de uma amostra de topázio imperial de Antônio Pereira.

Os estudos petrográficos e microtermométricos mostraram a presença de inclusões fluidas primárias aquosas e de inclusões pseudo-secundárias e secundárias aquocarbônicas, com dimensões variando de 20 a 50 µm. Até o presente, foram obtidas por microtermometria as temperaturas de fusão e homogeneização do CO₂ (TfCO₂ e ThCO₂), do ponto eutético das soluções aquosas (Te), da fusão do gelo (Tfg) e dos clatratos (Tcl) das inclusões secundárias e pseudo-secundárias, as quais puderam ser subdivididas em três grupos em função da diferença em alguns desses parâmetros (Tabela 2).

Tabela 2 Dados microtermométricos das inclusões da amostra AP50.

Grupo/origem	Nº de fases (25°C)	Te (°C)	TfCO ₂ (°C)	Tfg (°C)	Tfcl (°C)	ThCO ₂ (°C)
1 secundárias.	bifásicas	-72 a -70	-56,6	-6,5	5 a 6	18 a 19
2 pseudo-secundárias.	bifásicas	-65	-56,6	-5,0	8,0	23,5
3 pseudo-secundárias.	trifásicas	-59 a -58	-57,1	-2,0	12,0	29

As Te indicaram soluções compostas essencialmente por H₂O + NaCl + CaCl₂, com base nos dados experimentais de Davis *et al.* (1990). Os valores mais baixos que -52°C (eutético estável do sistema) podem representar metaestabilidade ou mesmo a presença de outros ions associados. Os dados microtermométricos permitiram caracterizar os fluidos quanto à sua composição (frações molares dos componentes), densidades (g/cm³) e salinidades (equivalentes à porcentagem em peso do NaCl.), utilizando-se as equações de estado englobadas no pacote de programas FLUIDS de Bakker (2003) (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos dos fluidos.

	XH ₂ O	XNaCl	XCO ₂	Salinidade	Densidade
Grupo 1	0,7542	0,0406	0,2052	8,03	0,9042
Grupo 2	0,7866	0,0175	0,1959	3,48	0,8893
Grupo 3	0,8133	0,0177	0,1690	3,42	0,8754

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos (Tab. 1) corroboram, de modo geral, com os estudos de Rosenberg (1967) e Ribbe & Rosenberg (1971), que relacionam o aumento do teor de flúor do topázio com o acréscimo nos valores de densidade e um decréscimo nos índices de refração e no parâmetro b_0 da cela unitária desse mineral.

As análises por FTIR permitiram a determinação de alguns componentes presentes nas inclusões fluidas (H₂O, CO₂ e CH₄). Esses dados, junto aos resultados dos estudos microtermométricos indicam uma evolução das soluções, inicialmente aquosas nas inclusões primárias, para fluidos mais salinos e com quantidades crescentes de voláteis (CO₂, CH₄), presentes nas inclusões pseudo-secundárias e secundárias.

O perfil das curvas termogravimétricas sugere o início da alteração do topázio para mulita (Al₆Si₂O₁₃) a uma temperatura de, aproximadamente, 1.000°C.

A hipótese de hidrotermalismo pode ser afirmada a partir dos elevados valores obtidos para a hidroxila, ou seja, o topázio imperial da região de Ouro Preto é rico em hidroxila [$\pm 5\%$ de OH⁻] (Gandini, 1994; Almeida, 2004). Segundo Rosenberg (1967), topázios ricos em OH⁻ têm uma origem pegmatítica e segundo Foord *et al.* (1988), seriam gerados em veios hidrotermais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida A.C.S. 2004. *Estudos químico-mineralógicos e microtermométricos do topázio imperial das minas do Vermelho e JJC, Ouro Preto, Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, 117 p.
- Bakker R.J. 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chemical Geology* 194: 3-23.
- Da Costa M.G., Sabioni A.C.S, Ferreira C.M. 2000. Imperial Topaz from Ouro Preto, Brazil: chemical character and thermal behaviour. *Journal of Gemmology*, 273: 133-138.
- Davis D.W., Lowenstein T.K., Spencer R.J., 1990. Melting behaviour of fluid inclusion in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 591-601.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1992. *An introduction to the Rock-forming minerals*. 2. ed. Longman Scientific & Technical, Hong Kong, 696 pp.
- Ferreira C.M. 1991. Topázio de Ouro Preto, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E.T. de; Coelho, C.E.S. *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM. v. 4, p. 303-308.
- Foord E.E., Jackson L.L., Taggart J.E., Crock J.G., King T.V.V. 1988. Environment of crystallization of topaz as determined from crystal chemistry and infrared spectra. *Geological Society of America Abstract with Programs*. p. 224.
- Gandini A.L. 1994. *Mineralogia, inclusões fluidas e aspectos genéticos do topázio imperial da região de Ouro Preto, Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 212 p.
- Petricorena M.B. 1989. *Gemas, tratado de gemologia*. Ediciones Aguaviva, Zaragoza, 441 pp.
- Pires F.R.M.; Freitas C.O.; Palermo N.; Sarcia M.N.G. 1983. Geologia e gênese dos depósitos de topázio do Distrito de Ouro Preto - Minas Gerais. In: Simpósio de Geologia de Minas Gerais, 2. Belo Horizonte, 1983. *Anais*. Belo Horizonte, SBG. v. 3, p. 283-296.
- Ribbe P.H. & Rosenberg P.E. 1971. Optical and X-ray determinative methods for fluorine in topaz. *American Mineralogist*, 56(9/10): 1812-1821.
- Rosenberg P.E. 1967. Variation in the unit-cell dimensions of topaz and their significance. *American Mineralogist*, 52(11/12): 1890-1895.

OS METAGRANITÓIDES CALCIOALCALINOS HÍBRIDOS DO COMPLEXO BELÉM DO SÃO FRANCISCO E SEU SIGNIFICADO TECTÔNICO - PROVÍNCIA BORBOREMA, NE DO BRASIL.

BRITO, M.F.L.*, MENDES, V.A.* , PAIVA, I.P.*, SANTOS, E.J.***, WANDERLEY, A.A.*, FREIRES, B.S.***, SANTOS, I.T.C.A.***, LIMA, F.J.C.***

*CPRM-SUREG-RE, **DGEO-CPRM-SUREG-RJ, ***Estagiários-CPRM-UFPE

ABSTRACT

The studied area is located in the inner portion of a southern subprovince in the southeast of the Pernambuco/Alagoas massif/terrain, NE Brazil. Several proterozoic units are found in this region, including the Belém do São Francisco Complex (CBSF) that occurs either as remnants and xenoliths (map scale) in neoproterozoic granitoids, or occupies large extensions with irregular forms. The Complex is constituted by metagranitoids with tonalitic, granodioritic to granitic compositions, porphyritic equigranular to inequigranular, foliated with migmatitic aspect, with dioritic and amphibolitic enclaves, locally transformed to gneiss with mylonitic banding. Litochemical studies characterized this Complex as constituted by metaluminous rocks, subalkalines, of the calc-alkaline series, medium to high potassium. It presents cogenetic evidences, the genesis suggesting one only source, homogeneous, with subduction signature and some participation of components of lower crust, and possible contamination with superior crust. The interpretations of crustal evolution for the area, based on field geological data suggest that this complex represents mega batoliths remnants, generated from hybridized magmas, as a result of the complex mixture involving acid and basic magmas generated by the injection of mantle-derived magmas positioned in the hot base of the crust and mixed inside the MASH zone, during the Cariris Velhos Event.

Palavras-Chave: Província Borborema, Magmatismo de arco, Metagranitóides K-calcioalcalinos

INTRODUÇÃO

A parte interna da Subprovíncia Meridional (da Província Borborema) é formada por uma justaposição de diversos segmentos crustais, compreende: (1) ao norte o alóctone granítico-migmatítico conhecido como Terreno ou Maciço Pernambuco-Alagoas; (2) na parte intermediária oeste, um alóctone vulcanossedimentar representado pelos domínios Canindé, Poço Redondo e Marancó; (3) separado do domínio anterior pela zona de cisalhamento Belo Monte-Jeremoabo, a leste, um terreno autóctone denominado de Rio Coruripe, onde aparecem extensas exposições do embasamento arqueano-paleoproterozóico; e (4) um domínio sedimentar ao sul chamado de Macururé.

A região estudada situa-se na parte sudeste do Terreno/maciço PEAL (Fig.01), onde ocorrem várias unidades proterozóicas, a saber: (1) seqüências de metagrauvacas, metassedimentos clásticos e químicos com intercalações de anfibolitos pertencentes ao Complexo Cabrobó, (2) metagranitóides tonalíticos, granodioríticos a graníticos do Complexo Belém do São Francisco (CBSF), (3) metagranitóides alcalifeldspato-granito representante dos Metagranitóides Tipo-A (plutão Serra das Flores), (4) augen gnaisses quartzo monzodiorítico a granítico da Suíte Chorrochó, e (5) leucogranitóides a duas micas com ou sem granada da Suíte Riacho Caracol. Estas unidades estão deformadas e metamorfasadas na fácies anfibolito médio a alto e são cortadas por um magmatismo neoproterozóico/brasiliiano, que ocorre como uma sucessão de pulsos magmáticos constituindo suítes peraluminosas, metaluminosas K-calcioalcalinas a ultrapotássicas/shoshoníticas.

GEOLOGIA LOCAL

O CBSF foi definido por Santos (1995) para distinguir ortognaisses e migmatitos com foliação difusa ou milonítica de baixo ângulo e com estrutura *schlieren* e nebulítica, os quais ocorrem no Terreno/Maciço Pernambuco Alagoas, englobando alguns remanescentes do Complexo Cabrobó que muitas vezes não são mapeáveis.

O CBSF estudado distribui-se na região das cidades de Maravilha e Santana do Ipanema (AL) onde ocorre como remanescentes e xenólitos (mapeáveis) em granitóides neoproterozóicos, e na região abrangida pelas cidades de Lagoa do Ouro-União dos Palmares-Cajueiro ocupando grandes extensões e com formas irregulares.

O CBSF é representado por metagranitóides leucocráticos, de cores cinza, cinza claro a róseo, equigranulares médios, de composições tonalíticas, granodioríticas a graníticas, com anfibólio e biotita. Os termos de composição granítica a granodiorítica, em geral, apresentam estrutura foliada sub-horizontal, dada por níveis máficos (*schlieren*) descontínuos no metagranitóide, com um aspecto de migmatito e localmente desenhando estruturas dobradas desarmônicas semelhantes a estruturas reliquias (fantasmas). Nos termos tonalíticos, que são mais ricos em máficos, a estrutura é marcada por um bandamento gnáissico. Em geral, nestes metagranitóides ocorrem enclaves dioríticos e possíveis enclaves anfibolíticos, com formas e dimensões diversas. Localmente, estes metagranitóides apresentam-se milonitizados, transformados para gnaisses com bandamento milonítico.

Datações Rb-Sr na localidade tipo desta unidade forneceram idades de 1.070Ma. (Lima et al. 1985) as quais foram interpretadas como idades de geração. Idade modelo de TDM de 1,33Ga., neste mesmo local, foi obtida por Santos (1998) a qual é compatível com esta hipótese. Idades modelo obtidas por Silva Filho et al. (2002) nas regiões

nordeste e leste de Palmeira dos Índios e, abrangidas pelos representantes do CBSF e por granitóides neoproterozóicos indicam a presença de domínios com idades modelo Sm-Nd (TDM) meso-neoproterozóicas (Toniano-Esteniano), sugerindo a presença de crosta gerada no evento Cariris-Velhos.

PETROGRAFIA

Os metagranitóides do CBSF são em geral equigranulares a inequigranulares porfíricos com fenocristais de feldspato, muitas vezes com foliação milonítica e por vezes com *augens*, em meio a matriz de granulação média a grossa. São constituídos por plagioclásio (30% a 50%), alcalifeldspato (inferior a 20%) e quartzo (10% a 35%), como a assembléia fêlsica e dominante, com biotita (9,5% a 25%) e anfibólio (3% a 20%) como máficos principais, e titanita, opacos, epidoto, allanita, apatita e zircão como acessórios comuns. Os minerais secundários estão representados por mica branca, saussurita e carbonato, devido à alteração/transformação do plagioclásio, e clorita, muscovita e hidróxido de ferro pela alteração da biotita. Nos metagranitóides mais diferenciados observa-se que os litotipos são de cores cinza esbranquiçada, cinza e cinza amarelada, textura equigranular a porfírica de granulação média a grossa e com fenocristais de alcalifeldspato e plagioclásio. Estes são monzogranitos a sienogranitos e, apenas localmente, granodioritos, com K-feldspato, plagioclásio e quartzo como a assembléia dominante e fêlsica, biotita como o máfico principal, e epidoto, opacos, apatita, titanita, e zircão como acessórios comuns e clorita e carbonato como mineral de alteração/transformação de biotita e plagioclásios, respectivamente.

Estes litotipos apresentam como evidências da deformação pós-cristalização texturas/estruturas miloníticas, tais como cristais e vênulas de quartzo estirados, quartzo e feldspatos com extinção ondulante, deformação de planos geminados de plagioclásio, ribbons de quartzo com subgrãos, orientação de biotita e anfibólio e de fenocristais de feldspatos e a formação de matriz fina-microgranular, composta por quartzo+feldspatos. Além destas também se observam feições de deformação dútil tardia, dada por cristais de plagioclásio fraturados.

LITOQUÍMICA

Os dados químicos dos metagranitóides do CBSF foram obtidos de amostras representativas das fácies magmáticas mais homogêneas. Neste contexto, tem-se que o Complexo Belém do São Francisco se caracteriza por apresentar protólitos de composições tonalíticas, granodioríticas a graníticas (O'Connors 1965), metaluminosas e subalcalinas, e no diagrama AFM, classificam-se como rochas calcialcalinas (Fig.02a), classificação confirmadas no diagrama de Nockolds & Allen (1953). No Diagrama $\text{SiO}_2 \times \text{K}_2\text{O}$ estas amostras se inserem no campo das rochas da série calcioalcalina de médio a alto potássio (Fig. 02b).

Os diagramas para os elementos terras raras normalizados ao condrito (Boynton, 1984), evidenciam que os metagranitóides do Complexo Belém do São Francisco mostram padrões com geometrias similares e paralelos entre si (Fig.03a), com moderados a elevados conteúdos de ETR, com enriquecimento geral nos ETR leves (La e Ce $\sim$ 40 a 100) em relação aos ETR pesados (Yb $\sim$ 4 a 30), sugerindo cogeneticidade. Estes padrões exibem modelos fracionados evidenciados pelas razões $(\text{Ce/Yb})_N = 5,78$ a 23,81 e uma fraca a moderada anomalia de Eu ($\text{Eu/Eu}^* = 0,54$ a 0,82), apontando para uma história evolutiva relativamente simples para estes litotipos.

No diagrama expandido normalizado ao condrito (Thompson *et al.*, 1982) os constituintes do Complexo Belém do São Francisco caracterizam-se por apresentar padrões fortemente fracionados, com razões LILE/HFSE elevadas e paralelos entre si (Fig.03b), e por exibirem marcantes empobrecimentos em Nb, Ta, P, Ti, um leve empobrecimento em Ba, Th e Sr em relação ao Rb, K, La, Ce, Nd, Sm, Zr, Hf, Tb, Y, Tm e Yb. Estas são feições características de magmas relacionados a subducção.

Nos diagramas discriminantes de Pearce *et al.* (1984), as amostras dos metagranitóides do Complexo Belém do São Francisco indicam um ambiente de arco vulcânico para a geração destes litotipos (Fig.04). Nos diagramas normalizados ao ORG (Pearce *et al.*, 1984) estas amostras caracterizam-se por apresentar enriquecimento em K, Rb, Ba, Th, Ce e Sm em relação ao Ta, Nb, Hf, Zr, Y e Yb, e os valores de Yb baixos em relação ao padrão de normalização, ou seja, padrões típicos de granitos de arco vulcânico, assemelhando-se aqueles padrões de granitóides de arco vulcânico (do Chile), sugerindo um ambiente de margem continental tipo andina.

Nos diagramas expandidos normalizados a crosta inferior (Weaver & Tarney, 1984), observa-se que os padrões desenvolvidos são similares aos valores encontrados na crosta inferior, porém, mais enriquecido em Rb, Th, U e K, sugerindo algum enriquecimento nestes elementos incompatíveis. Deste modo, a assinatura geoquímica da rocha mostra características sugestivas de magmas gerados em ambiente de subducção e derivados de uma fonte com assinatura de crosta inferior e, possivelmente modificado através de contaminação por componente de crosta superior, durante a sua ascensão ou no local de posicionamento, e refletida no enriquecimento em elementos incompatíveis.

CONCLUSÕES

Os estudos realizados na porção sudeste do Terreno/Maciço Pernambuco Alagoas permitiram identificar que os representantes do CBSF são metagranitóides com estrutura *schlieren* e às vezes com dobras, com feições de aspecto migmatítico, frequentemente milonitizados e, de acordo com as relações de contato descritas por Santos (1995 e 1998), são interpretados como intrusivos no Complexo Cabrobó. Estes litotipos mapeados com formas irregulares em meio aos paragneisses do Complexo Cabrobó e por vezes constituindo xenólitos e remanescente em intrusões graníticas múltiplas

neoproterozóicas, sugerem que nesta porção do Terreno/Maçço Pernambuco-Alagoas estes metagranitóides representem remanescentes de megabatólitos. A presença de regiões com enclaves dioríticos e de enclaves anfibolíticos sugerem que nestes batólitos existem locais que podem representar regiões de interação de magmas máficos e félsicos (regiões de *mingling* e *mixing*), e que os metagranitóides estudados podem representar um magma hibridizado resultante da mistura complexa de magma básico e magma ácido, junto com produtos da cristalização de magmas básicos e resíduos de fusão crustal, geradas pela injeção de magmas derivados do manto e posicionados na base quente da crosta e misturados dentro da zona MASH (Hildreth & Moorbath, 1988).

Estas interpretações são corroboradas pelas observações de campo dos metagranitóides (aspecto migmatítico, enclaves anfibolíticos e enclaves dioríticos) e também pela litoquímica preliminar mostrando que estes metagranitóides metaluminosos, subalcalinos e com afinidades da série calcioalcalina de médio a alto potássio apresentam evidências de cogeneticidade, sugerindo que estes magmas se originaram de uma fonte homogênea e com assinatura de magmas relacionados a subducção, similares aqueles gerados em ambiente de arco vulcânico situados em margem continental tipo andina. As idades modelos de Nd (T_{DM}) apresentadas por Silva Filho *et al.* (2002), para a região de ocorrência destes litotipos, indicam idades meso-neoproterozóicas, e que estes podem representar remanescentes de crosta gerada durante o evento Cariris-Velhos. A assinatura geoquímica observada nos metagranitóides deste Complexo também sugere que na gênese destes litotipos estavam envolvidas rochas de crosta inferior com alguma participação de componente de crosta superior, possivelmente contaminação durante a ascensão ou no local de posicionamento.

REFERÊNCIAS

- Boynnton, W.V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite Studies. In Henderson, P. (ed), *rare element geochemistry*. Elsevier, pp.63-114.
- Hildreth, W. & Moorbath, S. 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98, 455-489.
- Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8:523-548
- Lima, M.I.C.; Gava, A., Fernandes, P.E.C.A., Pires, J.L., Siga Jr, O. 1985. Projeto Ferro Titanado de Floresta. Minérios de Pernambuco. In: *Radambrasil*, V.I – Geologia, 314p.
- Nockolds, S.R. & Allen, R. 1953. The geochemistry of some igneous rock series: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, V.4 p. 105-142
- O'Connors, J.I. 1965. *A classification for quartz rich igneous rocks based on feldspar ratios*. U.S geological Survey Professional Paper, 525-B:79-84
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W. & Tindle, A.G., 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journ. Petrol.* v.25. p. 956-983.
- Santos (1995) Santos, E.J., 1995. *O complexo granítico Lagoa das Pedras: acreção e colisão na região de Floresta (Pernambuco) Província Borborema*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 219 p.
- Silva Filho, A. F. da; Guimarães, I. P.; Van Shmus, W. R. 2002. Crustal evolution of the Pernambuco Alagoas Complex, Borborema Province, NE Brazil: Nd isotopic data from Neoproterozoic granitoids, *Gondwana Research*, 5(2):409-422.
- Thompson, J.B., 1982. Composition space: an algebraic and geometric approach. *Mineralog. Soc. Am. Rev. in Mineralogy*. v.10. p.1-32.
- Weaver, B & Tarney, J. 1984. Empirical approach to estimating the Composition of the Continental crust. *Nature*, 310.575-57.

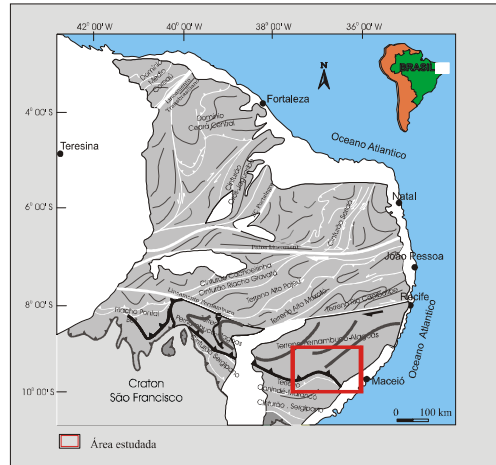


Figura 01- Mapa de localização da área estudada

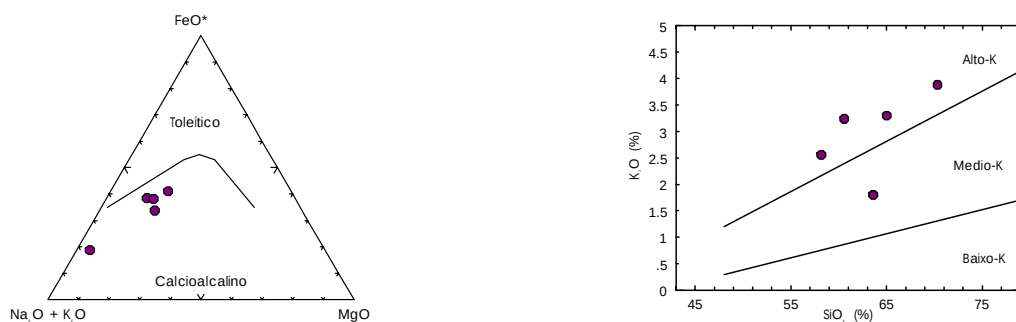


Figura 02 – (a) Diagrama AFM mostrando o caráter calcioalcalino e (b) SiO_2 versus K_2O mostrando o caráter de médio a alto potássio para os metagranitoides do CBSF.

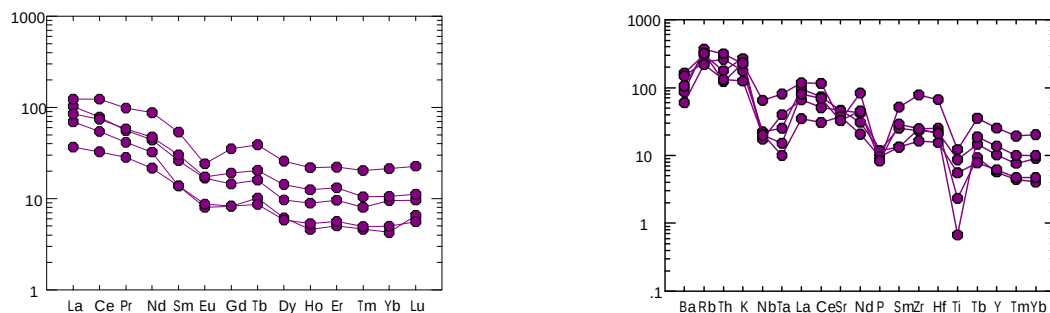


Figura 03 –(a) Padrões dos Elementos Terras raras normalizado ao Condrito (Boynton, 1984) e (b) Diagramas de concentração para elementos traços normalizados ao Condrito (Thompson et al., 1982) para os metagranitoides do CBSF.

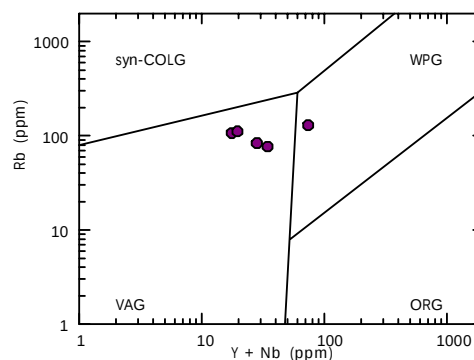


Figura 04 - Diagrama discriminante Rb versus (Y+Nb) de Pearce (1994) aplicado aos metagranitoides do Complexo Belém do São Francisco.

CONCENTRAÇÃO DE ^{226}Ra EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PROVENIENTES DA ÁREA URBANA DA CIDADE DE ITATIBA, SÃO PAULO

Fábio de Oliveira Lucas, Igor José Chaves de Oliveira, Fernando Brenha Ribeiro
Departamento de Geofísica, Universidade de São Paulo
Rua do Matão 1226, Butantã
05508-090, São Paulo, SP
lucas@iag.usp.br, chaves@iag.usp.br, brenha@iag.usp.br

Abstract

The radon emanation method was applied to measure the activity concentration of ^{226}Ra dissolved in the ground water drawn from a well drilled downtown the city of Itatiba, São Paulo State. Located in the metamorphic basement exposed in eastern São Paulo State, the well cuts a grayish porphyroid granite with k-feldspar porphyries. Ground water samples collected in July, August and September, 2005, presented, respectively, activity concentrations of $(4,65 \pm 0,35) \text{ mBq/dm}^3$, $(4,96 \pm 0,30) \text{ mBq/dm}^3$ and $(2,93 \pm 0,35) \text{ mBq/dm}^3$. Comparison with the mean, $(76 \pm 6) \text{ Bq/dm}^3$, ^{222}Rn activity concentration observed between July, 2005 and August, 2006, in the same well indicates a strong radioactivity disequilibrium in the ^{238}U series. The radioactivity of the sampled water is low, comparing with waters extracted from some fractured aquifers developed in similar rock type.

Key words: ground water radioactivity, radium, radon

Introdução

Águas subterrâneas extraídas de fraturas em terrenos cristalinos apresentam uma radioatividade variável devido, principalmente, à presença de isótopos de urânio, de rádio e de radônio. As concentrações dos diferentes radionuclídeos dependem em parte do tipo de rocha que compõe o aquífero fraturado. Águas extraídas de aquíferos desenvolvidos em rochas graníticas tendem a apresentar concentrações mais altas do que, por exemplo, rochas metamórficas de uma forma geral (Zhuo et al., 2001).

Os radionuclídeos pertencentes à série radioativa do urânio (^{238}U) se encontram, praticamente sempre, em desequilíbrio nas águas subterrâneas em função de diferenças no seu comportamento físico-químico. Normalmente, onde o isótopo ^{222}Rn se encontra muito enriquecido em relação ao seu predecessor, o ^{226}Ra . Em função desse forte enriquecimento, o ^{222}Rn tem uma importância particular na definição da radioatividade dessas águas. O radônio, por outro lado, é um dos principais responsáveis pela transferência de radioatividade das camadas mais superficiais da crosta para a atmosfera. Alguns autores como, por exemplo, Cothorn et al. (1986) identificam os isótopos do radônio transportados pela água subterrânea e liberados na atmosfera como uma entre as principais fontes do fundo radioativo em ambientes fechados.

No que segue, são apresentadas medidas de concentrações de atividade de ^{226}Ra na água extraída de um poço profundo perfurado na cidade de Itatiba (SP). Esses valores serão comparados com atividades de ^{222}Rn medidas no mesmo ponto (Lucas & Ribeiro, aceito para publicação).

Localização do poço e geologia local

O poço utilizado para a coleta de água subterrânea está localizado na área urbana da cidade de Itatiba no leste do Estado de São Paulo (figura 1). Em termos gerais, a cidade está localizada sobre rochas gnáissicas e migmatíticas do embasamento cristalino exposto na região, a cerca de dez quilômetros do plúton Meridional do batólito granítico de Morungaba (Vlach, 1993).

O poço, cujas coordenadas UTM são 7.453,68 km N e 310,40 km E, meridiano central 45°, tem uma profundidade total de 155 m e atravessa 10 m de solo argilo-arenoso, 21 m de um granito alterado, rosa esbranquiçado e termina em um granito cinza porfiróide com pórfiros de feldspato potássico. O poço é bombeado continuamente para fornecimento de água para um estabelecimento comercial.

Coleta de água

As amostras para determinação de concentração de atividade de ^{226}Ra foram coletadas diretamente na boca do poço após haver sido descartado o equivalente a, no mínimo, 20 minutos de bombeamento contínuo. As amostras foram coletadas em três alíquotas independentes com 40 dm^3 de volume e armazenadas em galões de polietileno. Esses galões eram previamente tratados com uma solução com concentração de $0,03 \text{ mol/dm}^3$ de HNO_3 . As alíquotas não foram filtradas ou aciduladas no campo. Após a coleta, as alíquotas foram levadas ao laboratório, a uma distância de cerca de 90 km do ponto de amostragem.

As amostras para a determinação da concentração de atividade do ^{222}Rn foram coletadas junto com as amostras para determinação da atividade de rádio. O procedimento de coleta está descrito em detalhe em Lucas & Ribeiro (aceito para publicação). Ele consiste em coletar três alíquotas de água com 3 dm³ de volume em um frasco de vidro especialmente desenhado para evitar o contato da água com a atmosfera. Antes de isolar a alíquota, um volume equivalente a, no mínimo, 50 dm³ é feito circular pelo interior do frasco de coleta. Após a coleta elas são levadas ao laboratório para contagem da atividade alfa devida ao ^{222}Rn .

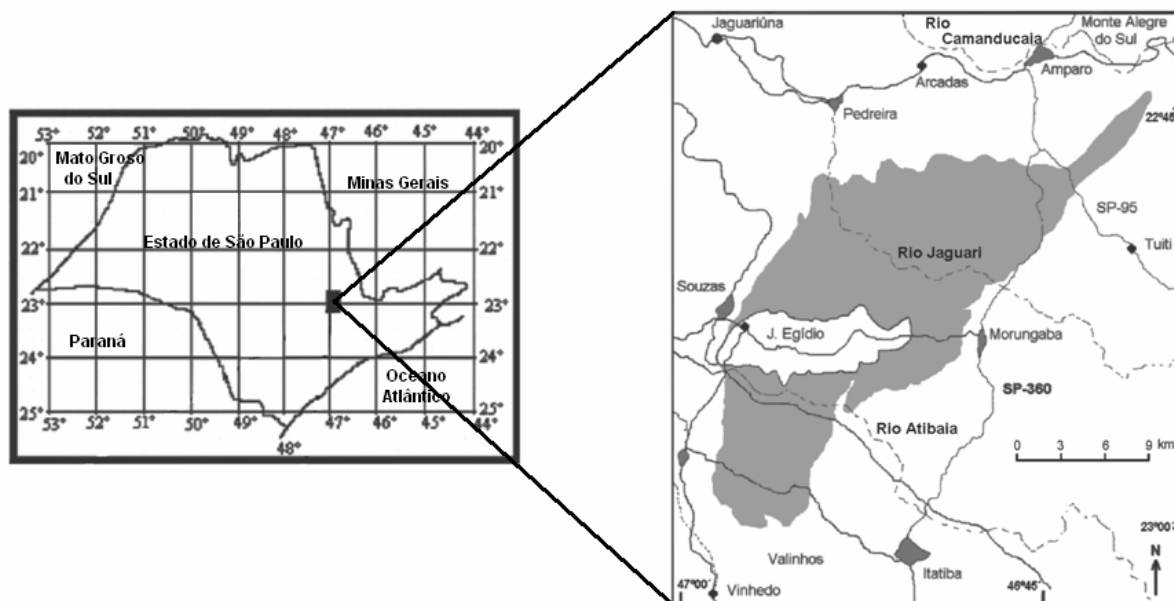


Figura 1. Mapa de localização da cidade de Itatiba. A área sombreada corresponde a exposição do batólito de Morungaba (modificado de Vlach, 1993).

A técnica de medida de concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{222}Rn

A técnica escolhida para a medida de concentrações de atividade do ^{226}Ra e ^{222}Rn foi a de emanção do gás radônio. Descrições detalhadas da técnica utilizada para cada radionuclídeo podem ser encontradas em Lucas & Ribeiro (2006) e em Lucas & Ribeiro (aceito para publicação). No caso das medidas de concentração de ^{226}Ra , é necessário um processamento químico das amostras. No caso do ^{222}Rn não há nenhum tipo de processamento.

O procedimento radioquímico para a extração de rádio dissolvido na água

As alíquotas trazidas do campo eram inicialmente filtradas em sequência em um filtro de micro fibra de vidro com abertura de poro de 0,8 à 8,0 µm e em filtro de membrana de celulose com 0,45 µm de diâmetro de poro. Em seguida as alíquotas eram aciduladas com HNO₃ de forma a levar o seu pH para menos do que 2. Nessas condições, as alíquotas permanecem estáveis e podem ser guardadas em galões de polietileno por períodos de vários meses (Smithson, 1990). No entanto, as amostras provenientes do poço de Itatiba permaneceram guardadas por, no máximo, uma semana entre a filtragem e o processamento radioquímico para separação do ^{226}Ra . Para o processamento radioquímico um volume de 24 dm³ é separado de cada alíquota filtrada.

O procedimento adotado para a extração e concentração do ^{226}Ra dissolvido na água é uma adaptação do procedimento descrito por Moraes (1991) e está esquematizado na figura 2. Um volume de 20 cm³ de HCl concentrado e 2 cm³ de uma solução de bário com 40 mg de Ba²⁺/dm³ é adicionado a cada dm³ da alíquota a ser processada. Em sequência, para cada dm³ de alíquota, são lentamente adicionados 10 cm³ de H₂SO₄ concentrado com a solução sob forte agitação. A solução é mantida em agitação por cerca de dez minutos e o precipitado formado é deixado decantar por pelo menos 12 horas. Após esse período, quase todo o sobrenadante é cuidadosamente removido, deixando-se um volume de 5 dm³ para auxiliar na filtragem do precipitado. O precipitado é em seguida retido em um filtro de filtragem

rápida com 7,5 μm de diâmetro de poro. Uma solução com concentração de 0,18 mol/dm^3 de H_2SO_4 é utilizado para enxaguar o precipitado e o frasco onde a precipitação foi feita.

O precipitado é transferido para um béquer de 1 dm^3 e o papel de filtro é enxaguado com uma solução de EDTA com 0,25 mol/dm^3 . O volume dessa solução de EDTA é levado a 450 cm^3 e 50 cm^3 de NH_4OH são adicionados. O béquer é coberto com um vidro de relógio e aquecido até a completa dissolução do precipitado. Após resfriar até a temperatura ambiente, a solução é transferida para um frasco fechado para acumulação de radônio em uma atmosfera contendo essencialmente só argônio (Lucas & Ribeiro, 2006).

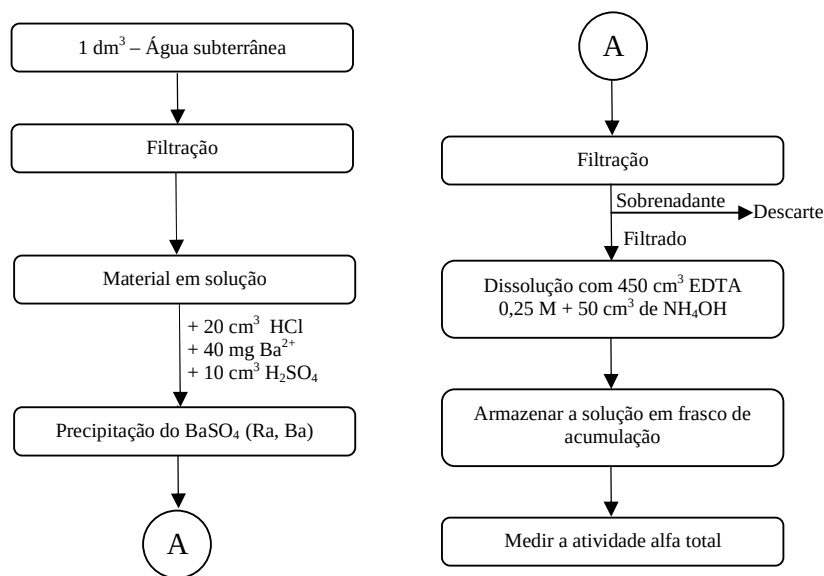


Figura 2. Esquema do procedimento radioquímico adotado para determinações de ^{226}Ra em solução.

A determinação da atividade alfa devida ao radônio

A medida da atividade alfa devida ao radônio é feita conectando-se o frasco contendo ^{222}Rn a um sistema de extração. Argônio é feito borbulhar na solução contida no frasco removendo o radônio dissolvido. O fluxo de argônio contendo radônio, vapor de água e traços de outros gases, é feito passar por uma coluna de vidro limpa e mantida à temperatura da mistura de gelo seco e acetona, que remove praticamente toda água presente no fluxo. Em seguida, o fluxo passa por uma coluna contendo sílica gel e ascarite (hidróxido de sódio depositado sobre sílica), que removem, respectivamente, traços de vapor de água e de gás carbônico. Por fim o fluxo de argônio atravessa uma coluna contendo carvão ativado resfriado com uma mistura de acetona e gelo seco que retém uma fração do radônio extraído da solução junto com argônio.

A coluna contendo carvão ativado é então aquecida a 350 $^{\circ}\text{C}$ e uma fração da mistura argônio-radônio é transferida para um detector cintilador, tipo célula de Lucas. O detector é deixado em repouso por 4 horas para que o ^{222}Rn entre em equilíbrio radioativo secular com seus produtos de decaimento de meia vida curta: ^{218}Po , ^{214}Pb e ^{214}Bi . Após esse período, o detector é acoplado a uma fotomultiplicadora para contagem da atividade alfa.

Resultados obtidos e discussão

Amostras de água para determinação das concentrações de atividade de ^{226}Ra foram coletadas, com uma frequência aproximadamente mensal, entre maio de 2005 e julho de 2006, enquanto que as amostras para a determinação da concentração de atividade de ^{222}Rn foram coletadas entre julho de 2005 e agosto de 2006. As medidas de concentração de atividade de ^{222}Rn , que foram feitas imediatamente após a coleta das amostras, forneceram um valor médio para todo o período de amostragem de $(76 \pm 6) \text{ Bq/dm}^3$, variando entre 35,5 Bq/dm^3 e 110,3 Bq/dm^3 (Lucas & Ribeiro, aceito para publicação). As concentrações de ^{226}Ra disponíveis até o momento correspondem às três primeiras coletas: 8 de maio, 2 de junho e 6 de julho de 2005. As concentrações de atividade ^{226}Ra observadas são, respectivamente, $(4,65 \pm 0,35) \text{ mBq/dm}^3$, $(4,96 \pm 0,30) \text{ mBq/dm}^3$ e $(2,93 \pm 0,35) \text{ mBq/dm}^3$.

A água do poço analisado é caracterizada por um baixo valor na concentração de atividade de ^{226}Ra . Esses valores se aproximam de concentrações de atividade observadas, mas ainda não publicadas, em um segundo poço, também localizado na área urbana de Itatiba. Uma comparação com a concentração de atividade média de ^{222}Rn indica um forte desequilíbrio radioativo nessa água.

Os valores observados de concentração de atividade de ^{226}Ra são baixos, considerando-se que o tipo litológico predominante descrito para esse poço é um granito porfiróide com pórfiros de feldspato potássico. Granitos desse tipo apresentam, com frequência, concentrações altas dos elementos radioativos naturais. No caso do granito atravessado pelo poço em questão, não se dispõe dos valores dessas concentrações.

Medidas anteriores feitas em águas extraídas do plúton Meridional do batólito de Morungaba, próximo à cidade de Itatiba (figura 1) forneceram valores significativamente mais altos de concentrações de atividade de ^{226}Ra , da ordem de 50 mBq/dm^3 (Lucas & Ribeiro, 2006). Não se dispõe de valores de concentração de atividade de ^{222}Rn para essas águas.

Referências

Cothorn, C. R., Lappenbusch, W. L., Michel, J., 1986, Drinking water contribution to natural background. *Health Physics*, 50, 33-39.

Lucas, F. O., Ribeiro, F. B., 2006, Radium content in ground water from a granitic batholith of the metamorphic basement, eastern São Paulo State, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, 64, 735-749.

Lucas, F. O., Ribeiro, F. B., aceito pra publicação, Radon content in ground waters drawn from the metamorphic basement, eastern São Paulo State, Brazil. *Radiation Measurements*.

Morais, M. J., 1991, Manual de procedimentos analíticos. Departamento de Proteção Radiológica Ambiental do Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Brasil.

Smithson, G., 1990, Sampling and selection of analytical methods for radium. In: *The Environmental Behaviour of Radium*, International Atomic Energy Agency Technical Report Series 310, Vienna, vol. 1, chapter 3-9, pp 257-271.

Vlach, S. R. F., 1993, Geologia e petrologia dos granitóides de Morungaba, SP. PhD. Thesis, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

Zhuo, W., Iida, T., Yang, X., 2001, Occurrence of ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra and U in groundwater in Fujian Province, China. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53, 111-120.

REAValiaÇÃO DO POTENCIAL METALOGENÉTICO PARA DEPÓSITOS DE Ni-Cu-EGP, A PARTIR DE DADOS GEOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA CONTINENTAL DO PARANÁ.

Ronaldo Luiz Mincato

Docente Titular das Faculdades de Química e Geografia – Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias - Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUC-Campinas [mincato@puc-campinas.edu.br].
Rodovia Dom Pedro I, Km 136, Parque das Universidades, CEP 13.086-900, Campinas, SP, Brasil

Abstract - The platinum-group element metallogeny of the Paraná Continental Igneous Province was reevaluated from multi-element geochemical (major and trace elements, rare-earth and platinum-group elements). The data were collected from the specialized literature and at Brazilian Geological Survey – CPRM. The geological criteria to prospect Ni-Cu-PGE sulfide igneous deposits at continental flood basalts provinces were revised, based on multi-element geochemical data of the volcanic pile of Noril'sk Region – Russia. This work pointed the area of 50 km by 70 km as the minimal surface dimension of the geochemical features that we must use to identify the igneous processes associated to Ni-Cu-PGE ore deposits. Geochemical data from surface or deep in the volcanic pile of Paraná province shows that the south and axial portions of province are of greater potential for this kind of mineralization. In despite of these facts, the potentiality of the north portion cannot be ignored, because the geochemical features of magmas depleted in chalcophile elements, what suggest processes related to segregation of sulphides.

Key Words: Metallogeny, Platinum-Group Elements, Paraná Continental Igneous Province.

Introdução

Estudos metalogenéticos dos elementos do grupo da platina (EGP) na Província Ígnea Continental do Paraná (PICP), no Brasil meridional, são amparados por relevantes fatores acadêmico - científicos e sócio-econômicos, dos quais cabe destacar: 1) a baixa abundância média dos EGP (Pd, Pt, Rh, Ru, Ir e Os) na crosta terrestre, em geral, com teores traços, da ordem de ppb; 2) as características particulares dos EGP (propriedades catalíticas únicas; caráter quimicamente inerte; estabilidade térmica; dureza alta; elevados pontos de fusão; condutividade elétrica e aparência estética (Westland 1981) que permitem uma ampla gama de usos na indústria química, petroquímica, eletro-eletrônica, joalheira, na manufatura de artefatos científicos e industriais e em aplicações médicas e odontológicas; 3) aplicações ambientais, pelo uso crescente dos EGP em conversores catalíticos do sistema de exaustão dos automóveis; 4) interesse econômico estratégico dos EGP, devido ao seu uso em tecnologias de ponta (catalisadores em células de energia) e à ausência de matérias-primas que os substituam na maioria das aplicações (Hilliard 2000); 5) total dependência do Brasil do mercado internacional desses elementos; 6) 92% do suprimento mundial destes elementos é controlado pela África do Sul e Rússia (Naldrett 1999); 7) ocorrência de importantes depósitos, economicamente viáveis, de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP associados às províncias de derrames de basaltos continentais (Continental Flood Basalts Provinces) dos Traps Siberianos (Noril'sk), na Rússia (Duzhikov *et al.* 1992) e do Karoo (Complexo Insizwa), na África do Sul (Mayer *et al.* 2002); 8) o potencial favorável da PICP para depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP (Mincato 1994; 2000; Mincato & Schrank 1998).

Visando os objetivos apresentados, o trabalho obedeceu as seguintes etapas: a) Ampliação, aprimoramento e detalhamento dos controles geológicos já identificados (Mincato & Schrank 1998; Naldrett 1999) das mineralizações de Ni-Cu-EGP associadas às províncias de derrames de basaltos continentais, particularmente dos depósitos da Região de Noril'sk, nos Traps Siberianos, com base em novos dados geológicos e geoquímicos disponibilizados na literatura internacional; b) Seleção de dados geológicos e geoquímicos (elementos maiores, menores, traços e sub-traços) do pacote vulcânico da PICP na literatura especializada. Foram coletados dados geoquímicos de 411 amostras de rochas vulcânicas com análises multielementares (maiores, menores, traços e terras raras) de Peate (1990), Mincato (2000), Romanini & De Albuquerque (2000) Tais dados foram selecionados pela ampla distribuição regional na PICP, de forma a permitir a elaboração de um panorama metalogenético tridimensional da província e evitar, também, eventuais distorções, devido à concentração de dados em determinados locais; c) Comparação e avaliação da consistência geoquímica dos dados dos autores considerados. Em Peate (1990), as análises das amostras de derrames da PICP foram executadas na Open University – Inglaterra, sendo os elementos maiores (SiO₂; TiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; MnO, MgO, CaO, Na₂O; K₂O e P₂O₅) e elementos traços selecionados analisados por Fluorescência de Raios X (FRX), seja pela técnica de energia dispersiva ED-FRX (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ni, Cu, Zn e Ga) ou de comprimento de onda dispersivo WD-FRX (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, V, Ni, Co, V, Cr e Zn). A análise dos elementos maiores foi feita em discos de vidro e os traços em pastilhas prensadas. Os elementos traços analisados, simultaneamente, pelas duas técnicas apresentaram boa concordância. As análises dos elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) e outros traços (Th, U, Ta, Hf, Sc e Co), foi realizada por Análise Instrumental por Ativação Neutrônica (INAA). Os dados obtidos foram certificados pela análise simultânea de amostras padrões do Serviço Geológico Norte Americano. Os dados de Romanini & De Albuquerque (2000) foram obtidos no Serviço Geológico do Canadá, em Ottawa. Os elementos maiores (SiO₂; TiO₂,

Al₂O₃; Fe₂O₃; MnO, MgO, CaO, Na₂O; K₂O e P₂O₅) foram determinados por Fluorescência de Raios X. Os elementos terras raras (La, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Nd, Pr, Sm, Tm, Yb e Lu) e traços (Cs, Tl, U, Th, Hf, In, Nb, Rb, Ag e Ga, Cd, Mo, Ta, Bi, Sr, Zr e Pb) por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e os outros traços (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn, Zr) por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). As análises dos metais nobres Pt, Pd e Au foram efetuadas com técnicas de ICP-MS e diluição isotópica, após digestão com água régia e HF e coprecipitação com Te. Assim, exceto para os dados de EGP de Romanini & De Albuquerque (2000), os procedimentos e os controles de qualidade analíticos adotados na produção dos dados litogeoquímicos atestam a confiabilidade para interpretações, em conjunto com aqueles produzidos e descritos em Mincato (2000); d) Montagem do banco de dados (*data base file*) no *software* 'Mineralogical and Petrological Data Processing System' (MINPET 2.02), do Serviço Geológico Canadense; e) Geração e interpretação dos diagramas geoquímicos, visando identificar e caracterizar as possíveis fontes mantélicas e a história do processo evolutivo do magmatismo da PICP e sua correlação com possíveis fatores determinantes ou favorecedores da formação de depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP na PICP; e f) Estimar a magnitude de eventuais processos de contaminação crustal e/ou de empobrecimento em elementos calcófilos e definir áreas / alvos potenciais para prospecção detalhada de depósitos de Ni-Cu-EGP.

Critérios Geológicos de Prospecção de Depósitos de Ni-Cu-EGP em Províncias de Basaltos Continentais

De acordo com a metodologia estabelecida, os critérios geológicos para prospecção de mineralizações de Ni-Cu-EGP na Província do Paraná (Mincato 1994), permanecem válidos para prospecção de qualquer província de derrames de basaltos continentais mundo afora. Tais critérios foram separados em regionais e locais. Os regionais identificam o contexto geodinâmico / evolutivo regional favorável e apontam a associação das mineralizações: (1) às fases iniciais do magmatismo das províncias de derrames de basaltos continentais; (2) aos estágios primordiais do desenvolvimento de estruturas de rifteamento continental; (3) a locais das províncias que evoluíram intimamente relacionados a regiões do manto anormalmente quentes (pluma s / *hot spots*); e (4) às grandes falhas antigas do embasamento reativadas. Já, os critérios locais indicam a vinculação das mineralizações a feições como: (5) magmatismo tholeiítico de baixo-Ti; (6) porção basal de corpos diferenciados / acamadados; (7) derrames e/ou intrusões relativamente mais pobres em elementos calcófilos (Ni, Cu e EGP); e (8) a processos favorecedores da segregação de sulfetos, tipo assimilação crustal (enriquecidas em elementos incompatíveis) e injeções múltiplas (caracterizadas pelo fracionamento invertido). Mincato (2000) adicionou mais um critério local: (9) a composição isotópica do enxofre nos sulfetos, variável de +8 a +12 $\delta^{34}\text{S}$, muito pesados, que exclui derivação mantélica e que aponta para necessidade de fontes crustais de enxofre.

A aplicação dos critérios regionais e locais na PICP apontou a borda leste como o contexto regional mais favorável e uma potencialidade crescente do norte para o sul (Mincato 1994). Porém, a partir da importância essencial da saturação dos magmas em enxofre para o desenvolvimento das mineralizações, Mincato (2000) enfatizou também a favorabilidade do magmatismo de alto-Ti do norte da PICP, que foi confirmada por derrames basálticos relativamente empobrecidos em elementos calcófilos no norte do Paraná.

A revisão dos controles geológicos dos depósitos de Noril'sk a partir de dados litogeoquímicos do pacote vulcânico da região, obtidos de testemunhos de sondagem e exposições naturais (Lightfoot *et al.* 1994 e Brüggmann *et al.* 1993) e com base nos modelos genéticos atuais aponta a origem dos minérios é diretamente relacionada ao empobrecimento em elementos calcófilos de volumes expressivos da pilha vulcânica, de cerca 450 m de espessura e uma área mínima de 50 x 70 km.

Potencial da Província Ígnea Continental do Paraná para Depósitos de Ni-Cu-EGP

A localização geográfica das amostras constituintes do banco de dados geoquímicos das rochas vulcânicas considerados neste estudo está disponível na literatura (Peate 1990; Mincato 2000; Romanini & De Albuquerque 2000).

A interpretação dos dados aponta o caráter bimodal do magmatismo (básico a ácido) e a compartimentação em tipos de alto e baixo-Ti, concordando com a literatura sobre a PICP, com predominância dos tipos de baixo-Ti no sul, principalmente no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, e a escassez de litotipos ácidos no norte, Paraná e São Paulo. Os dados revelam, ainda, que os processos de assimilação / contaminação crustal foram mais intensos na porção Sul da província, em especial, na borda leste dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Tais feições indicam também as maiores temperaturas de fusão parcial do manto (baixo-Ti), que permite graus de fusão parcial maiores, conseqüentemente, magmas primários mais magnesianos. Portanto, o sul da PICP (Rio Grande do Sul e, parcialmente, Santa Catarina), ao contrário do norte (São Paulo, Paraná e, parcialmente, Santa Catarina), apresenta magmas primitivos relativamente, mais ricos em Ni do que em Cu. Assim, eventuais depósitos de Ni-Cu-EGP localizados no sul da província, deverão apresentar teores relativamente maiores de Ni e menores de Cu, do que eventuais depósitos do porção norte da PICP.

Os dados apontam ainda uma estreita correlação positiva entre o índice de diferenciação (Mg#) e os teores de Ni no vulcanismo da PICP e, também, a ausência de derrames magnesianos, de características picríticas, embora já identificados em Etendeka, na Namíbia (Gibson *et al.* 1996). No Brasil, foram caracterizados unicamente corpos

intrusivos magnesianos (~ 17% MgO), com caráter picrítico, na Região Metropolitana de Porto Alegre, no Rio Grande do Sul (Romanini & De Albuquerque 2000).

Os processos de assimilação / contaminação crustal foram importantes na história evolutiva da PICP, porém predominaram no sul, que apresenta, em geral, razões Cu/Zr, menores do que 2 (Lightfoot & Hawkesworth 1997). Para esses autores, a diminuição da razão Cu/Zr em associação com o aumento do teor de SiO₂, pode ser relacionada à segregação de sulfetos devido a processos de contaminação e/ou assimilação crustal dos magmas na ascensão à superfície.

A relação Pt/Pd ~ 1, portanto, menor do que as razões condriticas de 1,9 (Naldrett & Duke 1980), sugere os magmas da PICP como altamente fracionados e que foram gerados em condições de sub-saturação em enxofre, que impediu a retenção dos EGP no manto durante os processos de fusão parcial. A razão indica, ainda, o caráter incompatível do Pd em relação a Pt e que os magmas não sofreram processo de saturação em enxofre durante a ascensão à superfície.

Conclusões e Recomendações

Os trabalhos executados reafirmaram os critérios para prospecção de Ni-Cu-EGP na PICP e em outras províncias de derrames de basaltos continentais. Todavia, os estudos aqui apresentados permitiram a ampliação dos critérios, pela definição da magnitude dessas feições geoquímicas denunciadoras de processos geológicos diretamente vinculados a mineralização na região de Noril'sk (empobrecimento em elementos calcófilos e enriquecimento em elementos litófilos incompatíveis). Foi, assim, estabelecido uma expressão areal mínima de 50 x 70 km, dessas feições geoquímicas sem nenhuma vetorização. Pois, apresentam a mesma intensidade no pacote vulcânico tanto nas áreas próximas, como nas afastadas dos depósitos. Assim, a definição da magnitude dessas anomalias geoquímicas, caracterizadas no pacote vulcânico de Noril'sk, aponta o acerto da investigação prévia do pacote vulcânico das províncias de derrames de basaltos continentais, visando a delimitação, no contexto dessas grandes províncias, de áreas favoráveis para estudos detalhados dos produtos ígneos (vulcânicas e intrusivas).

A interpretação dos dados geoquímicos do pacote vulcânico da PICP, tanto das amostras coletadas em exposições naturais, como naquelas obtidas nos furos de sondagem confirmaram uma potencialidade crescente do norte para o sul da província. O potencial maior do sul devido à maior magnitude dos processos de contaminação crustal, que favorecem a segregação dos líquidos sulfetados, e por consequência dos elementos calcófilos, das fusões silicáticas. O maior potencial da porção sul da PICP é ressaltado, também, pela ocorrência de corpos intrusivos magnesianos (picríticos), associados, normalmente, as fases precoces de evolução das províncias de basaltos continentais.

A maior potencialidade, para depósitos de Ni-Cu-EGP, do sul da província do Paraná é, também, salientada pela maior abundância de depósitos de carvão na Bacia Sedimentar do Paraná no sul do país, que podem ter contribuído como fonte de enxofre crustal para produção dos líquidos sulfetados. Todavia, não se pode rejeitar a porção norte da PICP, pois feições indicadores de empobrecimento em elementos calcófilos foram identificadas no norte do Paraná.

Os resultados alcançados neste trabalho indicam a necessidade de continuidade dos trabalhos de pesquisa nesta temática na PICP, com ênfase nos corpos intrusivos. Deve ser estabelecida uma estratégia de investigação, que privilegie numa primeira etapa os corpos intrusivos já caracterizados na província, pois, representam alvos óbvios que não poderiam ser descartados *a priori*. Nesta perspectiva, em termos dos corpos intrusivos da PICP, devem ser considerados preferenciais para fins prospectivos: 1) No Rio Grande do Sul, as intrusões do Arco de São Gabriel, o corpo intrusivo de Cachoeira do Sul e, em especial, o Complexo Básico de Lomba Grande e as demais intrusões de caráter mais magnesiano da Região Metropolitana de Porto Alegre, especialmente as alojadas na Bacia Sedimentar do Paraná, que contem expressivos depósitos de carvão; 2) Em Santa Catarina, o corpo intrusivo Pouso Redondo – Rio do Campo e 3) No Estado do Paraná, os diques e, especialmente, as soleiras do Arco de Ponta Grossa, especialmente, aqueles alojados nos sedimentos evaporíticos da Bacia do Paraná.

Referências Bibliográficas

- BRÜGMANN, G.E.; NALDRETT, A.J.; ASIF, M.; LIGHTFOOT, P.C.; GORBACHEV, N.S.; FEDORENKO, V.A. 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **57**: 2001-2018.
- DUZHIKOV, O. A.; DISTLER, V.V.; STRUNIN, B.M.; MKRTYCHYAN, A.K.; SHERMAN, M.L.; SLUZHENIKIN, S.S.; LURYE, A.M. (eds). 1992. Geology and Metallogeny of sulfide deposits Noril'sk region U.S.S.R. *Soc. Econ. Geol. Spec. Publ.*, **1**, 242p.
- GIBSON, S.A; THOMPSON, R.N.; DICKIN, AP.; LEONARDOS, O.H. 1996. Mafic potassic magmatic key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **141**: 325-341.
- HILLIARD, H.E. 2000. Platinum-Group Metals. In: *Mineral Commodity Summaries 2000*. Reston, VA: U.S.

Geological Survey. p. 126-127.

LIGHTFOOT, P.C. & HAWKESWORTH, C.J. 1997. Flood Basalts and Magmatic Ni, Cu, and PGE Sulphide Mineralization: Comparative Geochemistry of the Noril'sk (Siberian Traps) and West Greenland Sequences. In: MAHONEY, J.J. & COFFIN, M.F. (eds.). *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism*. Geophysical Monograph 100. AGU. 357-380.

LIGHTFOOT, P.C.; NALDRETT, A.J.; GORBACHEV, N.S.; FEDORENKO, V.A.; HAWKESWORTH, C.J.; HERGT, J.; DOHERTY, W. 1994. Chemostratigraphy of Siberian trap lavas, Noril'sk District; implications for the source of flood basalt magmas and their associated Ni-Cu mineralization. In: LIGHTFOOT, P.C. & NALDRETT, A.J. (eds.) *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk symposium*. Ontario Geological Survey Spec. Vol., 5: 283-312.

MAYER, W.D.; MARSH, J.S.; BARNES, S.J.; DODD, D.C. 2002. The distribution of platinum group elements in the Insizwa Lobe, Mount Ayliff Complex: Implications for Ni-Cu-PGE sulfide exploration in the Karoo Igneous Province. *Econ. Geol.*, **97**: 1293-1306.

MINCATO, R.L. 2000. Metalogenia dos Elementos do Grupo da Platina com base na Estratigrafia e Geoquímica da Província Ígnea Continental do Paraná. Campinas – SP, 172p. (Tese de Doutorado, IG-UNICAMP).

MINCATO, R.L. 1994. Avaliação do Potencial da Província Ígnea Continental do Paraná para Mineralizações de Ni-Cu-EGP, a partir dos modelos Noril'sk e Insizwa. Campinas – SP. 113p. (Dissertação de Mestrado, IG-UNICAMP).

MINCATO, R.L. & SCHRANK, A. 1998. Evaluation of the Ni-Cu-PGE mineralisation for the Paraná Continental Igneous Province based on the Noril'sk and Insizwa Models. In: LAVEROV, N.P. & DISTLER, V.V. (eds.). *International Platinum*. St. Petersburg – Athens, Theophrastus, 107-115.

NALDRETT, A.J. 1999. World-class Ni-Cu-PGE deposits: key factors in their genesis. *Mineral. Deposita*, **34**: 227-240.

NALDRETT, A.J. & DUKE, J.M. 1980. Platinum-group metals in magmatic sulphide ores. *Science*, **208**: 1417-1424.

PEATE, D.W. 1990. Stratigraphy and Petrogenesis of the Paraná Continental Flood Basalts, Southern Brazil. Milton Keynes – UK. 359p. (PhD Thesis, Open University).

ROMANINI, S.J. & DE ALBUQUERQUE, L.F.F. 2000. Aspectos Geológicos, Geoquímicos e Potencialidade em Depósitos de Ni-Cu-EGP do Magmatismo da Bacia do Paraná, Projeto Platina e Associados, Porto Alegre: CPRM. 69p.

WESTLAND, A.D. 1981. Inorganic Chemistry of the Platinum-Group Elements. In: CABRI, L.J. (ed.) *Platinum-Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery*. Ottawa, The Canadian Institute of Mining and Metallurgy. p.5-18.

ALTERNATIVAS DE DISPOSIÇÃO DOS LODOS PRODUZIDOS NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS NA REGIÃO METROPOLITANA DE CAMPINAS – SP.

Wellington Donizeti Strabello¹ & Ronaldo Luiz Mincato²

1. Aluno de Iniciação Científica - Faculdades de Geografia, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, PUC-Campinas.[geografiawellington@puc-campinas.edu.br]
2. Docente Titular das Faculdades de Química e de Geografia, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, PUC-Campinas. [mincato@puc-campinas.edu.br]
Rodovia Dom Pedro I, Km 136, Parque das Universidades, CEP 13.086-900, Campinas, SP, Brasil

Abstract – Biossolids or sewage sludge is a by product of sewage treatment processes. Land application of sewage sludge has a great incentive in view of its fertilizer and soil conditioning properties, unless it contains toxic substances. Sewage sludge contains organic compounds, macro and micronutrients, trace elements including toxic metals, microorganisms and micro pollutants. Macro and micronutrients serve as a source of plant nutrients, whereas organic constituents serve as a soil conditioner. In recent years, the number of sewage treatment plants at Campinas Metropolitan Region, Sao Paulo State has increased and the municipalities, in this region, are therefore in urgent need for a secure disposal route of sewage sludge that will be produced. The vast majority of researches indicates that land application of sewage sludge is one of the most important disposal alternatives, because provides essential nutrients for plant growth and it reduces environmental and economic considerations, that limit disposal in landfills or incineration. However, a careful assessment of the characteristics of soil and sewage sludge, as well plant species to be grown, is required prior to land application of sewage sludge.

Key Words: Wastewater Treatment Plant, Sewage Sludge, Biossolids.

Tratamento de Esgotos Municipais e Destinação dos Lodos de Esgotos

Nas últimas décadas, como resultado das preocupações da sociedade com a preservação da boa qualidade do meio ambiente, da saúde pública e dos recursos naturais, verifica-se o aumento do número de municípios brasileiros implantando estações de tratamento de esgotos (ETEs) para o tratamento de suas águas servidas, principalmente nas regiões economicamente mais desenvolvidas. Entretanto, com a instalação das ETEs, um novo problema ambiental e, conseqüentemente, um novo desafio aos gestores públicos surge: a definição da disposição final adequada dos lodos de esgotos, também denominados de biossólidos, produzidos durante o processo de tratamento de efluentes municipais. Alternativas que têm sido testadas incluem a aplicação em solos, despejo em oceanos, disposição em aterros e incineração (Sanchez Monedero *et al.* 2004). No Brasil, a disposição final geralmente é o aterro sanitário, ou aterros exclusivos, comprometendo a viabilidade dos sistemas de tratamento de esgotos. Além do alto custo, que pode chegar a 50% do custo operacional de um sistema de tratamento de esgotos, como destacam Bettiol & Camargo (2000a), a disposição de um resíduo com elevada carga orgânica em aterro sanitário agrava ainda mais o problema com o manejo do lixo urbano. Deste modo, a vida útil dos aterros fica extremamente reduzida. Além do mais, a disposição dos lodos de esgotos em aterros sanitários demanda um permanente e dispendioso monitoramento, a fim de evitar maiores impactos ambientais, como a contaminação do lençol freático e do próprio solo.

Demais alternativas, como a incineração e a disposição oceânica, são altamente questionáveis, devido aos impactos ambientais que podem provocar. No caso da incineração, a sua principal vantagem é a redução do volume de lodos, transformando-os em cinzas e atingindo até 20% do volume prévio; a eliminação de organismos patogênicos e de compostos orgânicos tóxicos. Os metais pesados, entretanto, não são eliminados pela incineração e se concentram nas cinzas (Tsutya 2002). A disposição oceânica dos lodos de esgotos está em fase de extinção e muitos países já aboliram essa prática por meio de lei. Assim, para obter vantagens de sua disposição, o uso agrícola dos lodos de esgotos parece ser a melhor opção sob o ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que apresenta o menor custo e promove a reciclagem da matéria orgânica e dos nutrientes.

De fato, os lodos de esgotos podem ser utilizados como condicionadores e fertilizantes dos solos, pois são ricos em matéria orgânica (40 - 60%), umidade e nutrientes, apresentando em sua composição nitrogênio, fósforo, além de macro e micronutrientes, como o zinco, o ferro, o manganês, o cobre e etc. (Marques *et al.* 2002; Bettiol & Camargo 2000b), que podem atuar como boas fontes de nutrientes para as plantas. Os lodos de esgotos podem, também, melhorar as características físicas dos diferentes tipos de solos, uma vez que contribuem para aumentar a retenção de água pelos solos arenosos e melhorar a permeabilidade e infiltração de água nos solos argilosos, que se reflete na estrutura e estabilidade da superfície do terreno (Bettiol & Camargo 2000b). Por outro lado, os lodos de esgotos podem apresentar em sua composição metais pesados e organismos patogênicos, deletérios aos ecossistemas e aos humanos (Bettiol & Camargo 2000a), além de compostos orgânicos voláteis. Os metais pesados podem ser bioacumulados e biomagnificados ao longo da cadeia trófica, provocando vários impactos ao meio ambiente e à saúde pública, sendo necessário um constante monitoramento da qualidade dos lodos, para definição da destinação apropriada para os mesmos e contribuindo, então, para o pleno sucesso dos sistemas de tratamento de esgotos. Assim, o lodo de esgotos

podem ser aplicados à maioria das culturas agrícolas. Entretanto, o seu uso deve ser evitado naquelas culturas que mantenham contato direto com o solo, ou que possam ser consumidas cruas pela população e animais (Tsutya 2002). Atualmente, vários estudos estão em andamento em diferentes entidades e centros de pesquisa do Brasil e na RMC (Vieira *et al.* 2004a; 2004b) apontando a viabilidade do uso agrícola dos lodos de esgotos.

Panorama do Tratamento de Esgotos na Região Metropolitana de Campinas

Instituída em 2000, pela Lei Complementar nº 870, a Região Metropolitana de Campinas - RMC - é formada por 19 municípios que ocupam uma área de 3.348 Km², correspondendo a 1,3% do Estado de São Paulo. A área de influência do município de Campinas é constituída de uma rede urbana fortemente integrada, devido à facilidade de acesso, às pequenas distâncias e à boa qualidade do sistema viário.

A RMC é uma das regiões mais desenvolvidas do país em termos sociais, econômicos e culturais. Devido à grande inovação tecnológica gerada nas universidades e centros de pesquisas, públicos e privados, a região apresenta produção industrial diversificada e moderna, com tecnologias de ponta em variados processos produtivos. A região conta, ainda, com uma agricultura arrojada e um setor terciário especializado que também contribuem para que apresente um Produto Interno Bruto da ordem de US\$ 25 bilhões de dólares americanos e renda per capita de cerca de US\$ 10.700,00 dólares americanos (EMPLASA 2002).

O processo de consolidação da RMC não foi, todavia, acompanhado pelo desenvolvimento da esfera sócio-ambiental, o que acabou criando desequilíbrios ambientais e aumentando as deficiências nos serviços básicos. De fato, entre os anos de 1970 e 1990, de acordo com a Secretaria de Economia e Planejamento do Governo de São Paulo, Campinas tornou-se um dos pólos mais dinâmicos de expansão industrial do estado, superando inclusive o ritmo de crescimento da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Neste período recebeu grandes investimentos públicos e sofreu um processo de intensa modernização agrícola e desenvolvimento tecnológico. A partir disso, a RMC apresentou um forte crescimento demográfico e uma desordenada expansão urbana, aliada ao aparecimento de problemas típicos das metrópoles brasileiras, como a falta de moradias, a concentração da pobreza e a segregação sócio-espacial, que distribui a população de acordo com a renda (Hogan *et al.* 2001).

Do ponto de vista de saneamento e meio ambiente, destacam-se três problemas principais na RMC: (1) coleta de esgotos deficiente e tratamento bastante reduzido, a despeito da quase universalização dos serviços de abastecimento de água aos domicílios; (2) inundações periódicas; e (3) transporte altamente dependente de automóveis e transporte de massa limitado aos ônibus, que ocasiona crescente poluição atmosférica. Desses problemas, nos interessa aqui a questão dos recursos hídricos, que está diretamente relacionada à coleta e ao tratamento dos esgotos municipais na RMC. A Tabela 1, a seguir, apresenta uma breve síntese da situação atual da coleta e do tratamento de esgotos na RMC.

Tabela 1. Municípios da RMC, Estações de Tratamento de Esgotos - ETES, Porcentual de Esgoto Coletado e Tratado (População Urbana).

Municípios	ETEs	Situação	Esgoto coletado (%)	Esgoto tratado (%)	População Total
Americana	2	OP ¹	94	82	203.845
Artur Nogueira	1	PR ²	97	0	43.344
Campinas	20	12 OP/2 OB ³ /6 PR	86	65	1.059.420
Cosmópolis	1	PR	92	0	50.525
Engenheiro Coelho	1	OB	97	0	12.644
Holambra	1	OP	83	90	8.532
Hortolândia	1	OB	2	0	201.795
Indaiatuba	2	OP/OB	92	10	181.124
Itatiba	1	TE ⁴	97	0	95.648
Jaguariúna	1	OP	95	50	34.779
Monte Mor	2	OP/PR	44	2	46.047
Nova Odessa	2	OP/PR	98	3	47.990
Paulínia	2	OP/TE	85	2	62.132
Pedreira	1	PR	96	0	40.575
Santa Bárbara D'Oeste	3	OP/MA ⁵ /LI ⁶	97	10	188.417
Santo Antonio de Posse	1	PR	19	0	20.989
Sumaré	6	3 OP/3 PR	77	5	237.900
Valinhos	1	OP	86	100	94.124
Vinhedo	2	OP/PR	76	65	57.269
	51		80	25,5	2.687.099

LEGENDA: OP = Operação; PR = Projeto; OB = Obras; TE = Teste; Ma = Manutenção; LI = Licenciamento.

A região conta atualmente com 51 ETEs, que se encontram em diferentes estágios de implantação [Licenciamento, Projeto, Obras, Testes, Manutenção e Operação]. Destas, apenas 26 ETEs estão em plena operação e o único dos 19 municípios da região que trata a 100% dos esgotos coletados na área urbana é Valinhos.

A diferença entre as quantidades de efluentes domésticos coletados e tratados pelos sistemas de tratamento de esgotos é significativa. Aproximadamente 83% dos esgotos gerados pela população urbana dos municípios da RMC são coletados através de sistemas de esgotamento sanitário; e destes, 36% são adequadamente tratados. No conjunto das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá - PCJ, o Plano Estadual de Recursos Hídricos (2004 - 2007), desenvolvido pela Secretaria de Energia, Recursos Hídricos e Saneamento do Estado de São Paulo, em parceria com os

Comitês das Bacias Hidrográficas, aponta que 82% dos esgotos gerados são coletados e afastados das áreas urbanas, e destes, 23% são tratados em sistemas de tratamento de esgotos. O mesmo estudo indica que, em todo o estado de São Paulo, 84% dos esgotos gerados são coletados e afastados das áreas urbanas dos municípios, e 38% destes são tratados. Verifica-se que os números gerais sobre coleta e tratamento de esgotos são semelhantes nos três cenários considerados (RMC, bacias hidrográficas PCJ e Estado de São Paulo), principalmente em relação ao percentual de esgotos coletados. Em relação ao percentual de esgotos tratados, a RMC apresenta semelhança com o Estado de São Paulo (36% e 38%, respectivamente), porém o conjunto das bacias hidrográficas PCJ fica abaixo, com apenas 23%. A média percentual de esgotos coletados para os municípios da RMC é de 80%, indicando que a maioria dos municípios coleta e afasta a maior parte dos esgotos produzidos em suas áreas urbanas, com exceção de três municípios que estão bem abaixo da média da RMC. Tais municípios são Hortolândia com 2%, Santo Antonio de Posse com 19% e Monte Mor com 44%. Todavia, o percentual médio de esgotos tratados na totalidade dos municípios da RMC é baixo, de apenas 25,5%, sendo que 13 municípios ainda estão bastante abaixo da média da região ou simplesmente pior, não contam com nenhum tratamento dos esgotos gerados (São Paulo (Estado) 2003).

Os dados supra evidenciam a distância entre o volume de esgotos coletados e o de esgotos tratados, que aponta para a precariedade das condições dos recursos hídricos na RMC e no Estado de São Paulo. Nestes distritos desprovidos de tratamento de esgotos, o mesmo é despejado *in natura* nos corpos de água ou no solo, comprometendo a qualidade da água utilizada para os ecossistemas, para o abastecimento da sociedade, para irrigação e para recreação (IBGE 2000a). Este fato, aliado à baixa disponibilidade hídrica para a bacia do rio Piracicaba, torna-se ainda mais preocupante. A disponibilidade hídrica *per capita* na bacia do rio Piracicaba é de 400 m³/hab/ano. Portanto, significativamente abaixo da situação crítica, cujo limite é 1500 m³/hab/ano, ou 95% de comprometimento dos recursos hídricos, considerando a referência de vazão mínima. Uma das principais alternativas para minimização do problema é a implantação de mais estações de tratamento de esgotos, o que contribuirá para diminuir a poluição dos rios. Logo, a ampliação do tratamento dos esgotos municipais é necessária e urgente. Todavia, acarretará numa produção crescente de lodos de esgotos, que representam, também, um passivo ambiental que deve ser adequadamente disposto e cuja destinação final deve fazer parte do próprio planejamento das ETEs.

Considerando o ideal desejado, de 100% da população sendo atendida pelos serviços públicos de abastecimento de águas e de coleta e tratamento dos esgotos produzidos, qual seria o panorama na RMC? Uma estimativa simplificada da produção de lodos de esgotos na RMC pode ser feita com base nos dados demográficos e de consumo de água *per capita*. Tais cálculos não consideraram a tecnologia de tratamento de esgotos: aeróbia ou anaeróbia que resultariam em dados distintos, já que os sistemas de tratamentos anaeróbios apresentam uma produção de lodos menor em relação aos aeróbios. De acordo com estudo elaborado pelo IBGE (2000b) sobre consumo de água *per capita* no Brasil, o consumo diário por pessoa na área que compreende a RMC seria de aproximadamente 250 litros, dos quais cerca de 60% se transforma em esgotos. Assim, cada pessoa gera por dia algo em torno de 150 litros de esgotos. Multiplicando-se este volume *per capita* pela população urbana da RMC, de aproximadamente 2.600.000 habitantes em 2006, chega-se à conclusão de que são gerados diariamente aproximadamente 390 milhões de litros de esgotos. De acordo com a PROSAB (1999), numa ETE a quantidade de lodo, normalmente, produzida varia de 1 a 2% do volume de esgotos tratado. Considerando-se a média de 1,5% dos 390 milhões de litros de esgotos gerados diariamente na RMC, obtém-se a produção de, em média, 5.850 toneladas de lodos de esgotos (base seca) diários. Atualmente, em torno de 1.500 toneladas de lodos de esgotos já são produzidas diariamente nas ETEs em operação na RMC, e descartados em aterros sanitários, aterros exclusivos ou em lagoas de lodos próximas às estações.

Deste modo, tendo em vista as quantidades de lodos de esgotos já em produção na RMC, atualmente, e as perspectivas de crescimento, em função da ampliação da coleta e do tratamento de esgotos e do próprio crescimento da população urbana é que as melhores alternativas ambientais e econômicas e de disposição final dos lodos de esgotos devem ser buscadas para minimizar os impactos negativos ao meio ambiente e à sociedade.

Disposição dos Lodos de Esgotos na Região Metropolitana de Campinas

O aumento da quantidade de estações de tratamento de esgotos para os próximos anos é, felizmente, uma realidade iminente. Muitas já estão em curso, outras projetadas e, de forma geral, todos os municípios da RMC deverão, em breve, tratar 100% dos esgotos produzidos pelas populações urbanas. Resultando na preservação dos mananciais da região e no aumento da oferta de água de boa qualidade para abastecimento público. Tal cenário de crescimento do número de ETEs na RMC provocará, todavia, o aumento da geração de lodos de esgotos, que demandará alternativas viáveis de disposição final.

A reciclagem agrícola dos lodos de esgotos é uma das melhores alternativas para a sociedade. Pois, evita o desperdício de recursos, fornecendo matéria orgânica e nutrientes ao sistema solo/planta, além de atuar no condicionamento dos solos. A RMC apresenta grande diversidade de culturas agrícolas, boa parte delas produzidas em escala. Dentre as culturas agrícolas, e como destacam Luiz *et al.* (2004), as mais comuns são as fruteiras, hortaliças, gramíneas, cereais, pastos e capins, espécies florestais e outras culturas. De acordo com os autores supramencionados, as culturas agrícolas com maior destaque na RMC são: algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, feijão, laranja, mandioca, milho, soja, tomate, trigo e uva. Ainda existem outras culturas amplamente cultivadas no

âmbito da RMC, como figo, goiaba, pêssgo, caqui, acerola, entre outras, sendo que a maioria delas não apresenta restrições quanto ao uso de lodos de esgotos para fertilização.

As principais atividades agrícolas da RMC mostram o grande potencial para a reciclagem dos lodos de esgotos na agricultura, como alternativa ambiental e de manejo sustentável destes resíduos. O cenário positivo para a reciclagem agrícola dos lodos de esgotos é dado, basicamente, por sua histórica vocação agrícola, por sua relativamente pequena área, pela grande malha viária existente que facilita o transporte e o escoamento de bens e produtos, mas principalmente pelo acelerado aumento dos investimentos em estações de tratamento de esgotos por seus municípios e pelas projeções de geração de lodos de esgotos, atuais e futuras (Vieira *et al.* 2004a; 2004b).

Referências Bibliográficas

Bettiol, W. & Camargo, O.A. 2000a. *Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto*. Jaguariúna, SP. EMBRAPA Meio Ambiente, 312p.

Bettiol, W. & Camargo, O.A. 2000b. Agricultura: opção animadora para a utilização de lodo de esgoto. *O Agrônomo*, 52:13-16.

EMPLASA, 2002. Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S. A. *Região Metropolitana de Campinas*. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.emplasa.sp.gov.br/metropoles/RmCampinas.asp>. Acesso em 15 de março de 2007.

Hogan, D.J.; Cunha, J.M.P.; Carmo, R.L. Oliveira, A.A.B. 2001. Urbanização e vulnerabilidade sócio-ambiental: o caso de Campinas. In: Hogan, D.J.; Baeninger, R.; Cunha, J.M.P.; Carmo, R.L. (orgs) *Migração e Ambiente nas Aglomerações Urbanas*. Campinas, Nepo – UNICAMP. pp.: 397-418.

IBGE. 2000a. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000*. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em 10 de maio de 2007.

IBGE. 2000b. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Água per capita 2000*. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao>. Acesso em 09 de maio de 2007.

Luiz, A.J.B.; Neves, M.C.; Dynia, J.F. 2004. *Implicações Potenciais na Qualidade das Águas Subterrâneas das Atividades Agrícolas na Região Metropolitana de Campinas, SP*. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 25, Jaguariúna - SP: Embrapa Meio Ambiente, 33p.

Marques, M.O.; Melo, V.P.; Melo, W.J. 2002. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: Carvalho, P. C.T.; Comparini, J.B.; Hespanhol, I.; Marques, M.O.; Melfi, A.J.; Melo, W.J.; Alem Sobrinho, P.; Tsutya, M.T. (eds) *Biossólido na Agricultura*. 2ª ed. São Paulo. ABES/SP, pp.: 289-363.

PROSAB. 1999. *Uso e manejo de lodo de esgoto na agricultura*. Rio de Janeiro. PROSAB: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 97p.

Sanchez Monedero, M.A.; Mondini, C.; Nobili, M., Leita, L.; Roig, A. 2004. Land application of biossolids. Soil response to different stabilization degree or treated organic matter. *Waste Management*, 24:325-332.

São Paulo (Estado). 2003. *Plano Estadual de Recursos Hídricos 2004-2007- Estado de São Paulo – Relatório Síntese do Plano*. Disponível no endereço eletrônico: ftp://ftp.sp.gov.br/ftpcomitepcj/PERH/04-07_Sint_Cap-05.pdf. Acesso em 09 de maio de 2007.

Tsutya, M.T. 2002. Alternativas de disposição final de biossólidos. In: Carvalho, P.C.T.; Comparini, J.B.; Hespanhol, I.; Marques, M.O.; Melfi, A.J.; Melo, W.J.; Sobrinho, P.A.; Tsutya, M.T. (eds) *Biossólido na Agricultura*. 2ª ed. São Paulo. ABES/SP, pp.: 133-180.

Vieira, R.F.; Tanaka, R.T.; Silva, C.M.M.S. 2004a. *Utilização do Lodo de Esgoto na Cultura da Soja*. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 21. Jaguariúna - SP, Embrapa Meio Ambiente. 26p.

Vieira, R.F.; Tsai, S.M.; Teixeira, M.A. 2004b. *Efeito do Lodo de Esgoto no Crescimento e Fixação Simbiótica do N₂ em Feijoeiro (Phaseolus Vulgaris L.)*. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 19. Jaguariúna - SP, Embrapa Meio Ambiente. 18p.

PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DO FÓSFORO EM PERFIS SEDIMENTARES DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE/CE.

Francisco José de Paula Filho, Rozane Valente Marins

**Universidade Federal do Piauí – Campus Profª Cinobelina Elvas – Bom Jesus – PI.
Universidade Federal do Ceará – Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR – Fortaleza – CE.**

ABSTRACT

The evolution through time of the total phosphorus (TP) concentrations and the inorganic (TIP) and organic (TOP) phosphorus fractions were studied through the analyses of two sediment cores collected at the Jaguaribe river estuary. The results from duplicate sub-samples at different core depths showed constant TP, TIOP and TOP concentrations from the bottom of the cores to about 30 cm from the sediment surface. From this depth upward phosphorus concentrations showed layers of lower concentrations followed by increasing concentrations closer to the sediment surface. Concentrations of TP varied from $177.7 \pm 19.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ (between 70 and 80 cm of core depth) to $204.6 \pm 6.7 \mu\text{g.g}^{-1}$ (between 0 and 10 cm). TIP varied between $106.5 \pm 2.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (between 70 and 80 cm of core depth) to $111.3 \pm 0.7 \mu\text{g.g}^{-1}$ (between 0 and 10 cm), whereas TOP varied from $71.17 \mu\text{g.g}^{-1}$ (between 70 and 80 cm of core depth) to $93.20 \mu\text{g.g}^{-1}$ (between 0 and 10 cm). Following the increasing phosphorus concentrations toward the sediment surface changes in the relative contributions of each phosphorus fraction also occurred suggesting that phosphorus geochemical partitioning is also being affected by recent regional environmental changes at the estuary.

INTRODUÇÃO

Os estuários representam áreas de interface oceano/continente e, portanto, apresentam uma elevada transitoriedade em suas condições ambientais, onde podemos constatar uma elevada reatividade geoquímica, em virtude da mistura das águas doces com as águas oceânicas, promovendo constantes modificações em seus parâmetros hidroquímicos (Miranda et al., 2002). Estes ecossistemas são verdadeiros corredores para a passagem de materiais continentais dissolvidos ou em suspensão em direção ao mar e representam zonas de deposição, comportando-se como “filtros” para algumas espécies químicas. Vale salientar que este pode não ser um depósito definitivo, em virtude de alterações nas condições geoquímicas que venham a ocorrer no material sedimentar. No entanto é razoável considerar que os sedimentos estuarinos são considerados integradores dos processos que ocorrem nas bacias hidrográficas. Este compartimento é na maioria dos ecossistemas aquáticos costeiros, o setor que apresenta maior concentração de nutrientes podendo funcionar como um reservatório ou fonte destes para os demais compartimentos (Silva, 1990; Jensen et al., 1998).

A dinâmica do fósforo acumulado nos sedimentos é uma função de fatores biológicos, físico e físico-químicos. Estes fatores são em geral interdependentes e tanto podem favorecer a precipitação do fósforo em solução ou do material particulado, como a sua liberação da fase sólida para a água intersticial e desta para a coluna d'água (Ingall & Jahnke, 1997). O bio-revolvimento ou bioturbação representa um fator biológico para a liberação de fósforo e outros nutrientes do sedimento para a coluna d'água (Esteves, 1998). De forma semelhante, a ressuspensão de sedimentos em virtude dos ventos ou das marés nos estuários rasos, pode favorecer a liberação de fósforo contido em material não consolidado. No entanto condições físico-químicas das águas estuarinas, com níveis elevados de oxigênio, pH alcalino, bem como concentrações elevadas de carbonatos e oxi-hidróxidos de ferro favorecem a manutenção do fósforo na fase sólida (Ingall & Jahnke, 1997; Sherman et al., 1998; Koch et al., 2001).

Tendo em vista a capacidade integradora dos sedimentos estuarinos e que a coleta de perfis sedimentares pode apresentar a evolução nas concentrações e partição geoquímica do fósforo ao longo do tempo, foram realizadas coletas de testemunhos para obtenção de informações pretéritas sobre o comportamento do nutriente.

OBJETIVO

Verificar a variabilidade da deposição sedimentar do fósforo total (PT) e de suas frações inorgânica (PIT) e orgânica (POT), no estuário médio do rio Jaguaribe (CE), ao longo de tempos recentes, através da determinação dessas espécies em perfil de testemunho sedimentar.

ÁREA DE ESTUDO

O Rio Jaguaribe deságua no Atlântico Equatorial, a cerca de 125Km de capital cearense (Fortaleza) (Fig. 1), apresenta cerca de 80% de suas águas represada em açudes de pequeno a grande porte (SRH, 1992). O ponto de coleta para os testemunhos, na localidade de Jardim Alto, município de Aracati, Ceará, representa a porção média do estuário onde se dá o fenômeno da Zona de Máxima Turbidez, ou seja, onde atualmente os processos de deposição são mais acentuados. A hidroquímica da área de estudos é fortemente afetada pelo baixo aporte de água doce durante longos períodos do ano que associado ao regime de meso-marés, permite a entrada e a permanência de águas salinas até 34 Km da foz do rio (Marins et al., 2003), com tempo de residência das águas variando de 2 a 3 horas no período de seca, a 12 horas no período chuvoso (Dias et al., 2007).

Outro fator a ser destacado sobre a área em estudo é a ausência de rede de esgoto nas cidades que compõem o baixo Jaguaribe, parte inferior da bacia de drenagem do rio. Estimativas realizadas mostram que os esgotos urbanos contribuem com cerca de 39% das emissões de fósforo para o ambiente estuarino (Abreu *et al.*, 2003). Por outro lado, nos últimos cinco anos houve expansão das áreas de cultivo de camarão (carcinicultura) ampliando a contribuição dos efluentes desta indústria para o ecossistema estuarino. Estes aumentos geraram concentrações elevadas de nutrientes nos canais secundários do estuário do Jaguaribe, que apresentam atualmente teores de $4,0 \pm 0,1$ a $5,6 \pm 0,2 \mu\text{M}$ de (PT) em suas águas (Eschrique, 2007).

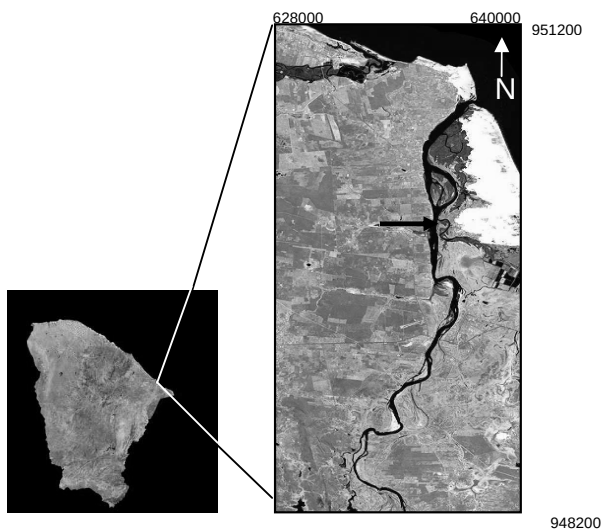


Figura 1 – Localização do ponto de coleta dos perfis sedimentares. Estuário médio, estuário do rio Jaguaribe (CE).

METODOLOGIA

Os dois perfis sedimentares foram coletados com tubos de PVC de 1,0m de comprimento e a resolução adotada para as amostras correspondeu a fatias de 10,0cm. Cada fatia do testemunho foi submetida à secagem em estufa a 60°C sendo peneiradas para partículas $< 63\mu\text{m}$ (fração fina dos sedimentos) para minimizar os efeitos da granulometria sobre os teores de fósforo.

Para extração seletiva de fósforo foi utilizada a metodologia de Berner & Rao (1994) que permite a obtenção do fósforo total (PT) contido nos sedimentos bem como a separação das fases inorgânica (PIT) e orgânica (POT) presentes. No procedimento amostras contendo 1,0g de sedimento de cada fatia foram analisadas em duplicada tanto para determinar (PT) como (PIT), enquanto a concentração de POT foi obtida por diferença entre as duas primeiras.

Na determinação do (PT) a amostra é submetida a uma queima a 550°C, por 12 horas, e após este procedimento o resíduo é levado à digestão ácida com solução de HCl 1,0M, sendo lixiviado sob agitação, por 16 horas. A elevada temperatura de combustão a que a amostra de sedimento é submetida promove a oxidação da matéria orgânica e dos carbonatos, liberando o fósforo associado a estes carreadores geoquímicos. Na determinação do (PIT), a amostra não é levada à combustão sofrendo apenas ataque ácido sob as mesmas condições analíticas usadas para extrair o (PT). A partir da obtenção dos valores para o (PT) e (PIT) foi obtido, por diferença, as concentrações de (POT) para cada uma das fatias dos perfis de sedimentos. A determinação indireta do POT é possível em virtude da matéria orgânica não ser efetivamente atacada pelo extrator ácido durante a lixiviação sem o passo prévio da oxidação da matéria orgânica por queima, na determinação do PIT (Aspila *et al.*, 1976; Berner & Rao, 1994; Rao & Berner, 1997).

A detecção final foi realizada por espectrofotometria na região do visível, utilizando a metodologia do azul de molibdato (Koroleff, 1976). No procedimento, todo o fósforo extraído das diferentes frações geoquímicas encontra-se na forma de ortofosfato, que forma um complexo azul de fosformolibdato heteropoliácido, a partir da utilização do reagente colorimétrico, constituído de molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio em solução ácida.

Os resultados obtidos na determinação do fósforo foram validados a partir da utilização de material certificado NIST (National Institute of Standards & Technology) referência 1646^a de sedimento estuarino, atingindo uma recuperação média para o fósforo total na ordem de $91,93 \pm 8,29\%$.

De forma a auxiliar na caracterização da partição geoquímica do fósforo sedimentar, e suas diferentes formas, também foram medidos os teores de carreadores geoquímicos, tais como ferro, matéria orgânica total e oxidável e carbonatos (Loring & Rantalla, 1992).

RESULTADOS

As concentrações de (PT), (PIT) e (POT) no perfil vertical coletado na localidade de Jardim Alto apresentam uma constância de seus valores nas maiores profundidades, muito embora entre 60 e 80 cm este se modifique (Fig. 2(a), (b) e (c)).

A faixa de resultados para (PT) variou de $177,68 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 19,43$ (70 e 80cm) a $204,63 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 6,67$ (0 e 10cm), para $n = 4$.

Silva (1990) estudando sistema manguezal de Itacuruçá, na Baía de Sepetiba/RJ, determinou de forma semelhante um decréscimo nos valores para o fósforo total com o aumento da profundidade nos sedimentos da porção denominada franja de lama, onde as concentrações de PT variaram de $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $180 \mu\text{g.g}^{-1}$, entre 0 e 25 centímetros de profundidade. Koch et al. (2001) encontrou comportamento semelhante para o PT, a partir da análise de quatro testemunhos coletados no nordeste da baía da Florida (EUA).

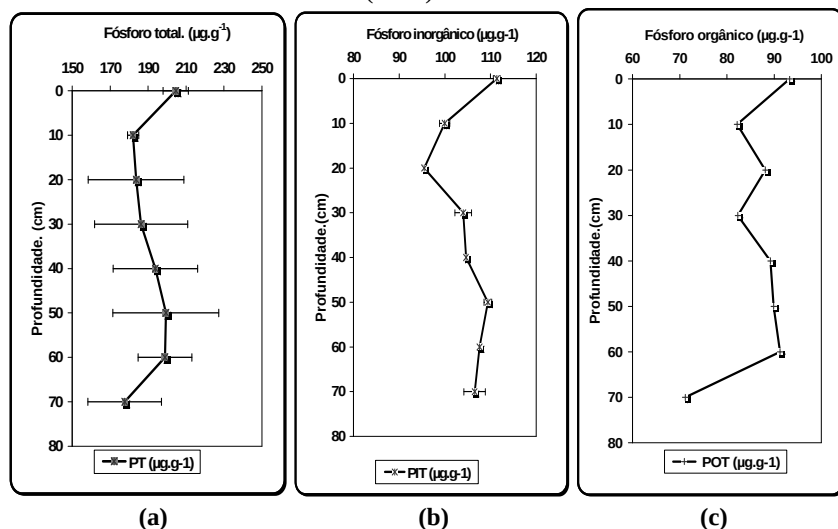


Figura 2 – Distribuição vertical média das concentrações de fósforo total (PT), fósforo inorgânico total (PIT) e fósforo orgânico (POT) a partir de dois testemunhos coletados no estuário médio do Rio Jaguaribe/CE.

O fósforo total apresentou correlação significativa com a matéria orgânica total ($r = 0,7089$; $n = 8$) e ferro ($r = 0,7920$; $n = 8$). Estes resultados corroboram com outros resultados obtidos para sedimentos do estuário do Jaguaribe que mostraram que o (PT) contido em sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe está relacionado ao aporte de matéria orgânica e ferro (Marins *et al.*, no prelo). Por outro lado, na costa nordeste atlântica equatorial tem sido observada uma variabilidade das deposições sedimentares do ferro com a variabilidade climática (Marins *et al.*, 2005), mostrando que pode haver um controle sazonal de outras deposições sedimentares, tais como as do fósforo, dependentes das deposições de ferro.

A distribuição vertical do PIT apresentou uma menor variabilidade em seus valores com a profundidade se comparado aos resultados do PT no perfil vertical, como pode ser observado na Figura 2(b). A concentração da fração inorgânica variou de $106,51 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 2,35$, entre 70 e 80 cm de profundidade, a $111,35 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 0,70$, entre 0 e 10 cm de profundidade, para $n = 4$, apresentando um valor mínimo de $95,46 \mu\text{g.g}^{-1} \pm 1,25$ entre 20 e 30 cm.

As correlações da fração (PIT) com matéria orgânica total ($r = 0,2391$; $n = 8$), matéria orgânica facilmente oxidável ($r = 0,2043$; $n = 8$), ferro ($r = 0,4926$; $n = 8$) e carbonatos ($r = -0,1410$; $n = 8$) não foram estatisticamente significativas, consideradas todas as profundidades. Entretanto, em campanha realizada em 2003, os teores de (PIT) nos sedimentos superficiais mostraram correlação estatística significativa com ferro ($r = 0,557$, para $n = 10$ e $\alpha = 0,05$) (Paula Filho, 2004; Marins *et al.*, no prelo), mostrando que a fração (PIT) pode ou não se correlacionar com o ferro, a depender provavelmente da disponibilidade destes elementos e/ou da variabilidade das deposições sedimentares do ferro de acordo com a sazonalidade climática.

O perfil para o POT é apresentado na Figura 2(c) e demonstra haver uma ligeira tendência de aumento desta fração associada aos sedimentos das camadas mais superficiais. Entretanto esta tendência não é acentuada e tem sido observada em ambientes estuarinos não eutrofizados (Esteves, 1998). As concentrações para o POT variaram de $71,17 \mu\text{g.g}^{-1}$ (70 – 80 cm) a $93,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ (0 – 10 cm). Em perfis da Baía de Sepetiba/RJ, resultados de (POT) em sedimentos da franja do manguezal e no mangue mostraram que na região onde há maior retenção de matéria orgânica (mangue) houve uma maior retenção de (POT) (Silva, 1990). Entretanto, estes resultados foram obtidos para a fração granulométrica menor que $1000 \mu\text{m}$, o que não permite uma comparação direta com este estudo.

Os teores de (POT) nos perfis do estuário do Jaguaribe mostraram correlações estatísticas significativas com a matéria orgânica total ($r = 0,7866$; $n = 8$) e ferro ($r = 0,7169$; $n = 8$) o mesmo não acontecendo em relação aos carbonatos. Por outro lado, em sedimentos superficiais deste estuário, as correlações de (POT) com a matéria orgânica total e oxidável, ferro e carbonatos não foram significativas para amostras coletadas em 2003.

Assim, observou-se que a correlação geoquímica das frações orgânica e inorgânica do fósforo com os principais carreadores geoquímicos, tais como a matéria orgânica, carbonato e ferro, não informou conclusivamente sobre os processos que controlaram e, tampouco sobre a origem, das frações de fósforo em testemunhos sedimentares.

O percentual das frações orgânica e inorgânica de fósforo, ao longo do perfil sedimentar, mostrou que a partir dos 30 cm para a superfície esta ocorrendo uma mudança da partição geoquímica, com aumento da fração (POT).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises dos perfis de testemunho, dentro da resolução adotada (10 cm) revelaram para as três frações determinadas, uma tendência de aumento nas concentrações do nutriente nas camadas superiores mostrando que o estuário tem se comportado como um eficiente retentor de fósforo. Entretanto, as correlações geoquímicas das frações inorgânica e orgânica de fósforo com carreadores geoquímicos, como teor de ferro total, matéria orgânica e carbonatos não mostraram ser consistentes ao longo do tempo, conforme a comparação dos dados dos testemunhos deste estudo com dados de sedimentos superficiais. Assim, outros fatores podem atuar mais eficientemente para contribuir para as deposições sedimentares de fósforo como a potência das fontes antrópicas e muito provavelmente o metabolismo do ecossistema estuarino.

Embora as correlações geoquímicas da fração (PIT) possam não ser consistentes, recentemente, foi observado que o PIT contido em sedimentos superficiais é a fração geoquímica do fósforo que atua como excelente indicador ambiental. Seu fracionamento nas formas P-Fe (P ligado fortemente aos oxi-hidróxidos de ferro), P-Acet (P ligado a fluorapatita) e P-Detr (fração de origem detrítica mineral) pode ainda indicar processos estuarinos, diferentemente do (PT) e (POT), que podem não apresentar variabilidade significativa mesmo na presença de fontes pontuais antrópicas. Além disso, a indicação da qualidade ambiental através da fração (PIT) tem mostrado abrangência tanto para ambientes oligotróficos como eutróficos (Marins et al., no prelo; Moturi et al., 2005).

Como vários resultados apontam para uma modificação do aporte de fósforo para o ambiente estuarino do rio Jaguaribe em tempos recentes (Eschrique, 2007; Marins et al., no prelo) é provável que a tendência observada de modificação da partição entre as frações orgânica e inorgânica permaneça e que possa também vir a ser um indicador das modificações pelas quais atravessa este ecossistema nos dias atuais.

BIBLIOGRAFIA

- Abreu, I.M., Lacerda, L.D., Marins, R.V. 2003. Estimativas das emissões de carbono, nitrogênio e fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe. In: SBE, VI Congresso de Ecologia do Brasil. Fortaleza. p:163 – 164.
- Aspila, K.I., Agemian, H. e Chau A.S.Y. 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*. **101**:187–197.
- Berner, R.A. & Rao J.L. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **58**:2333 – 2339.
- Campos, J.N.B.; Studart, T.M.C.; Luna, R.; Franco, S. 2000. Hydrological transformations in Jaguaribe basin during 20th century. In: Fort Collins, CO, Proc. 20th Ann. Am. Geophys. Un. Hydrology Days Publ., 1, 6p.
- Eijsink, L.M., Krom, M.D., Lange, G.J. 1997. The use of sequential extraction techniques for sedimentary phosphorus in eastern Mediterranean sediments. *Marine Geology*. **139**:147 – 155.
- Eschrique, S.A. 2007. *Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE)*. Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 97 p.
- Esteves, F.A. 1998. *Fundamentos de limnologia*. 2^o ed. Interciência. Rio de Janeiro, 602pp.
- Jensen, H.S., Mcglathery, K.J., Marino, R., Howarth, R. W. 1998. Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds. *Limnology and Oceanography*. **43**:799 – 810.
- Koch, M.S., Benz, R.E. e Rudnick, D.T. 2001. Solid-phase phosphorus pools in highly organic carbonate sediments of Northeastern Florida Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **52**:279-291.
- Koroleff, F. 1999. Determination of nutrients. In: K. GrasshoffK., Kremling, K.; Ehrhardt, M. (eds). *Methods of seawater analysis*. 2nd ed. Verlag-Chimie. pp.117-156.
- Marins, R.V. & Dias, F.J.S. 2003. Alterações na hidrogeoquímica do estuário do Rio Jaguaribe(CE): descarga ou retenção de materiais? In: SBGQ, IX Congresso de Brasileiro de Geoquímica, *Anais*, p. 480 – 482.
- Marins, R.V.; Paula Filho, F.J.; Rocha, C.A.S. no prelo. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do rio Jaguaribe - costa NE oriental brasileira. *Química Nova*, 24p.
- Miranda, L.B., Castro, B.M., Kjerfve, B. 2002. *Princípios de Oceanografia Física*. 1^a ed. EDUSP, São Paulo, 414 pp.
- Moturi, M.C.Z.; Rawat, M.; Subramanian, V. 2005. Distribution and partitioning of phosphorus in solid waste and sediments from drainage canals in the industrial belt of Delhi, India. *Chemosphere*, **60**: 237- 244,
- Rao, J.L., & Berner, R.A. 1997. Time variations of phosphorus and sources of sediments beneath the Chang Jiang (Yangtze River). *Marine Geology*. **139**:95 – 108.
- Sherman, R.E., Fahey, T.J., Howarth, R.W. 1998. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. *Oecologia*. **115**:553-563.
- Silva, C.A.R. 1990. *Formas e taxas de ciclagem do fósforo no ecossistema manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ*. Tese de doutorado. Dep. De Ecologia. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 101 p.

CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DOS AQUIFEROS DO COMPARTIMENTO SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, BACIA DE TAUBATÉ

Magali Dubas Gurgueira

Alexandre Campana Vidal

ABSTRACT

The characteristics of groundwater chemical composition were studied in the São José dos Campos Compartment, Taubaté Basin. The work was carried out based on the major element content of 20 water samples. The groundwater is characterized by lower salinity, acidic to neutral pH and is predominantly of the Na bicarbonate type. The chemical composition is probably a response to dissolution of silicate minerals, such as feldspar weathering. Recognition of how water compositions are related to geochemical processes allows better definition of probable groundwater quality for drilling of new wells in the area.

Keywords: Taubaté Basin, Hydrochemistry Characterization, Groundwater.

INTRODUÇÃO

A Bacia de Taubaté está localizada no Estado de São Paulo, em área com alta densidade populacional no principal eixo de ligação entre as capitais São Paulo e Rio de Janeiro. A água subterrânea é utilizada para o abastecimento público da maioria das cidades, além do uso agrícola e industrial. As condições de vazão dos aquíferos e a composição química das águas não são constantes ao longo da bacia sendo que, em certas situações, o uso da água subterrânea é limitado por suas características químicas.

A Bacia de Taubaté tem área de aproximadamente 3.200km² e profundidade máxima de 800m. Esta bacia tem estrutura do tipo rifte, inserida entre as serras do Mar e da Mantiqueira o que resulta na forma alongada da bacia com direção de SW-NE. Fernandes & Chang (2003), baseados em dados gravimétricos, definem dois altos estruturais ou zonas de transferência que provocaram a formação de três compartimentos. As zonas de transferências, representadas pelos altos de Caçapava e de Pindamonhangaba, subdividiram a bacia nos compartimentos: a) São José dos Campos, posicionado a oeste do alto de Caçapava (Fig. 1); b) Taubaté, posicionado entre os altos de Caçapava e Pindamonhangaba; c) Compartimento Aparecida, a leste do alto de Pindamonhangaba.

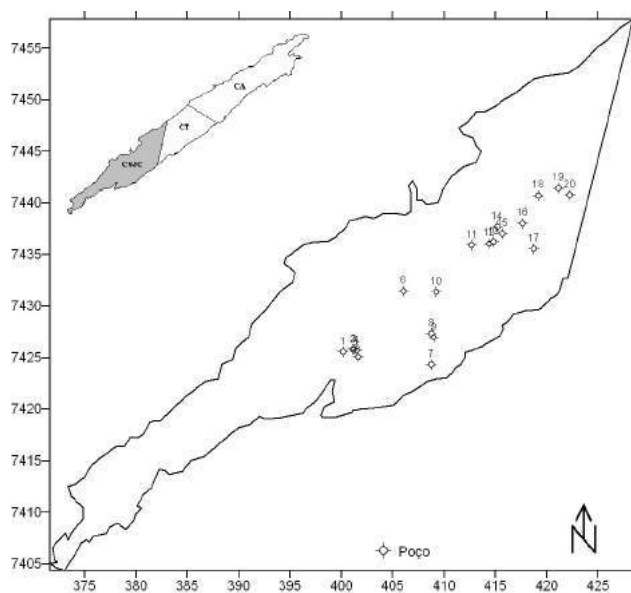


Figura 1. Mapa da distribuição dos poços estudados. Destaque: Localização do Compartimento de São José dos Campos na Bacia de Taubaté

A tectônica distensiva ativa durante o Paleógeno, promoveu a compartimentação da bacia e controlou a distribuição de fácies do Grupo de Taubaté, que é composta por depósitos fluviais da Formação Resende e São Paulo e lacustre da Formação Tremembé (Riccomini 1989). Esta configuração geológica é responsável pela a variação no regime de fluxo e composição química da água subterrânea.

A variação química é notável ao se comparar águas provenientes das formações Resende e Tremembé. Na bacia os valores de pH variam de 5,2 a 8,35 e STD varia de 130 a 865 mg/l, sendo os valores mais baixos de STD e pH associado aos depósitos fluviais e mais altos correspondentes aos depósitos lacustres (DAEE 1977, Teissedre & Mariano 1978, Campos 1993, Vidal & Chang 2002).

A caracterização dos tipos hidroquímicos foi realizada por Vidal & Chang (2002), que definiram quatro tipos hidroquímicos que possuem relação direta com a concentração salina. Dentre os grupos definidos, as águas do tipo I

estão associadas às rochas da Formação Resende, que se caracterizam pela baixa concentração salina e pH ácido-neutro, sendo classificadas como bicarbonatadas cálcicas e sódicas. A ocorrência desse tipo hidroquímico se estende por área sudoeste da Bacia de Taubaté, abrangendo toda área referente ao Compartimento São José dos Campos.

O objetivo deste trabalho é definir, por meio da análise físico-química das águas, os possíveis processos responsáveis pelas características químicas dos aquíferos do Compartimento São José dos Campos, contribuindo para a identificação dos principais processos envolvendo a interação rocha-fluido nessa região.

METODOLOGIA

Para esse trabalho a base de dados é proveniente do trabalho de Vidal & Chang (2002), com adição de novas amostras. Ao todo 20 amostras de diferentes poços referentes ao Compartimento São José dos Campos foram utilizadas (Fig. 1). A temperatura e a condutividade elétrica foram medidas no momento da coleta, sendo os frascos fechados e conservados em gelo até o laboratório. Para a análise dos cátions, as amostras foram filtradas em conjunto filtrante milipore, utilizando filtros de 0,45mm e, logo em seguida, acidificadas com 2 a 3 gotas de HNO_3 concentrado para 100 ml de amostra.

As análises físico-químicas foram realizadas no laboratório do IGCE/UNESP. Os íons cálcio, magnésio e sílica aquosa foram determinados através da técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo (ICP-AES). O sódio e potássio foram determinados por espectrômetro de Absorção Atômica (AA). Os ânions sulfato e cloreto foram determinados pelo laboratório da SABESP de São José dos Campos. O sulfato foi analisado mediante eletrodos íon-específicos e o cloreto por titulação com nitrato de prata. Todas as amostras analisadas apresentam balanço iônico menor do que 7%. O balanço iônico, cálculo de atividade e índice de saturação foram calculados com auxílio do software Phreeqc (Parkhurst *et al.* 1994).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Formação Resende, predominante no Compartimento de São José dos Campos, é constituída por um sistema de leques aluviais associados à planície fluvial de rios entrelaçados. As fácies proximais são compostas por conglomerados polímiticos, interdigitados com arenitos e lamitos arenosos de leques aluviais, oriundos de corridas de lama. Nas porções distais predominam os sedimentos formados em ambiente de planície aluvial, que correspondem a arenitos intercalados com lamitos (Riccomini 1989, Sant'Anna 1999).

A região de São José dos Campos é considerada a mais desenvolvida para a exploração de água subterrânea, com vazões que variam de 10 a 200 m^3/h em condições freáticas (DAEE 1977). O fluxo de água subterrânea acompanha as cotas topográficas em direção à drenagem principal, representada pelo Rio Paraíba do Sul. Os aquíferos são caracterizados pela interdigitação de arenitos e lamitos, recebendo a denominação de aquífero multicamada. Localmente, pode-se adotar o aquífero dividido em vários sub-aquíferos, segundo o número de camadas arenosas no perfil. Entretanto, em razão da limitada continuidade das camadas confinantes, as características confinantes não se estendem regionalmente, estando hidrologicamente interligados nesta escala.

A composição química das águas referentes ao Compartimento São José dos Campos apresenta variação nos valores de condutividade entre 0,03 e 0,14 μS , indicando baixa salinidade. A classificação hidroquímica utilizando o diagrama de Piper, definiu a maioria das amostras como bicarbonatada sódica e apenas uma amostra como cloretada sódica (Fig. 2).

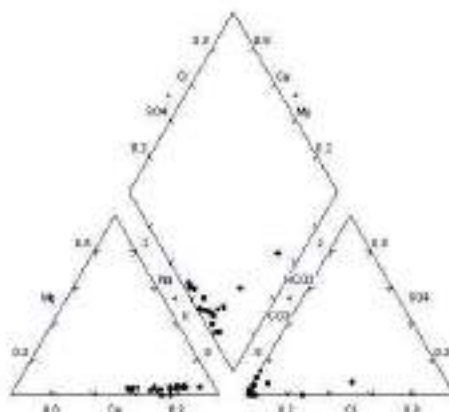


Figura 2. Diagrama de Piper para as águas subterrâneas do Compartimento de São José dos Campos

O enriquecimento da salinidade é observado em direção às águas bicarbonatadas, sendo as águas mais salinas com 80% a 90% de bicarbonato entre os ânions. O cloreto é o segundo ânion em importância, com participações mais significativas para as águas de baixa salinidade. O sulfato é o que apresenta as menores concentrações. Entre os cátions, o sódio é predominante, seguido do cálcio (Tab. 1).

Tabela 1 – Estatística básica das principais variáveis obtidas da análise físico-química.

	Nº de análises	Média	Mínimo	Máximo	Quartil 25	Quartil 75	Desvio Padrão
Temperatura (°C)	20	23.21	19.80	25.50	22.00	24.45	1.63
pH	20	6.30	5.21	7.02	6.00	6.59	0.46
Condutividade (µS)	20	0.09	0.03	0.14	0.07	0.11	0.03
Alcalinidade	20	33.99	7.15	72.14	15.74	44.86	19.34
Mg ²⁺ (mg/L)	20	0.56	0.20	0.96	0.40	0.68	0.23
Ca ²⁺ (mg/L)	20	4.31	0.53	12.60	2.18	6.05	2.92
Na ⁺ (mg/L)	20	8.25	0.36	16.88	4.65	11.70	4.80
K ⁺ (mg/L)	20	3.45	2.50	5.21	3.07	3.60	0.68
Cl ⁻ (mg/L)	20	1.10	0.16	7.51	0.32	0.88	1.75
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	13	2.57	1.12	7.22	1.54	2.55	1.93
SiO ₂ (aq) (mg/L)	20	26.25	9.89	38.90	22.05	32.67	8.80
Índice de Saturação Calcita	20	-3.06	-5.08	-1.73	-3.67	-2.31	0.99
Índice de Saturação Quartzo	20	0.56	0.10	0.83	0.34	0.77	0.22

As descrições de amostras de afloramento e calha sugerem que estes arenitos possuem alta porosidade e permeabilidade, que associado a baixa salinidade e pH ácido-neutro, evidencia o baixo tempo de residência e caráter agressivo das águas. Este fato indica condições de não-estabilidade termodinâmica para feldspatos e argilas do grupo da esmectita (Figura 3). Dissolução de feldspatos e substituição de esmectita para caolinita foram descritas para os arenitos da Formação Resende (Goenopawiro, 1997; Tasso 1999). Estas reações podem ser responsáveis pelo elevado índice de saturação em quartzo das águas (Tab. 1).

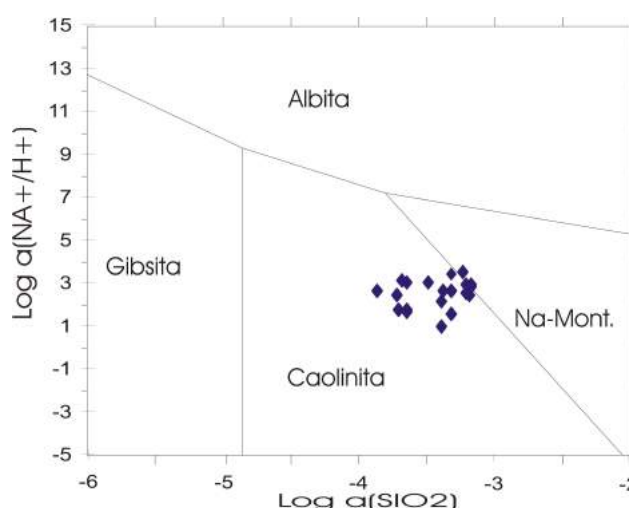


Figura 3. Diagrama de estabilidade para o sistema Na₂O.Al₂O₃.SiO₂.H₂O, a 25°C e 1atm.

CONCLUSÃO

As análises hidroquímicas em amostras de 20 poços localizados no Compartimento de São José dos Campos, Bacia de Taubaté indicaram baixa salinidade, sendo classificadas como bicarbonatadas sódicas, resultado compatível ao tipo hidroquímico I, descrito no estudo realizado por Vidal & Chang (2002). O aquífero apresenta condições de não estabilidade para feldspatos e esmectitas, resultando na formação de caolinita e alto índice de saturação em sílica. É importante salientar que a maioria dos poços estudados situam-se próximo a área de descarga do aquífero (rio Paraíba do Sul), sendo interessante a incorporação de novos dados referentes a poços próximos à borda do compartimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Campos H. C. N. S. 1993. *Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 117p.
- DAEE – Departamento de águas e energia elétrica. 1977. *Estudo de águas subterrâneas da região administrativa 3 (São José dos Campos e Faixa Litorânea), SP*. São Paulo, 175p.
- Fernandes F. L. & Chang H. K. 2003. Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté. In: IX Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos. Boletim de Resumos, Búzios, 367-370.
- Goenopawiro K. 1997. *Diagênese dos arenitos terciários da Bacia de Taubaté-SP*. Inst. de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Rio Claro, Tese de Mestrado, 149p.
- Parkhurst D. L. & Appelo C. A. J. 1994. User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, Batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report* 99-4259

- Riccomini C. 1989. *O Rift Continental do Sudeste do Brasil*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 256p.
- Sant'Anna L. G. 1999. *Geologia, mineralogia e gênese das esmectitas dos depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo Tese de Doutorado, 293p.
- Tasso M. A. L. 1999. Estudo de proveniência dos arenitos da Bacia de Taubaté – SP. Tese de Mestrado IGCE-UNESP, Rio Claro.
- Teissedre J. M. & Mariano I. B. 1978. Possibilidades hidrológicas da Bacia de Taubaté. SBG. 6: 3003-3011.
- Vidal A. C. & Chang H. K. 2002. *Caracterização hidroquímica dos aquíferos da Bacia de Taubaté*. Revista Brasileira de Geociências nº2 vol32.

CONTROLES MINERALÓGICOS E GEOQUÍMICOS DA GRAFITA DOS MÁRMORES DA REGIÃO DO BATÓVI, BLOCO SÃO GABRIEL, RS

*LOREN P. MARTINS; *MARCUS V.D. REMUS

loren_geo@yahoo.com.br; marcus.remus@ufrgs.br

* Instituto de geociências da UFRGS, Porto Alegre/RS

ABSTRACT

This work shows that marbles bearing graphite from Neoproterozoic supracrustal sequence that occurs in the Batóvi region, in the limit of S. Gabriel Block in the west side of Sul Riograndense Shield reach 15% of organic carbon and is composed dominantly by amorphous graphite. The graphite is accompanied by carbonate, quartz, albite, fengite and pyrite and shows two depositional controls: syngenetic with graphite along the grain limites and epigenetic, deposited along crenulation and fracture cleavage and veins. Major elements composition show no correlation with organic carbon and indicate that the primary depositional controls would be disturbed due to later deformation and low-grade metamorphism.

Key words: marble, graphite, X-ray difratometry

INTRODUÇÃO

Neste trabalho será discutida a caracterização geológica da ocorrência de grafita no Complexo Metavulcano-sedimentar Coxilha do Batóvi, que se localiza no extremo NW do lineamento de Ibaré, no W do Escudo Sul-riograndense (Fig. 1). Esta unidade distingue-se dos outros complexos metamórficos Neoproterozóicos de baixo a médio grau, do oeste do escudo, pela sua associação petrotectônica peculiar.

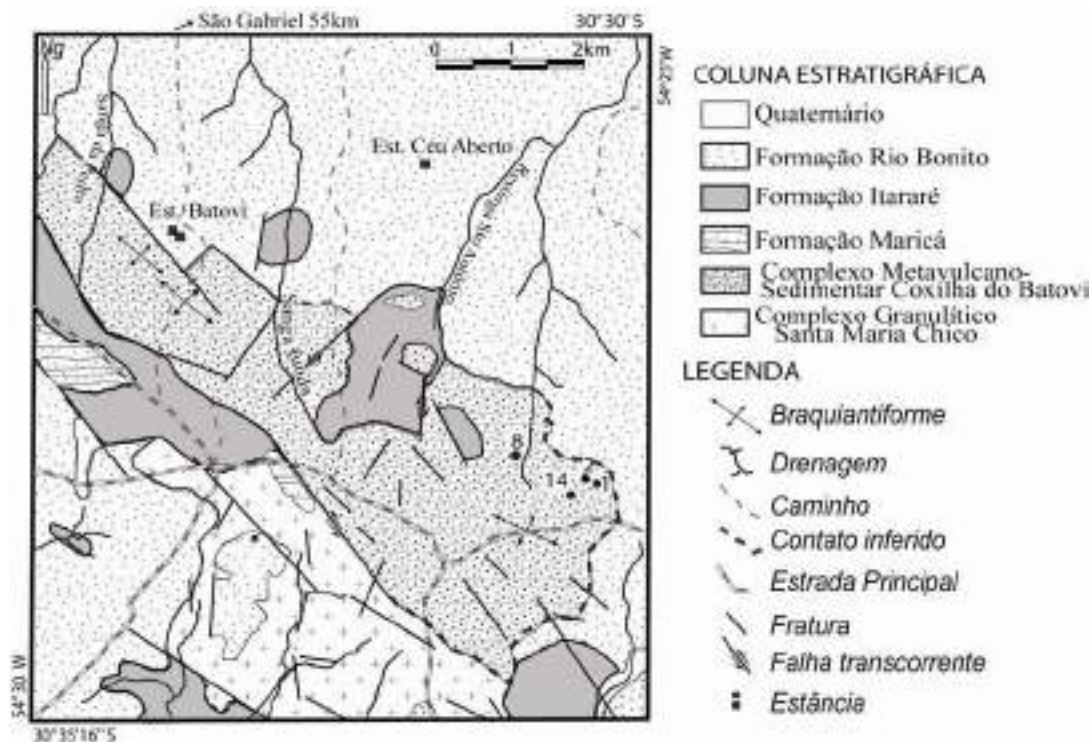


Figura 1: Mapa geológico da região do Batóvi no limite do Bloco São Gabriel (modificado de Schmitt, 1995).

O Complexo Metavulcano-sedimentar Coxilha do Batóvi é composto por: (1) metasedimentos quatzo-feldispáticos, incluindo metapsamitos calcíferos, arcossianos e quartzíticos; (2) metapelitos; (3) mármores, incluindo grafita mármore calcítico, mármore dolomítico silicático e brechas dolomíticas; (4) metavulcânicas, compostas por espilitos e metabasaltos; (5) “metarion-formation” e metabasitos associados, incluindo a fácies de sulfetos, óxidos e metavulcanoclásticas; (6)

metagranitóides. Devido à predominância de fácies de baixo grau metamórfico e à preservação de inúmeras estruturas primárias nos domínios não deformados, estas rochas são classificadas de acordo com a sua composição original, com base no reconhecimento dos protólitos (Schmitt, 1995). As amostras contendo grafita, estudadas neste projeto, são provenientes da unidade 3, acima definida.

GRAFITA

A grafita é um mineral pertencente ao sistema hexagonal. É formada de carbono cristalizado e apresenta-se sob a forma de palhetas brilhantes (grafita lamelar) ou em partículas sem brilho, denominada de grafita amorfa.

Este mineral apresenta origem de duas formas distintas: (1) grafita singenética formada a partir da evolução metamórfica de matéria carbonosa disseminada em rochas sedimentares, e (2) grafita epigenética originada da precipitação de carbono sólido dos fluidos compostos por um ou mais espécies de carbono (CO₂ e CH₄) (Rodas et. al., 2000). A evolução da matéria carbonosa durante o metamorfismo (grafitização) envolve uma série de mudanças estruturais e composicionais, conduzindo a formação de grafita em metamorfismo de grau mais elevado. Por outro lado a precipitação de grafita de fluidos é gerada quando um fluido C-O-H torna-se saturado em relação ao carbono, mais frequentemente como consequência do decréscimo da temperatura (Luque et. al., 1998).

A grafita singenética é formada a partir do metamorfismo regional ou do metamorfismo de contato da matéria carbonosa dispersa nos sedimentos. Com o avanço do metamorfismo, são observados diferentes estágios de grfitização resultando em mudanças progressivas nas propriedades físicas e químicas das partículas carbonosas. As bacias localizadas entre massas continentais foram evidenciadas como lugares apropriados para o acúmulo e preservação de matéria carbonosa. Metamorfismo subsequente pode transformar estas rochas sedimentares em xistos ricos em grafita ou em gnaisses (Luque et. al., 1999).

Grafita epigenética é depositada a partir de fluidos à base de C-H-O quando a saturação neste mineral é alcançada, predominantemente em ambientes de alta temperatura. Este fator proporciona à grafita uma cristalinidade alta e uniforme e ocorrências volumetricamente extensas.

IMPORTÂNCIA DA GRAFITA

A diversificação dos usos industriais da grafita natural está ligada diretamente às propriedades físicas e químicas.

A grafita é utilizada na metalurgia devido a sua resistência à combustão, pouco fusível, é usada para fabricação de cadinhos, tijolos refratários, lingoteiros, retortas e no revestimento de alto-fornos. Nos geradores elétricos e escovas de motores é um elemento importante devido a sua alta condutibilidade elétrica combinada com a flexibilidade e untuosidade. Nas pilhas secas de baterias elétricas, melhora a condutibilidade do bióxido de manganês.

A grafita também é utilizada como lubrificante, devido a sua untuosidade, tanto a seco ou misturada a óleos, graxas e água. Na siderurgia aumenta o teor de carbono no aço, pois se dissolve no mesmo com facilidade. Na fabricação de tintas anticorrosivas, pela sua coloração cinzenta metálica, grande opacidade, baixa densidade, resistência ao calor e ao ataque de muitos ácidos. Na fabricação de lápis, a cor negra do traço da grafita e maciez a torna imprescindível. Sendo usada ainda na fabricação de lonas de freio, explosivos, fitas magnéticas, coberturas de proteção de sementes fertilizantes. (Guimarães, 1973)

PETROGRAFIA

As amostras selecionadas inicialmente para os estudos foram os testemunhos de sondagem da região do Batovi. Estas foram descritas macroscopicamente, sendo algumas delas selecionadas para a confecção de lâminas polidas com espessura de 30 µm.

O estudo petrográfico mostra uma paragênese composta por carbonato, grafita, micas brancas, quartzo, pirita e outros minerais opacos. Em lâmina delgada a grafita mostra diferentes formas de ocorrências: (i) grafita primária disseminada, com granulação muito fina, e diferentes níveis de concentração. Esta grafita esta no limite dos grãos e algumas vezes inclusas nos grãos de carbonato; (ii) grafita secundária (remobilizada) preenchendo veios milimétricos e depositada ao longo dos planos de fraturas e planos de clivagem de crenulação; (iii) em veios que cortam uma matriz carbonática, muitas vezes estes veios são recortados por veios de calcitas. As micas aparecem agregadas às bordas dos veios de grafita. Em algumas amostras observam-se lentes de quartzo granoblástico que marcam a So (superfície de deposição) das camadas. Estas são cortadas por veios de grafita remobilizada que marcam a S1 (clivagem ardosiânica). Piritas e outros minerais opacos são encontrados como pequenos agregados.

MINERALOGIA DA GRAFITA

O material separado contendo grafita foi analisado no difratômetro de Raios-X marca SIEMENS modelo D5000. Análises mostram que os picos da matéria carbonosa coincidem com os picos do quartzo ou da piritita ou mica branca, os demais picos destes minerais também foram observados nas amostras analisadas (Fig. 2). Análises por espectrometria por infravermelho em concentrado de grafita mostram a presença de fengita, e picos da matéria orgânica (Fig. 3). Imagens de elétrons secundários obtidas no microscópio eletrônico de varredura de duas amostras selecionadas indicaram a presença de grafita amorfa acompanhada de carbonatos e fengita (Figs. 5 a, b, c).

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

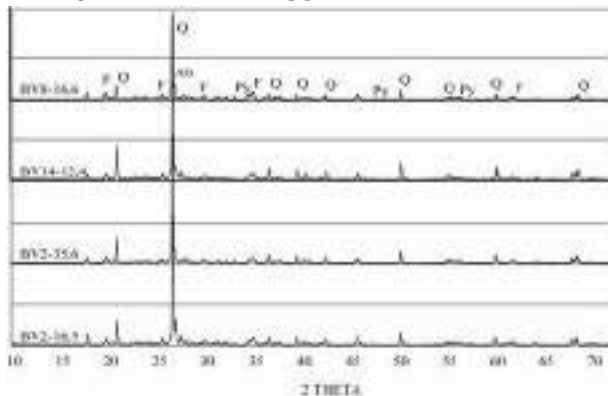


Figura 2: Difratoograma de Raios X com a posição dos picos dos minerais: F=Fengita; Q= Quartzo; Ab= Albita; Py=Piritita.

ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

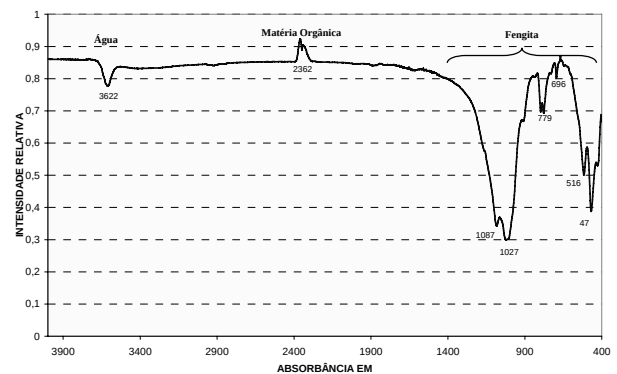


Figura 3: Espectro por infravermelho da fengita associada à matéria orgânica do CCB. A= Vibrações das ligações Mg-O, Fe-O, Si-O Al-O da fengita; B= Matéria orgânica; C= Hibroxila.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MARMORES C/ GRAFITA

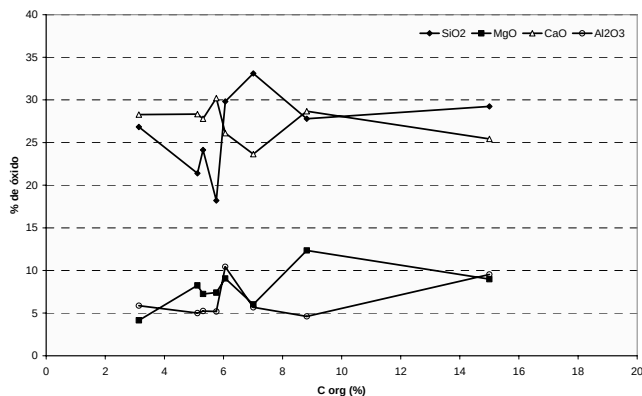


Figura 4: Composição química dos elementos maiores e sua relação com o teor de C orgânico dos mármore da região do Batovi. O teor de C org é variável e alcança o máximo de 15%. O padrão de distribuição dos elementos maiores não mostra correlação com o teor de C org.

MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

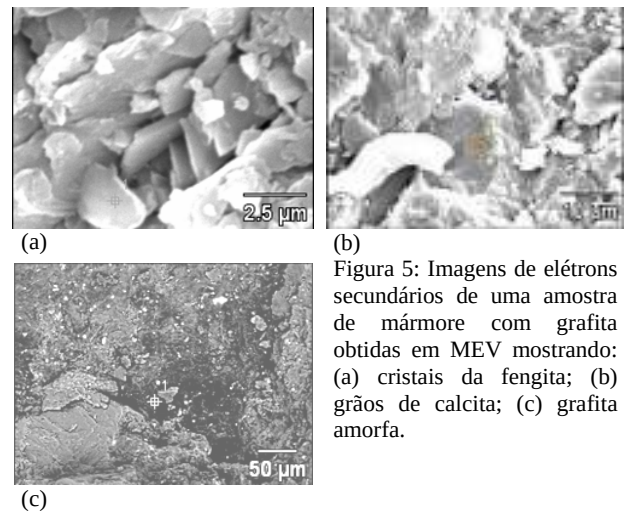


Figura 5: Imagens de elétrons secundários de uma amostra de mármore com grafita obtidas em MEV mostrando: (a) cristais da fengita; (b) grãos de calcita; (c) grafita amorfa.

CONCLUSÕES

As observações petrográficas nos mármore permitiram identificar grafita singenética, distribuída predominantemente nas bordas dos grãos da matriz e grafita epigenética depositada ao longo das clivagens de fratura e de crenulação e em finos veios tardios. Os resultados obtidos por difratometria de raios-X, espectroscopia por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura indicam que a matéria carbonosa presente no terreno metamórfico em estudo é grafita amorfa ou de baixa

cristalinidade, confirmando com isso baixas temperaturas durante o metamorfismo regional, determinadas pelas paragêneses minerais (fengita, albita, quartzo, carbonato e pirita). A análise de elementos maiores em rocha total não mostra correlação com os teores de carbono orgânico indicando que estes óxidos não controlam o teor de grafita na rocha ou que o controle primário foi modificado devido a remobilização da grafita para as clivagens e veios.

As análises químicas em rocha total mostram teores de carbono orgânico variando de 3 à 15%, em parte similares ao encontrado em alguns depósitos de grafita do Brasil, indicando que o Complexo Batoví possui potencial para exploração da grafita amorfa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUIMARÃES, M. A. 1973. Perfil analítico da grafita (Boletim / Departamento Nacional da Produção Mineral, n. 16)
- LUQUE, F.J.; Pasteris, J.D.; Wopenka, B.; Rodas, M. & Barrenechea, J.F 1998. Natural Fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formations. **American Journal of Science**, 298: 471-498.
- LUQUE, F.J. & Rodas, M. 1999. Constraints on graphite crystallinity in some Spanish fluid-deposited occurrences from different geologic settings. **Mineralium Deposita**, 34: 215-219
- RODAS, M.; Luque, J.; Barrenechea, J.F.; Fernández-Caliani, J.C.; Miras, A.& Fernández-Rodríguez, C.2000. Graphite occurrences in the low-pressure/high-temperature metamorphic belt of the Sierra de Aracena (southern Iberian Massif). **Mineralogical Magazine**, 64: 801-14
- SCHMITT, R.S., 1995. Evolução tectono-metamórfica do Complexo Metavulcano-sedimentar Coxilha do Batovi, São Gabriel (RS). Dissertação de mestrado, **UFRGS**, curso de pós-graduação em geociências.

UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ZIRCÕES DAS SUÍTES GRANITÓIDES JAMON, VELHO GUILHERME E SERRA DOS CARAJÁS, CRÁTON AMAZÔNICO.

Joseanna dos Santos Silva (joseanna@ufpa.br)¹, Claudio Nery Lamarão² e Gilvana Lima da Soledade¹.

1– Curso de Graduação em Geologia, PET, PIBIC. 2– Departamento de Geoquímica e Petrologia, Centro de Geociências-UFPA.

ABSTRACT

This paper presents a comparative study of the zircons from the Jamon, Serra dos Carajás and Velho Guilherme Suits, Amazonian Craton. The results show that it is possible to separate the three suits through the geochemical characteristics of their zircons. The Sn-rich granitoids usually show zircons with low Zr/Hf ratios. The tin-specialized Velho Guilherme Suit presents Zr/Hf ratios between 33.14 (the less evolved facies) and 12.94 (the greisenized rocks). The Jamon Suit presents Zr/Hf ratios higher than the Velho Guilherme Suit, varying from 34.42 to 24.4. Finally, the Serra dos Carajás Suit shows intermediate values, from 26.4 to 15.82. The compositional variation of this mineral permitted the identification of tin-specialized granitoids, showing that the typical geochemical signature of these zircons can be a useful tool for a first valuation of the specialized granites metallogenetic potential.

Key words: specialized granites, zircon, Zr/Hf ratios.

INTRODUÇÃO

Três importantes Suítes de granitos tipo-A do Cráton Amazônico, com idades entre 1,88 e 1,86 Ga, foram individualizadas com base em dados geológicos, petrográficos, geoquímicos, de química mineral, geocronológicos e isotópicos (Dall'Agnol *et al.* 2005; Figura 1): 1- Suíte Jamon, localizada nos domínios do Terreno Granito-*greenstone* de Rio Maria. É constituída pelos plutons Jamon, Musa, Redenção, Bannach, Seringa, Marajoara, Manda Saia, São João e Gradaús, compostos de monzogranitos com subordinados sienogranitos e contendo ocorrências localizadas de Au e W; 2- Suíte Serra dos Carajás, situada nos domínios da Bacia Carajás. É representada pelos granitos Serra dos Carajás, Central e Cigano, constituídos predominantemente por monzogranitos e sienogranitos; os principais depósitos de Cu, Au, Mn e Fe da Província Mineral de Carajás localizam-se nesse domínio. 3- Suíte Velho Guilherme, formada pelos granitos Velho Guilherme, Antonio Vicente, Mocambo, Serra da Queimada, Bom Jardim, Rio Xingu, Benedita, Ubim Norte e Ubim Sul (Teixeira *et al.* 2002), formados predominantemente por sienogranitos e com grandes depósitos de Sn e W nos cinco primeiros.

Neste trabalho são apresentados e comparados dados de cristais de zircão pertencentes a corpos graníticos dessas três suítes obtidos através de imagens e análises semi-quantitativas de elementos traço por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O objetivo principal é mostrar que tais suítes podem ser individualizadas também através da composição de seus zircões, bem como testar a eficiência desse mineral, através de sua assinatura geoquímica característica, como indicador de granitos especializados. Granitos especializados possuem zircões com enriquecimento significativo de Hf, Y, Th, U e Ca e baixas razões Zr/Hf, indicando que a composição desse mineral pode também ser um guia útil na avaliação do potencial metalogenético de corpos mineralizados em Sn, W, Mo, Ta, Li (Wang *et al.* 2000, Kempe *et al.* 2004, Lamarão *et al.* 2005, 2006).

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Zircões das três suítes granitóides foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura LEO-1430 do Centro de Geociências da UFPA. As lâminas e seções polidas dos corpos estudados foram metalizadas a carbono para obtenção de imagens de elétrons retro-espalhados e análises semi-quantitativas por EDS. Utilizou-se corrente do feixe = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm, tempo de análise = 30 s com 4000 a 5000 c/s para cada análise. Foram analisados O, Si, Zr, Hf, Ce, Nb, Y, Th, U, Ba e Ca. As análises foram realizadas tanto nas bordas quanto no centro dos cristais, evitando-se, com a ajuda de imagens retro-espalhadas, regiões de fraturas, alterações e possíveis inclusões, num total de 1039 análises.

RESULTADOS OBTIDOS

Foram selecionadas amostras das diferentes fácies de cada corpo estudado, desde as menos até as mais evoluídas. Os resultados mostraram variações significativas na forma, textura interna, padrão de zoneamento e nos conteúdos de elementos traço dos cristais de zircão analisados. Na Suíte Velho Guilherme (Figura 1) foram estudados os corpos estaníferos Antonio Vicente, Velho Guilherme, Mocambo e Serra da Queimada. Os zircões desses granitos são predominantemente subédricos e zonados, passando a anédricos e subarredondados, fortemente corroídos e contendo inclusões de minerais ricos em Th, U e ETR nas rochas mais evoluídas e greisenizadas, indicando a atuação de atividades hidrotermais. No Granito Antônio Vicente foram identificadas razões Zr/Hf médias de 33,14 em zircões de rochas menos evoluídas e de 19,80 nas das rochas greisenizadas. No Granito Velho Guilherme essas razões variam, nesse mesmo sentido, de 22,18 a

16,48, enquanto no Granito Mocambo situam-se entre 16,85 e 15,95. No Granito Serra da Queimada, zircões de rochas monzo-sienograníticas forneceram razões Zr/Hf médias de 12,94. Y, Th, U e Ca tendem a aumentar também no sentido das fácies mais evoluídas desses corpos.

Na Suíte Jamon foram estudados zircões dos granitos Redenção, Bannach e Jamon (Figura 1). Os dois primeiros possuem zircões predominantemente eudíricos a subeudíricos, zonados e isentos de corrosão e inclusões, mesmo em suas fácies mais evoluídas (leucogranitos). Os baixos teores de Hf, comparados aos zircões das rochas estaníferas, proporcionam razões Zr/Hf médias mais elevadas (32,95 e 34,42, respectivamente). O Granito Jamon possui zircões com teores de Hf levemente mais altos e razões Zr/Hf médias variando de 30,68 nos hornblenda-biotita monzogranitos a 24,4 nos biotita monzogranitos.

A Suíte Serra dos Carajás (Figura 1) teve os zircões dos Granitos Pojuca e Cigano estudados em maior detalhe, enquanto os do Granito Central ainda se encontram em fase de análises. O Granito Pojuca encontra-se hidrotermalizado e contendo uma grande quantidade de minerais secundários, topázio, além de minerais ricos em Ca, Y e ETR (Villas 1999). Seus zircões possuem teores de Hf elevados, variando de 3,5% nas rochas com anfibólio a 9,5% nos leucogranitos hidrotermalizados, proporcionando uma razão Zr/Hf média de 15,82. Seus conteúdos de Y variam, neste mesmo sentido, de 1,17 a 2,46% e os de U e Th, de 0,58 a 1,48% e de 0,15 a 0,29%, respectivamente. O Granito Cigano possui rochas transformadas por processos tardi a pós-magmáticos e ocorrência freqüente de epidoto, sericita, clorita, fluorita, carbonatos e sulfetos. Apresenta zircões comparativamente mais empobrecidos em Hf e razão Zr/Hf média mais elevada (26,4), porém coincidente com as de algumas rochas dos corpos estaníferos da Suíte Velho Guilherme. Os conteúdos de Y, U e Ca são levemente inferiores e os de Nb coincidentes aos encontrados no Granito Pojuca. Análises de MEV mostraram a ocorrência freqüente de cristais de cassiterita, thorita e monazita nas rochas greisenizadas do corpo Cigano. O Granito Central, apesar de estudado apenas parcialmente, apresentou até o momento zircões com teores de Hf, Y, Th, U, Ca e Nb próximos a coincidentes com aqueles encontrados nos granitos Pojuca e Cigano. A Figura 2 mostra as variações composicionais de zircões dos corpos graníticos estudados.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O estudo de zircões mostrou diferenças significativas entre as três suítes granitoides. Os zircões dos granitos estaníferos da Suíte Velho Guilherme são predominantemente subeudíricos a aneudíricos, corroídos, com teores elevados de Hf, Y, Th, U e Ca e mostram razões Zr/Hf mais baixas no sentido das fácies mais evoluídas desses corpos, sugerindo uma participação efetiva da diferenciação magmática e de intensa alteração hidrotermal nessas rochas. Por outro lado, os granitos não especializados em Sn da Suíte Jamon mostram zircões com conteúdos mais baixos desses elementos e razões Zr/Hf comparativamente mais elevadas. Tais dados são consistentes com a ausência de mineralizações estaníferas nessas rochas e com o fato de terem os granitos da Suíte Jamon caráter oxidado (Dall'Agnol *et al.* 2005), o que é geralmente considerado como uma feição desfavorável para a geração de depósitos estaníferos (Ishihara 1981). Os zircões dos granitos da Suíte Serra dos Carajás mostram um comportamento geoquímico intermediário ao das duas suítes anteriores, com exceção dos zircões das rochas hidrotermalizadas do Granito Pojuca que são mais enriquecidos em Hf e com assinatura geoquímica próxima àquela dos granitos estaníferos, muito embora não se tenha encontrado minerais de estanho nas rochas estudadas. Por outro lado, a presença de cassiterita nas rochas mais evoluídas do Granito Cigano confirma a assinatura geoquímica característica de zircões de granitos especializados, apesar de não se conhecerem depósitos estaníferos, mas apenas ocorrências de cassiterita associadas a este corpo.

Os resultados obtidos, através de análises semi-quantitativas de MEV, permitiram individualizar as suítes graníticas Jamon, Velho Guilherme e Serra dos Carajás através das características geoquímicas de seus zircões. Além disso, a variação composicional desse mineral possibilitou a identificação de corpos com potencial estanífero, demonstrando que a assinatura geoquímica característica desses zircões pode ser uma ferramenta útil na avaliação preliminar do potencial metalogenético de granitos especializados.

REFERÊNCIAS

- Dall'Agnol R., Teixeira N.P., Ramo O.T., Moura C.A.V., Macambira M.J.B., Oliveira D.C. 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic, rapakivi, A-type granites of the Archean Carajás Metallogenic Province, Brazil. *Lithos*, **80**:101-129.
- Ishihara S. 1981. The granitoid series and mineralization. *Econ. Geol.*, **75th Anniv.** Vol., p. 458-484
- Kempe U., Gruner T., Renno A.D., Wolf D., René M. 2004. Discussion on Wang *et al.* (2000) "Chemistry of Hf-rich zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China". *Mineral Magazine*, **64**:867-877.
- Lamarão C.N., Dall'Agnol R., Soledade G.L., Barreto C.J.S. 2005. Compositional variation in zircons of tin-specialized paleoproterozoic A-type granites of the Amazonian Craton; metallogenetic implications. In: Symposium on magmatism, crustal evolution, and metallogenesis of the Amazonian Craton. *Anais*, Belém, p. 60.

- Tassinari C.C.G. & Macambira M.J.B. 1999. Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, **22**:174-182.
- Teixeira N.P., Betencourt J.S., Moura C.A.V., Dall'Agnol R. & Macambira E.M.B. 2002. Pb-Pb geochronology and Sm-Nd isotopic composition of the Velho Guilherme Intrusive Suite and volcanic rocks of the Uatumã Group, south-southeast Pará - Brazil. *Precambrian Res.* **119**(1-4): 257-275.
- Villas R.N. 1999. Granito Pojuca, Serra dos Carajás (PA): composição mineralógica, química mineral e controles químicos da alteração hidrotermal. *Revista Brasileira de Geociências*, **29**(3): 393-404.
- Wang R.C., Zhao G.T., Lu J.J., Chen X.M., Xu S.J., Wang D.Z. 2000. Chemistry of Hf-zircons from the Laoshan I- and A-type granites, Eastern China. *Mineral. Magazine*, **64**, 867-877.

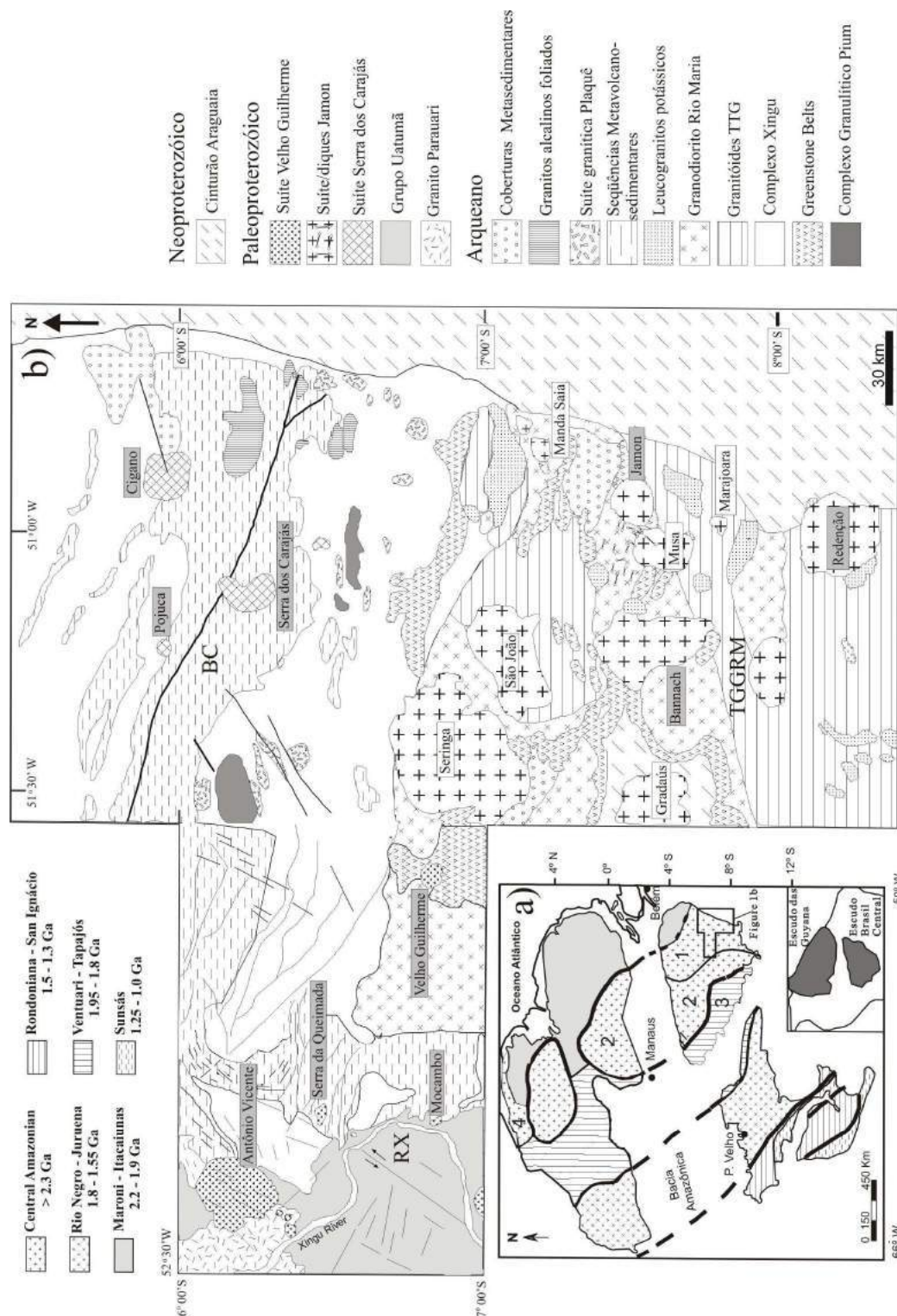


Figura 1 - (a) Esboço geológico do Cráton Amazônico (modificado de Tassinari & Macambira, 1999) e (b) mapa geológico simplificado da Província Mineral de Carajás mostrando a distribuição dos granitos tipo-A paleoproterozoicos integrantes das Suites Jamon, Velho Guilherme e Serra dos Carajás (compilado de Dall'Agnol et al. 2005). BC=Bacia Carajás. RX=Região do Xingu. TGGRM=Terreno Granito-Greenstone de Rio Maria.

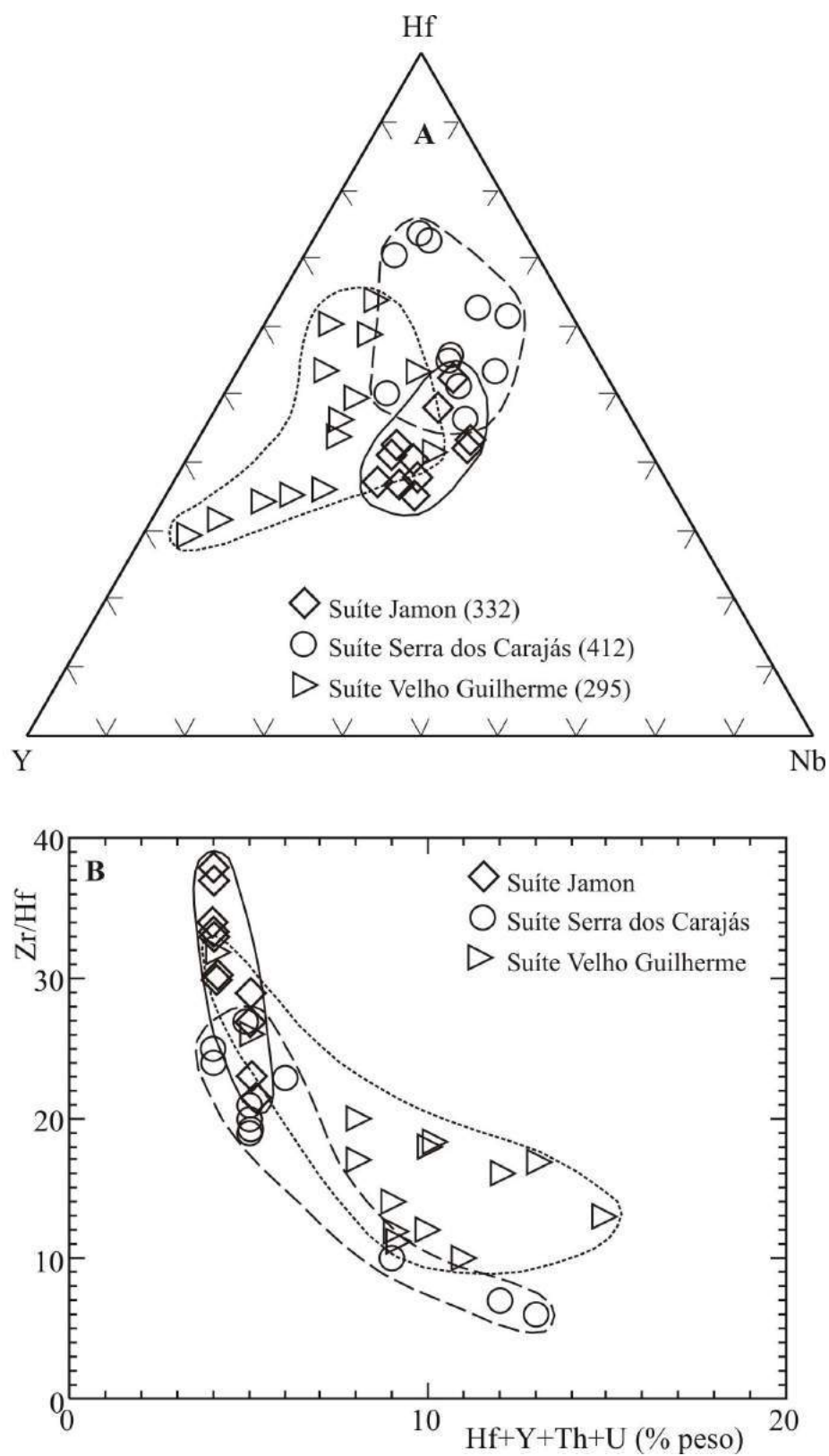


Figura 2 – Diagramas (A) Hf-Y-Nb e (B) Zr/Hf x Hf+Y+Th+U (% peso) de zircões dos corpos graníticos das Suítes Jamon, Velho Guilherme e Serra dos Carajás. Número de análises realizadas por EDS entre parêntese.

DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL EM HORTALIÇAS CONSUMIDAS EM CIDADES DO VALE DO PARAÍBA – SP: UM COMUNICADO AMBIENTAL

Rodrigo Fernando dos Santos Salazar¹, Marco Aurélio Kondracki de Alcântara², André Luiz de Castro Peixoto³, Hércio José Izário Filho⁴

1- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: salazar@dequi.eel.usp.br

2- Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: maka@debiq.eel.usp.br

3- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: alcpeixoto@dequi.eel.usp.br

4- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: helcio@dequi.eel.usp.br

ABSTRACT

Information regarding to the average mineral composition in Brazilian vegetables species in different regions are scarce. The metal concentration in foods is related to the impacts caused by chemical products used for the farm maintenance and to the levels of the environment contamination. The objective of this work was to determine the concentration of Ni in vegetables consumed in two cities of Vale do Paraíba – SP (Taubaté and Lorena): lettuce, potato, beetroot, carrot and manioc. With exception of the Lorena carrot samples, all the others presented levels of Ni above of that allowed by the health department of Brazil. The most concerning result refers to the Ni contents in carrots of the Taubaté, that were higher than five times the allowed in law.

Keywords: vegetable, nickel, atomic absorption spectrometry, Vale do Paraíba.

INTRODUÇÃO

Muitos dos elementos traços comumente presentes no solo são essenciais para inúmeros processos biológicos, como na participação da atividade da metaloenzima urease nas plantas, responsável pelo metabolismo do nitrogênio (Dechen & Nachtigall, 2006). Este elemento foi classificado como essencial, porém torna tóxico quando presente em excesso (Edwards, 2005). Em comparação a outros metais de transição sobre o metabolismo humano o níquel é um elemento moderadamente tóxico. Quando inalados ou ingeridos podem levar a sérias complicações, inclusive câncer no sistema respiratório (Ferreira et al 2001, Sunderman 1988). Ainda não se conhece o mecanismo de oxidação do Ni⁰ para Ni²⁺ na corrente sanguínea (Chang *et al*, 1998). Dentre as espécies inorgânicas classificadas como carcinogênicas podem-se citar o grupo dos metais pesados e seus compostos. Estes grupos de contaminantes consistem em arsênio (sais, arsenatos e arsenitos), berílio, cádmio (óxido, brometo e cloreto), cromo (hexavalente), níquel (carbonil e sulfeto) e selênio (sulfito). A maior parte destes compostos estão presentes em sais. Muitos destes sais são encontrados no ar como componente do material particulado em suspensão (Peterson & Tayanty, 1998).

Sabe-se que o hábito alimentar é a principal via de obtenção de metais. As concentrações de metais nos alimentos dependem de sua composição orgânica, assim como das características do solo e da água; porém o conjunto de informações a respeito da composição média de minerais em espécies vegetais comestíveis em diferentes regiões ainda é escasso no Brasil (Kawashima & Soares, 2003). O conhecimento sobre a concentração de metais em alimentos pode servir como base de informação sobre os impactos causados por produtos químicos utilizados para a manutenção das lavouras e determinar os níveis de poluição ambiental em fazendas de agricultura familiar e agroindustrial. Conseqüentemente, o objetivo deste trabalho foi de determinar a concentração de níquel em hortaliças comumente consumidas nas cidades de Taubaté e Lorena de acordo com as informações do IBGE (IBGE, 2006) relacionando a concentração deste metal com o tipo de vegetal investigado.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Equipamento

Todas as medidas de absorção atômica foram feitas em espectrômetro de absorção atômica PerkinElmer modelo AAnalyst 800 determinado por FAAS com fluxo de ar / C₂H₂ na proporção de 17,0 : 2,0 L min⁻¹ em

amostras de beterraba (*Beta vulgaris* L.), cenoura (*Daucus carota* L.) e mandioca (*Manihot utilissima* L.); e também por ETAAS nas amostras de alface (*Lactuca sativa* L.) e batata (*Solanum tuberosum* L.). As condições experimentais para as determinações foram: comprimento de onda de 232,0 nm; abertura de fenda de 0,20 nm e lâmpada do tipo HCL com corrente de 25 mA. Para as determinações por forno de grafite empregou-se as condições SPTF, além do emprego da técnica de adição de analito.

Reagentes

ÁCIDOS: HNO₃ (65% m/m) Carlo Erba Reagenti P.A.-A.C.S., HClO₄ (70 % m/m) Nuclear P.A.-A.C.S., HCl (36 % m/m) Vetec P.A.-A.C.S.

ÁGUA: resistividade de 18,2 mΩ cm⁻¹ obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity.

SOLUÇÃO PADRÃO: Padrão de Al com concentração de 1000 mg L⁻¹ (Merck), sendo preparado em 1% (v/v) HCl.

Preparo das amostras

Lavou-se cada amostra de hortaliça, primeiramente, com água destilada para a retirada de terra e outros detritos pertinentes e, posteriormente, foram escovadas com cerdas de polipropileno e lavadas com água deionizada. As amostras das partes aéreas de alface foram cuidadosamente cortadas junto com os talos de cada folha, com exceção do talo central que foi descartado com as raízes. As amostras das partes subterrâneas de batata, beterraba, cenoura e mandioca foram raladas com ralador de polipropileno em cápsulas de porcelanas. Em seguida, pesou-se 1,0 ± 0,1 g de cada amostra para a determinação da umidade. A partir da equação 1 pode-se obter as percentagens de umidade nas amostras:

$$\%Umid = ((M_1 - M_2)/M_1) \cdot 100 \quad (1)$$

onde M₁ é a massa fresca (g), M₂ é a massa seca (g) e %Umid representa a porcentagem de umidade. O restante das amostras foi mantido nas cápsulas e levado à estufa para a obtenção de massa desidratada a 120 ± 5 °C por 24 h. Após a desidratação, armazenaram-se as amostras em béqueres de polipropileno tampados com filme de PVC e armazenados em dessecador. Para cada amostra desidratada analisada fez-se os cálculos, conforme a equação 2, para se saber quanto desta amostra representava, em peso, a amostra fresca correspondente:

$$M_f = (100 \cdot M_s)/(100 - \%Umid) \quad (2)$$

onde M_f representa a massa de amostra fresca (g), M_s é a massa pesada de amostra seca (g) e %Umid: porcentagem de umidade média da amostra. Com os valores das análises por FAAS e ETAAS para Ni e a M_f calculou-se a massa de metal presente por massa fresca de amostra através da Equação 3:

$$m = (C/M_f) \cdot f \quad (3)$$

onde m representa concentração do metal por massa fresca de amostra (mg Kg⁻¹ ou µg Kg⁻¹), C representa a concentração do metal na solução (mg L⁻¹), M_f é a massa de amostra fresca (g) e f é fator de conversão de unidade, (no caso f = 1000).

Dissolução do analito

As determinações de Ni foram feitas utilizando adaptações dos procedimentos desenvolvidos por Wieteska *et al.* (1996) para a preparação de amostras vegetais via digestão ácida e calcinação, para posterior determinação por FAAS ou ETAAS. Os testes de adição e recuperação de analito foram feitos adicionando-se 1,5 mg Ni para a determinação em FAAS e de 2,0 µg Ni em ETAAS sobre 0,5 g das amostras desidratadas.

CALCINAÇÃO: Primeiramente, realizou-se a calcinação das amostras desidratadas, pesando-se aproximadamente 0,5 g de cada hortaliça em cadinhos de porcelana e, em seguida, tampando-os. Transferiram-se os cadinhos para uma mufla e realizou-se a rampa de aquecimento de 100 a 500 °C, com intervalos de temperatura de 100 °C, onde permanecia por 20 min. Por fim, ao atingir a temperatura de 500 °C, permanecia por 2 h. Os resíduos da calcinação foram digeridos com 2,0 mL de H₂O deionizada, 0,5 mL de HCl e 1,0 mL de HNO₃, ambos concentrados. Os cadinhos foram tampados com vidro de relógio, e submetidos a aquecimento em uma chapa de aquecimento por 30 min em banho de areia, deste modo, garantindo um melhor controle no aquecimento e refluxo, evitando perda por arraste e evaporação por completo, evitando uma possível formação de óxidos metálicos dos elementos de interesse e o que favoreceu a digestão completa. Após digestão e resfriamento, rinsou-se adequadamente com água deionizada todo o

sistema de digestão, transferiu-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H₂O deionizada.

DIGESTÃO ÁCIDA: pesou-se 0,5 g de cada amostra em béqueres de vidro de 50 mL. Em seguida, pipetou-se em cada béquer 5,0 mL de uma mistura ácida composta por HNO₃ e HClO₄ (4:1 v/v) e 2,0 mL de H₂O deionizada. Em seguida, cada béquer foi tampado com vidro de relógio e transferido para banho de areia de maneira que a digestão fosse branda, inerente quando se trabalha com este tipo de mistura ácida. O tempo de digestão variou de 1 a 2 h, com a solução do sistema em contínuo refluxo, até o produto da digestão se tornasse o mais límpido possível (Wieteska *et al.*, 1996). Após digestão e resfriamento, transferiram-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H₂O deionizada.

Validação da metodologia

Para a validação das metodologias de calcinação e digestão ácida utilizou-se o teste de adição e recuperação para o elemento Ni nas amostras de hortaliças, em virtude da não existência de padrões certificados das hortaliças estudadas, segundo NIST, 110.4 Agricultural Materials (powder form) (NIST, 2006).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os métodos empregados mostraram-se viáveis onde as percentagens de analito recuperado oscilou entre 87,8 a 119,9 % na digestão ácida e entre 88,3 a 110,0 % na calcinação, com exceção da determinação de Ni em mandioca via calcinação (64,8 %). Para as análises feitas em amostras reais montou-se um gráfico de maneira a comparar os valores obtidos nos municípios de Taubaté e Lorena. As concentrações de Ni foram reportadas em micrograma do elemento por massa fresca de hortaliça ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), conforme se observa na figura 1:

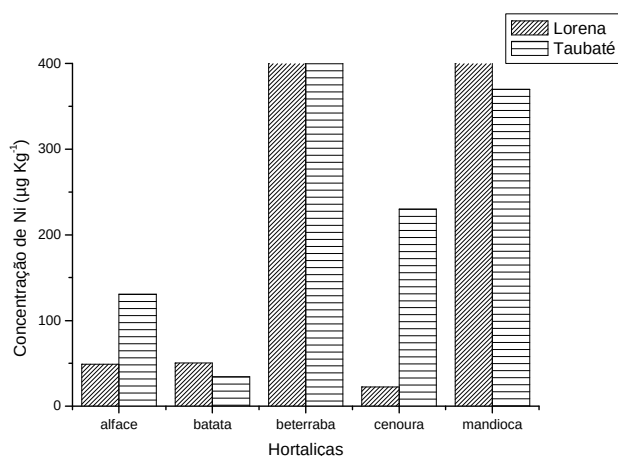


Figura 1: Comparação entre os valores de concentração de Ni por $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de massa de hortaliça fresca consumidas nas cidades de Lorena e Taubaté

Ao analisar a figura acima pode-se observar que as raízes (batata, beterraba) de Lorena apresentaram teor de Ni ($50,5 \pm 3,2 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $8,3 \pm 1,2 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente) da mesma ordem de grandeza em relação às amostras da cidade de Taubaté ($34,3 \pm 5,5 \mu\text{g Kg}^{-1}$, $9,9 \pm 1,6 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente). As amostras de alface ($103,0 \pm 17,7 \mu\text{g Kg}^{-1}$) apresentaram concentrações cerca de duas vezes mais elevadas de Ni para Taubaté que a cidade de Lorena ($49,0 \pm 6,1 \mu\text{g Kg}^{-1}$). Em relação às amostras de cenoura observou-se que as da cidade de Taubaté ($230,0 \pm 20,0 \mu\text{g Kg}^{-1}$) apresentam concentração, em massa fresca, cerca de dez vezes que as concentrações determinadas na cidade de Lorena ($22,3 \pm 5,0 \mu\text{g Kg}^{-1}$). Segundo o Ministério da Saúde do Brasil (Santos *et al.*, 2004) os níveis de tolerância para algumas hortaliças encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1: Concentração tolerável de Ni segundo normas do Ministério da Saúde (Santos *et al.*, 2004)

	Alface	Batata	Cenoura	Mandioca
Ni ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	26	13	38	260

Ao comparar os resultados obtidos com os limites de tolerância estipulados por lei verificou-se que, com exceção das amostras de cenoura da cidade de Lorena, o restante das amostras apresentaram níveis acima do permitido, principalmente as amostras de cenoura, onde as concentrações deste elemento ficaram acima de cinco vezes para o município de Taubaté, possivelmente devido a uma contaminação pelo ar e água, ou pelo uso de adubos de uréia enriquecidos com Ni para melhor aproveitamento deste pelos vegetais (Dechen & Nachtigall, 2006). Para entender melhor a bioacumulação deste e outros elementos no organismo é necessário um estudo mais aprofundado sobre interação deste entre outros elementos e no organismo humano, como foi pesquisado por Coelho (2006).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com exceção das amostras de cenoura da cidade de Lorena, todas as outras plantas investigadas neste trabalho apresentaram níveis de Ni acima do permitido, conforme as especificações referidas por Santos *et al.* (2004). Os resultados mais preocupantes referem-se aos teores de Ni nas plantas de cenoura da cidade de Taubaté, cujos teores foram maiores que cinco vezes que o permitido (Santos *et al.*, 2004)

Acknowledgment

Pelo suporte financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo). Processo nº 05/57382-6

Referências

- A. C. Edwards. 2005. Geochemistry/ Minor inorganic components. In: P. Worsfold, A. Townshend & C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science second edition*, 3, Elsevier Academic Press, pp.: 241-250.
- Antonio R. D. & Gilmar R. N. 2006. Micronutrientes. In: Manlio Silvestre Fernandes (ed) *Nutrição Mineral de Plantas*, XIII, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, pp.: 195-203.
- Coelho, R., 2006. Biodisponibilidade do Ferro. In: X-ENCI, 1, *Anais* p. 7-13.
- F. William Sunderman, Jr. 1988. Nickel. In: Hans G. Seiler & Helmut Sigel with Astrid Sigel (eds) *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, 37, Marcel Dekker, Inc, pp.: 453-464.
- Ferreira, S. L. C., Santos, W. N. L., Lemos, V. A. 2001. On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **445**: 145-151.
- Kawashima, L. M., Soares, L. M. V. Mineral profile of raw and cooked leafy vegetables consumed in Southern Brazil. *Journal of Food Composition and Analysis*, **16**: 605 – 611.
- L. W. Chang, A. Furst, A. M. Fan. 1998. Metals, toxicology. In: R. A. Meyers (ed). *Environmental Analysis and Remediation*, 2, John Wiley & Sons, Inc, pp.: 2750 – 2760.
- M. R. Peterson, R. K. M. Tayanty. 1998. Carcinogens, monitoring of indoor air. In: R. A. Meyers (ed). *Environmental Analysis and Remediation*, 2, John Wiley & Sons, Inc, pp.: 929-939.
- Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão; IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?z=p&o=8&i=P>. Acesso em: 30 de Abril de 2006.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). Technology Services: Standard Reference Materials. Disponível em: https://srms.nist.gov/tables/view_table.cfm?table=110-4.htm. Acesso em 1 de agosto de 2006.
- Santos, E. E.; Lauria, D. C.; Porto da Silveira, C. L. 2004. Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. *The Science of Total Environment* **327**: 69-79.
- Wieteska, E., Ziódek, A., Drzewińska, A. 1996. Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **330**: 251-257.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS METABASITOS DA PORÇÃO NORTE DO COMPLEXO METAMÓRFICO PASSO FEIO, CAÇAPAVA DO SUL, RS

RAFAEL RIZZARDO SILVA¹, MARCUS V. D. REMUS¹ & NORBERTO DANI¹

rafaelrizzardo@yahoo.com.br; marcus.remus@ufrgs.br; norberto.dani@ufrgs.br

¹Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IG-UFRGS), Porto Alegre, RS

Abstract

This work shows that metabasic rocks in the northern part of Neoproterozoic Passo Feio Metamorphic Complex along the limit of S. Gabriel Block in the Caçapava do Sul, region have MORB tholeiitic geochemistry affinity. The regional structure and geochemistry of metabasic rocks allow to propose the existence of an oceanic crust in that region. The metabasic rocks show an assemblage made by actinolite, albite, epidote and minor chlorite, titanite, biotite, quartz and carbonate formed during the greenschist facies metamorphism. The presence of oceanic crust in that region open the possibility to potential explore for massive sulphide deposits.

Key words: Metabasics, MORBs and Greenshist facies metamorphism.

INTRODUÇÃO Diversos corpos de metabasitos têm sido identificados no Complexo Metamórfico Passo Feio (Ribeiro *et al.* 1966; Ribeiro, 1968 e Bitencourt, 1983). Essas rochas têm sido consideradas como derivadas do metamorfismo de sedimentos margosos ou de rochas ígneas básicas. Estudos geoquímicos anteriores nessas rochas são de natureza regional (Bitencourt & Hartmann, 1984) necessitando-se trabalhos mais focalizados em áreas-chave para classificação e detalhamento destas litologias. Esse trabalho propõe um estudo em corpos metabásicos localizados a N-NE do Complexo Granítico Caçapava na região de Caçapava do Sul.

A área de estudo situa-se ao norte do Granito Caçapava, nas seqüências metavulcanosedimentar básica do Complexo Metamórfico Passo Feio (Fig. 1). Para realização deste trabalho foi realizado um estudo de campo para identificação e coleta de amostras dos corpos metabásicos, descrições petrográficas, com ênfase na mineralogia e suas relações texturais, e análises geoquímicas de rocha total de elementos maiores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃(T), MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅), menores e traços (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba).

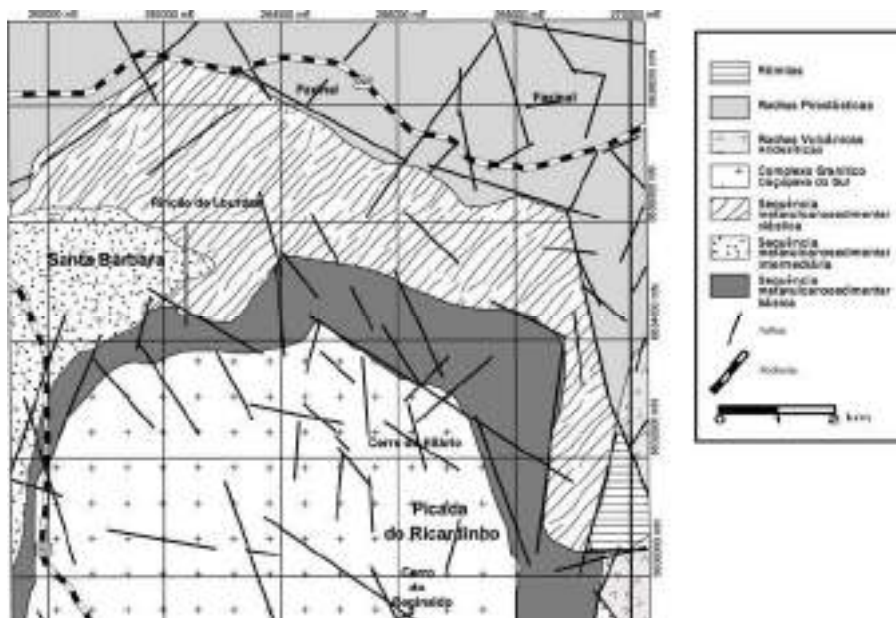


Figura 1: Mapa Geológico simplificado da região norte de Caçapava do Sul mostrando a localização dos metabasitos estudados (modificado de UFRGS, 1999).

GEOLOGIA REGIONAL A geologia da área é constituída pelo Complexo Metamórfico Passo Feio, intrudido pelo Granito Caçapava a 562 Ma (Remus et al, 2000) e parcialmente recoberto pelos sedimentos e vulcânicas da Bacia do Camaquã. O Complexo Metamórfico Passo Feio é uma seqüência meta-vulcanosedimentar constituída por ardósias, filitos, xistos pelíticos, grafita xistos, margas, quartzitos, meta-conglomerados, rochas calcico-silicatadas, anfibolitos e subordinadamente vulcanoclásticas, metabasaltos e xistos magnesianos (Ribeiro et al, 1966; Bitencourt, 1983). O metamorfismo na seqüência alcançou a fácies anfibolito, demonstrado pelos autores acima.

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA Na área de estudo as rochas metabásicas possuem uma variação granulométrica, onde as porções mais finas mostram uma foliação incipiente e nas porções mais grossas uma estrutura maciça e porfiroblastos de anfibólios. Os metabasitos possuem uma mineralogia composta por anfibólios, plagioclásio, epidoto, titanita, quartzo, biotita e opacos (pirita, calcopirita, arsenopirita e ilmenita). O anfibólio é do tipo actinolita e tremolita c/ hábito fibroso e de pequenos cristais prismáticos. Há uma zonação com tremolita no centro e actinolita nas bordas, que indica um enriquecimento de Fe durante o crescimento do mineral. O plagioclásio original está recrystalizado para albita. Alguns cristais de plagioclásios mostram forma prismática reliquiáres. O epidoto possui um pleocroísmo forte, indicando que é enriquecido em Fe, comumente encontrado em rochas metabásicas (Grapes & Hoskin, 2004). A titanita ocorre predominantemente como sobrecrecimento na ilmenita. Quartzo e biotita ocorrem como acessório na rocha.

ASPECTOS GEOQUÍMICOS As amostras não possuem variações importantes no conteúdo de SiO_2 e indicam valores de rochas básicas (45-52%), com exceção de uma amostra, que possui um valor relacionado a rocha ultrabásica. As rochas estudadas caem no campo dos basaltos no diagrama TAS (Fig. 2), exceto uma amostra, que cai no campo dos Picro-basaltos. Os valores de TiO_2 acima de 1% são mais típicos de rochas orto-derivadas, embora existam rochas básicas com baixos teores de TiO_2 e rochas sedimentares com altos teores. Os teores de Cr possuem uma variação de 97-398 ppm, mais característicos de rochas ígneas do que de margas.

Os metabasitos possuem caráter toleítico conforme mostrado no diagrama AFM (Fig. 3) enquanto que nos diagramas $\text{Zr} \times \text{TiO}_2$ (Fig. 4) e $\text{TiO}_2 \times \text{Y/Nb}$ (Fig. 5) estas rochas caem no campo dos MORBs indicando a presença de componentes da crosta oceânica no Complexo Metamórfico Passo Feio.

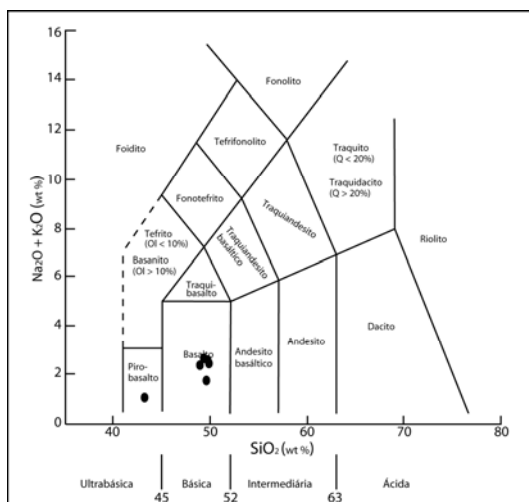


Figura 2: Classificação de rochas vulcânicas (TAS) usando o total de alcalis versus sílica (Le Maitre, 1989).

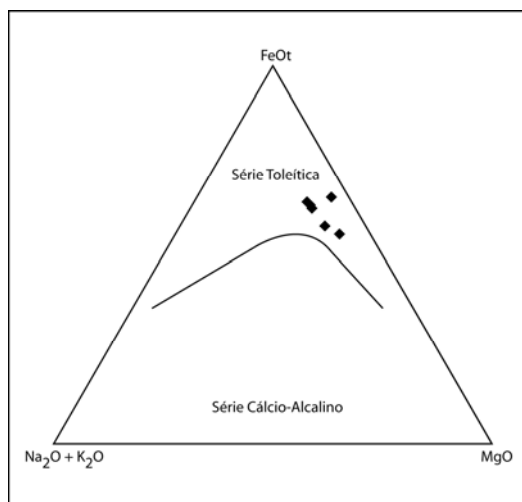


Figura 3: Diagrama AFM para rochas básicas.

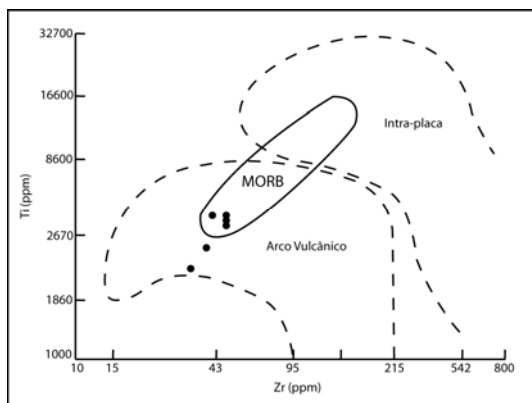


Figura 4: Diagrama discriminante de basaltos baseado na variação de Zr-Ti₂O (Pharaoh & Pearce 1984).

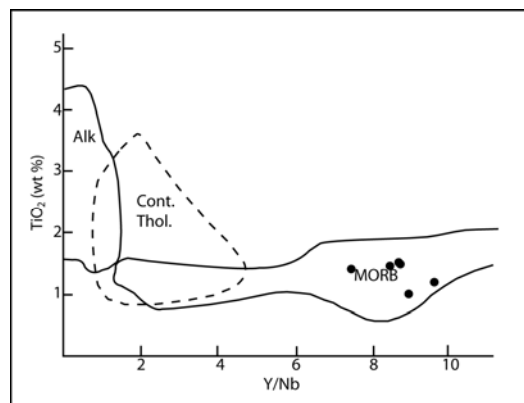


Figura 5: Diagrama discriminante baseado na variação de TiO₂-Y/Nb, mostrando os campos de alcali basaltos (Alk), toleítos continentais (Cont. Thol.) e MORB (adaptado por Floyd e Winchester, 1975).

CONCLUSÕES Todas as amostras apresentam uma homogeneidade quanto ao conteúdo de SiO₂ com apenas uma caindo fora do campo dos basaltos. Em relação aos elementos maiores os metabasitos possuem um caráter toleítico. Análises disponíveis indicam afinidades com basaltos do tipo MORB indicando potencialmente a presença de crosta oceânica numa das associações de rochas do Complexo Metamórfico Passo Feio. A presença de crosta oceânica implica na existência de limites de placas tectônicas nesta região. Estudos em progresso com elementos terras raras definirão com maior detalhe os aspectos geotectônicos desta hipótese.

REFERÊNCIAS:

- BITENCOURT, M. F. 1983. Geologia, petrologia estrutura da Região do Faxinal e do Passo Feio, Caçapava do Sul, RS. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS.
- BITENCOURT, M. F. 1983. Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS – Geologia e Relações com o Corpo Granítico. Ata do I Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Porto Alegre, RS. 1983. Páginas 37-47.
- BITENCOURT, M. F. & HARTMANN, L. A. 1984. Geoquímica das Rochas Anfíbolíticas da Região de Caçapava do Sul, RS – PARTE I: Caracterização Geológica e Petrográfica, Elementos Maiores e Traços. In: CONGR. BRAS. GEOL., 33. Rio de Janeiro, 1984.
- BITENCOURT, M. F. & HARTMANN, L. A. 1984. Geoquímica das Rochas Anfíbolíticas da Região de Caçapava do Sul, RS – PARTE II: Elementos Traços e Considerações Genéticas. In: CONGR. BRAS. GEOL., 33. Rio de Janeiro, 1984.
- GRAPES, R. H. & HOSKIN, P. W. O. 2004. Epidote Group Minerals in Low-Medium Pressure Metamorphic Terranes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 56:301-345.
- KLEIN, C. 2002. Mineral Science (22 ed.) (capítulo 7). John Wiley & Sons. Páginas 290-332.
- LEAKE, B. E. 1984. The chemical Distinction Between Ortho- and Para-anfibolites. *Journal of Petrology*, 5:238-254.
- NIGGLI, P. 1984. Rock and Mineral Deposits: San Francisco. W.H. Freeman & Company. 13p.
- ROLLINSON, H. R. 1995. Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation (capítulos 3, 4 e 5). Singapore, Longman. Páginas 48-213.
- REMUS, M. V. D., HARTMANN, L. A., McNAUGHTON, N. J., GROVES, D. I. & FLETCHER, I. R. 2000. The link between hydrothermal epigenetic copper mineralization and the Caçapava Granite of the Brazilian Cycle in southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 191-216.
- RIBEIRO, M. 1968. Geologia da folha de Bom Jardim, Rio Grande do Sul. Bol. Div. Geol. Miner., DNPM, Rio de Janeiro. n. 247, 1968.
- RIBEIRO, M.; BOCCHI, P. R.; FIGUEIREDO F^o, P. M.; TESSARI, R. I. 1966. Geologia da Quadrícula de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. Boletim n^o.127, DNPM, Rio de Janeiro. n. 232, 1966.
- SOLIANI Jr., E. 1986. Os dados geocronológicos do Escudo Sul-Riograndense e suas aplicações de ordem geotectônica. Unpublished Ph.D. Thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 239p.

INTERAÇÕES HIDROGEOQUÍMICAS DO CÁLCIO, ESTRÔNCIO E MAGNÉSIO E SUAS POSSÍVEIS RELAÇÕES COM A SAÚDE HUMANA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO LINDÓIA – LONDRINA/PR.

PAULO ROGÉRIO DE ARAUJO

Mestre em Geografia, Meio Ambiente e Desenvolvimento pela Universidade Estadual de Londrina, Londrina-Pr

e-mail- paulocorreio@yahoo.com.br

JOSÉ PAULO PECCININI PINESE

Departamento de Geociências, CCE, Caixa Postal 6001. Universidade Estadual de Londrina, 86.051-990-Londrina-Pr.

e-mail- pinese@uel.br

ABSTRACT

The progress of the modern chemical industry associated to the consumerism of the contemporary society has been leading the population to an exhibition every larger and more frequent time of new chemical substances that, in reason of their chemical properties, physics or toxicological, isolated or combined, they constitute danger the health. Like this, the objective of this study, based on physicochemical parameters of the Potential Hydrogenionic (pH 6,1 to 8,3), Temperature (Temp. 20 to 24 °C) and Electric Conductivity (CE 0 to 0,24 μ S/cm) and geochemical of the ions of Magnesium, (Mg^{2+} 1,08 to 12,59 mg/L), Calcium (Ca^{2+} 2,19 to 26,44 mg/L) and Strontium (Sr^{2+} 0,012 to 0,140 mg/L), measured through ICP-AES, they are used to characterize the hidrogeochemistry, to determine possible pollution sources and to meditate on the possible risks for the human health in Lindóia Brook Basin, North Area of Londrina city (Paraná).

Keywords: Hidrogeochemistry, Urban Hydrographic Basin, Health Human.

RESUMO

O avanço da indústria química moderna associado a uma sociedade de consumo que incentiva a aquisição contínua de bens e serviços, como forma de sustentar a produção e o crescimento econômico, tem conduzido a população a uma exposição cada vez maior e mais freqüente de novas substâncias que, em razão de suas propriedades químicas, físicas ou toxicológicas, isoladas ou combinadas, constituem perigo a saúde humana e animal. Desta forma, esta pesquisa buscou identificar os parâmetros físico-químicos do Potencial Hidrogeniônico (pH 6,1 a 8,3), da Temperatura (Temp. 20 a 24 °C) e Condutividade Elétrica (CE 0 a 0,24 μ S/cm) bem como a geoquímica dos íons de Magnésio, (Mg^{2+} 1,08 a 12,59 mg/L), Cálcio (Ca^{2+} 2,19 a 26,44 mg/L) e Estrôncio (Sr^{2+} 0,012 a 0,14 mg/L), para caracterizar as possíveis fontes de poluição e ponderar sobre os possíveis riscos para a saúde humana na Bacia Hidrográfica do Ribeirão Lindóia, Zona Norte de Londrina-Pr.

Palavras Chave: Hidrogeoquímica, Bacia Hidrográfica Urbana, Saúde Humana.

METODOLOGIA

Neste trabalho a Bacia Hidrográfica do Ribeirão Lindóia (BRL) suprimiu o Ribeirão Ibiporã considerando-o como parte integrante do curso do Ribeirão Lindóia. Para elaboração da vetorização cartográfica e georreferenciamento foi utilizado o software AutoCad Map 2006 e foram utilizadas a Carta topográfica Londrina, na escala 1:50000, de 1997, do Ministério do Exército e a Carta topográfica Sertãoópolis, na escala 1:50000, de 1991, do IBGE. Ambas de orientação “SAD69 Datum, UTM Zona 22 Sul, 54d à 48d Oeste”. Para caracterizar a hidrogeoquímica e avaliar o risco ambiental para a saúde humana foram mensurados os parâmetros físico-químicos (pH, Temp, CE) e hidrogeoquímicos através do uso do ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado para os elementos químicos Magnésio (Mg^{2+}), Cálcio (Ca^{2+}) e Estrôncio (Sr^{2+}), obedecendo as normas do Laboratório de Geoquímica da UNESP, Rio Claro – SP. Os resultados foram aplicados em um software de estatística (Statistic 6.0 for Windows) para estabelecer as possíveis correlações entre as variáveis hidrogeoquímicas analisadas e em um Sistema de Informação Geográfica – SIG, o software Surfer 8.0, que trabalha com o método geoestatístico de Krigagem ordinária, como padrão de análise.

CONTEXTO GEOGRÁFICO

A Bacia Hidrográfica do Ribeirão Lindóia (BRL) é classificada segundo Strahler (1986) como uma bacia de terceira ordem, sendo componente da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi e este pertence, no contexto nacional, à Bacia Hidrográfica do Rio Paraná. Localizada na porção norte da Cidade de Londrina, apresenta como limites as coordenadas UTM S – 7421509,66/7428908,13 e W – 476337,69/494386,07. Ocupando uma área de 44463,50m², com uma população superior a 150.000 habitantes, tem na extensão do curso principal 28588,18m, onde o Ribeirão Ibiporã foi suprimido e incluído como Ribeirão Lindóia. Da nascente a foz apresenta um desnível de 220 metros com inclinação oeste (W) - leste (E). Está numa área predominantemente urbana onde as principais vias de acesso estão representadas ao Norte pelo Espigão da Av. Saul Elkind; a Oeste com a BR 369 e o Município de Cambé; a Leste adentra a porção oeste do Município de Ibiporã e ao Sul limita-se pelo espigão central da cidade (Av. Tiradentes/R. Quintino Bocaiúva).

CONTEXTO GEOLÓGICO

A estrutura geológica que suporta a BRL pertence à Bacia Sedimentar do Paraná. A BRL assenta-se sobre o Grupo São Bento, marcado por um ambiente de deposição desértico seguido por extensivo vulcanismo, é constituído por sua vez, pelas formações: Pirambóia/Botucatu e Serra Geral, esta última de idade juro-cretácea, predomina através de derrames basálticos que afloram também nos estados do RS, SC, SP, MS, GO e MG (PINESE, 2002; MINEROPAR, 2001).

SOLOS

Os tipos de solos que se destacam na área da BRL são: o Latossolo Vermelho Distrófico e Eutrófico e os Argissolos. Os Latossolos tem profundidades superiores a 3m, textura muito argilosa, consistência friável, alta porosidade e drenagem acentuada. Originam-se das eruptivas básicas a saber: basaltos e diabásios da Formação Serra Geral. Os Argissolos são solos bem desenvolvidos, também oriundos de rochas eruptivas básicas. Apresentam maior concentração de argila no horizonte superficial; são bem estruturados e de porosidade irregular (EMBRAPA, 1999; LARACH et al, 1984).

CLIMA

A cidade de Londrina é caracterizada pelo tipo climático Cfa: úmido em todas as estações e verão quente, com predominância dos sistemas atmosféricos intertropicais (massas de ar Tropical Atlântica, Tropical Continental, Equatorial Continental e Polar Atlântica). O regime de ventos dessa área apresenta uma direção predominante de leste, ressaltando a expressiva participação do sistema tropical atlântico na caracterização de sua circulação atmosférica (MENDONÇA & DANNI-OLIVEIRA, 2002).

RELEVO E GEOMORFOLOGIA

A área da BRL, situada na região norte da cidade de Londrina, está em zonas de altitudes compreendidas entre 400 e 620 metros, predominando as cotas entre 500 e 600 metros. Em razão da predominância destas altitudes (550m) seu relevo caracteriza-se como de planalto. A unidade estrutural típica de basaltos da Formação Serra Geral determinam as formas esculturais que compõem o relevo da área de estudo, - as vertentes convexas do tipo suave onduladas, em função principalmente dos solos do tipo Latossolo Vermelho Estruturado.

HIDROGRAFIA

As águas da BRL, situada na região norte de Londrina, pertencem à rede de drenagem da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, nível de base da região norte do Paraná. O Ribeirão Lindóia é de terceira ordem (Stralher, 1986), com direção W-E, e seu curso se junta com as águas do Ribeirão Quati e com o Córrego Água das Pedras, formando o Ribeirão Ibiporã, este deságua no Ribeirão Jacutinga, que tem sua foz desembocando no rio Tibagi. Ressalta-se que suas principais drenagens, como o Ribeirão Quati e o Córrego Água das Pedras têm todo seu percurso inserido na área urbana da Cidade de Londrina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Organizou-se uma matriz de correlação com os dados das variáveis hidrogeoquímicas da BRL no intuito de detectar possíveis anomalias. No entanto, neste trabalho, foram selecionados os elementos físico-químicos (pH, Temp, CE) e geoquímicos Magnésio (Mg^{2+}), Cálcio (Ca^{2+}) e Estrôncio (Sr^{2+}) para demonstrar interações hidrogeoquímicas relevantes, baseadas em Araújo (2006). Desta forma, destaca-se na Tabela 01 os elementos selecionados e suas correlações.

Tabela 01 – Matriz de Correlações das Variáveis hidrogeoquímicas selecionadas da BRL.

	Temp	pH	CE	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}
Temp	1,00					
pH	--	1,00				
CE	0,41	--	1,00			
Mg^{2+}	--	--	0,72	1,00		
Ca^{2+}	--	--	0,85	0,92	1,00	
Sr^{2+}	--	--	0,78	0,98	0,95	1,00

Apenas as correlações com significância $p < 0,05$.
-- Valores abaixo do nível de significância.
Valores positivos são diretamente proporcionais.
Valores negativos são inversamente proporcionais.

Os elementos físico-químicos analisados apresentam anomalias distribuídas por toda BRL. O potencial Hidrogeniônico apresenta anomalias positivas em toda bacia. Em contrapartida, a Condutividade Elétrica apresenta-se negativa. No entanto, a CE apresenta uma forte correlação com Mg^{2+} ($r = 0,72$), Ca^{2+} ($r = 0,85$), Sr^{2+} ($r = 0,78$). Quanto a Temperatura, alterna valores entre anomalias negativas e positivas com significativa correlação ($r = 0,41$) apenas com a Condutividade Elétrica. O Mg^{2+} indicou uma forte correlação com Ca^{2+} ($r = 0,92$) e Sr^{2+} ($r = 0,98$). E, para o Ca^{2+} as correlações também se mostraram fortes com Sr^{2+} ($r = 0,95$). Desta forma, os resultados das análises geraram mapas que destacam os teores dos elementos selecionados (Figuras 01, 02 e 03).

MAGNÉSIO [Mg^{2+}]

Os níveis do Mg^{2+} na área de estudo encontra-se em concentrações médias de 5,38 mg/L, com máxima de 12,59 mg/L e mínima de 1,08 mg/L, sendo o desvio padrão de 2,50 mg/L. Portanto, o grau de dispersão dos valores do Mg^{2+} em relação a média da área de estudo está abaixo dos níveis máximos (200 mg/L) tolerados pela legislação (SRC, 2006). No entanto, apresentam-se nos pontos 03 e 20 (1,92 a -1,50 mg/L) anomalias hidrogeoquímicas negativas. Nos pontos, 16, 18, 09 e 17, com destaque para o último (12,30 mg/L), anomalias hidrogeoquímicas positivas (GOVETT 1983 in LICHT, 1998 ; BRANCO, 1959) [Figura 01]. Acredita-se que os fatores responsáveis pelos baixos teores do Mg^{2+} provavelmente estão relacionados com o desenvolvimento de atividades agrícolas, com os solos ácidos, e com a baixa incidência de calcário. Enquanto os agentes responsáveis pelos altos teores do Mg^{2+} provavelmente estão relacionados às atividades industriais e comerciais próximas aos pontos que trabalham com materiais como: lâmpadas fotográficas (flash), pirotecnia, indústria aeronáutica, indústria farmacêutica, medicina nos hidróxidos, cloretos e sulfatos, revestimento de fornalhas, na agricultura, indústrias químicas e de construção (WINTER, 1998 in MINEROPAR, 2001, WIKIPÉDIA, 2005). Mg é considerado um elemento importante para vida animal e vegetal. No corpo humano tem a

função de converter o açúcar em energia além de ser necessário para o bom funcionamento dos ossos, nervos e músculos (SANTOS, 1997; FIGUEIREDO, 2000). Os malefícios a saúde humana serão provocados por deficiência ou toxicidade. Sua deficiência (hipomagnesemia) causa nervosismo, espasmos musculares, fraqueza e tremores. Seu excesso é maléfico para a saúde humana provocando distúrbios intestinais, além de ser tóxico e cancerígeno (SANTOS, 1997; COMBS JR, 2005).

CÁLCIO [Ca^{2+}]

Os níveis do Ca^{2+} encontra-se em concentrações médias de 13,61 mg/L, com máxima de 26,44 mg/L e mínima 2,19 mg/L, sendo o desvio padrão de 6,37 mg/L. Portanto, o grau de dispersão dos valores deste elemento em relação a média da área de estudo está abaixo dos níveis máximos (80 - 100 mg/L) tolerados pela legislação (SRC, 2006).

Todavia, observa-se que nos pontos 01, 07, 20, 21, 22 e 03, com destaque para o último [1,84 mg/L] existem anomalias hidrogeoquímicas negativas. E nos pontos 09, 14 e 17 (25,36 mg/L) anomalias hidrogeoquímicas positivas (GOVETT 1983 in LICHT, 1998 ; BRANCO, 1959) [Figura 02]. Pode-se deduzir que os baixos teores de Ca^{2+} ocorrem em função dos solos ácidos e possivelmente da presença do fósforo liberado pelo uso de fertilizantes para atividades agrícolas.

Para os altos teores de Ca^{2+} , possivelmente estão relacionados com a utilização deste elemento como redutor de processos industriais de obtenção de metais, desulfurizante e decarbonizante de ligas ferrosas e não ferrosas, na construção civil e no tratamento de água (WINTER, 1998 in MINEROPAR, 2001). Desempenha importante papel na coagulação sanguínea, nas paredes celulares, fluidos do corpo e ossos (FIGUEIREDO, 2000; KOLJONEN et. al., 1992; WINTER, 1998 in MINEROPAR, 2001; COMBS JR, 2005). Enquanto, que os malefícios a saúde humana serão provocados pela deficiência ou toxicidade. Sua carência, no corpo humano, provoca raquitismo e osteoporose. Seu excesso pode provocar dores musculares, fraqueza, desidratação enjôo, pedra nos rins e insuficiência renal, hipercalcemia e prejuízo na captação de ferro, zinco, magnésio e fósforo (SANTOS, 1997; SCARPELLI, 2003; COMBS JR, 2005).

ESTRÔNCIO [Sr^{2+}]

Os níveis do Sr^{2+} encontram-se em concentrações médias de 0,06 mg/L, com máxima de 0,14 mg/L e mínima 0,012 mg/L, sendo o desvio padrão de 0,027 mg/L. Portanto, o grau de dispersão dos valores do Sr^{2+} em relação a média da área de estudo está abaixo dos níveis máximos [4 mg/L] tolerados pela legislação (ATSDR, 2004). No entanto, nos pontos 03 e 20 (0,024 a -0,013 mg/L) observa-se que existem anomalias hidrogeoquímicas negativas. Por outro lado, nos pontos 09 e 17 (0,098 – 0,135 mg/L), apresentam-se anomalias hidrogeoquímicas positivas (GOVETT 1983 in LICHT, 1998; BRANCO, 1959) [Figura 03]. Acredita-se que os baixos teores de estrôncio estejam relacionados as atividades agrícolas, ao Ca e P. Os altos teores de estrôncio possivelmente estão relacionados com atividades que se utilizam de produtos para fabricação de cerâmicas, produtos de vidro, pigmentos para pintura, lâmpadas fluorescentes, medicamentos, produtos de pirotecnia, vidro para tubos de imagem de televisão a cores e materiais ópticos (WIKIPÉDIA, 2005; WINTER, 1998 in MINEROPAR, 2001). Não assinalam-se relatos de benefícios a saúde pelo fato de não se tratar de elemento essencial (WINTER, 1998 in MINEROPAR, 2001). Os malefícios a saúde humana provocados pela toxicidade, se resumem no fato de que este pode substituir o cálcio nos ossos, pois o organismo humano não é capaz de identificá-lo com precisão. É tóxico na sua forma artificial e pode ser cancerígeno nas exposições prolongadas (WINTER, 1998 in MINEROPAR, 2001).

Figuras 01, 02 e 03 – Mapas das variáveis hidrogeoquímicas selecionadas da BRL.

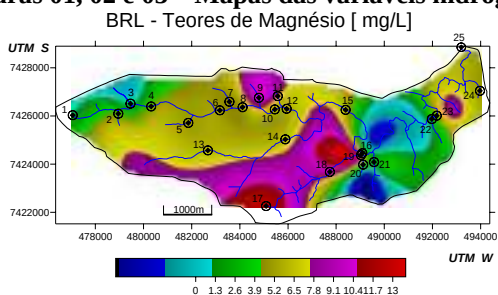


Figura 01– Teores de Magnésio por Krigagem ordinária.

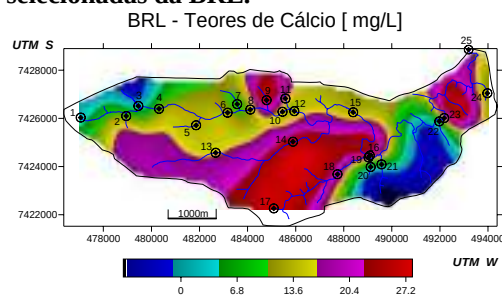


Figura 02 – Teores de Cálcio por Krigagem ordinária.

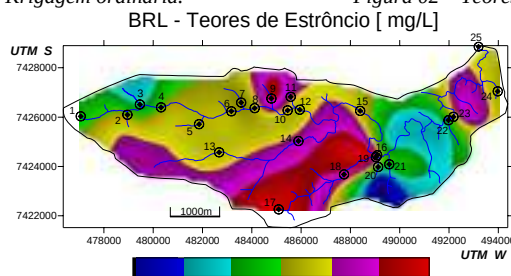


Figura 03 – Teores de Estrôncio por Krigagem ordinária.

CONCLUSÕES

Foram identificadas anomalias hidrogeoquímicas positivas e negativas espalhadas por toda BRL. Destacando-se que as anomalias hidrogeoquímicas podem ser provocadas tanto por causas naturais quanto antrópicas. No que diz respeito às naturais, devem-se relacionar a reações químicas do intemperismo (químico e químico-biológico) e encontram-se em menor número que as antrópicas, provocadas pelas atividades econômicas (industriais e comerciais) e de mineração, que na maioria das vezes, ultrapassam a capacidade de resiliência da natureza provocando impactos nos ecossistemas e na saúde humana. Assim, pode-se afirmar que existe uma relação entre condição sócio-econômica, saúde da população, anomalias hidrogeoquímicas e qualidade da água, pois as áreas onde se encontram os maiores adensamentos populacionais, carentes de infra-estrutura e de recursos econômicos assinalam-se tais anomalias.

Contudo, cabe ressaltar que não se obteve até o momento, uma correlação profícua das doenças de veiculação hídrica (dengue, por exemplo) com as anomalias hidrogeoquímicas, mas observa-se que no Ribeirão Quati, Córrego Água das Pedras e Ribeirão Lindóia, ocorrem maior número de casos destas doenças onde são assinaladas anomalias hidrogeoquímicas relacionadas ao Ca^{2+} , Sr^{2+} e Mg^{2+} . Adicionalmente, nessa área verificam-se atividades industriais, comerciais e de cotidiano urbano, afetando uma população não inferior a 150.000 habitantes.

Portanto, existem riscos ambientais (relação toxicidade x exposição) para a saúde humana na área de estudo, contudo, a assimilação de metais pesados pelos organismos vivos e pelo homem realiza-se de forma gradual, dependendo do tempo de exposição e da condição de saúde das pessoas expostas, fato que necessita de análise com níveis de detalhamento mais aprofundados.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. – Bioavailability of elements in soil. in SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J.A.; FINKELMAN, R.B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SMEDLEY, P. – **Essentials of Medical Geology**: Impacts of the natural environment on public health. ELSEVIER Ademic Press, Califórnia, USA, 2005.
- ARAUJO, P.R. – **Interação hidrogeoquímica e geografia da saúde na bacia hidrográfica do Ribeirão Lindóia, zona norte de Londrina – Pr.** Dissertação de Mestrado, CCE, UEL, 2006.
- ATSDR – **Strontium**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. DEPARTMENT of HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service. Division of Toxicology and Environmental Medicine, April, 2004. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/>, acessado em 02/06/06.
- BRANCO, J.J. – **Prospecção geoquímica**. Universidade de Minas Gerais, Escola de Engenharia da UMG, Instituto de Pesquisas Radioativas. Belo Horizonte/MG, 1959.
- COMBS JR, G.F. – Geological impacts on nutrition. in SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J.A.; FINKELMAN, R.B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SMEDLEY, P. – **Essentials of Medical Geology**: Impacts of the natural environment on public health. ELSEVIER Ademic Press, Califórnia, USA, 2005.
- EMBRAPA. – Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. (Rio de Janeiro – RJ). Brasília: EMBRAPA produção de informações; RJ: EMBRAPA solos, 1999.
- FIGUEIREDO, B. R. – **Minérios e Ambiente**. Campinas SP: Editora da Unicamp, 2000.
- FUGE, R. – Antropogenic sources. in SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J.A.; FINKELMAN, R.B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SMEDLEY, P. – **Essentials of Medical Geology**: Impacts of the natural environment on public health. ELSEVIER Ademic Press, Califórnia, USA, 2005.
- HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON JR, G.A.; CAIRNS JR, J. – **Handbook of ecotoxicology**. 2a. Edição, CRC Press LLC, 2002.
- LARACH, J.O.I.; CARDOSO, A.; CARVALHO, A.P.; HOCHMÜLER, D.P.; FASOLO, P.J.; RAÜEN, M.J. – **Levantamento de Reconhecimento dos solos do Estado do Paraná**. Curitiba, EMBRAPA – SNLCS/SUDESUL/IAPAR, 1984.
- LICHT, O.A.B. – **Prospecção Geoquímica**: princípios, técnicas e métodos. RJ, CPRM, 1998, 236p.
- MENDONÇA, F.A. & DANNI-OLIVEIRA, I.M. – Dinâmica atmosférica e tipos climáticos predominantes da bacia do rio Tibagi. in MEDRI, M. E. et al. – **A bacia do rio Tibagi**. Londrina, PR, 2002 (p. 63 a 66).
- MINERAIS DO PARANÁ S.A. – **Atlas geoquímico do Estado do Paraná**. Curitiba: MINEROPAR, 2001, 80p.
- PINESE, J.P.P. Síntese geológica da bacia do rio Tibagi. in MEDRI, M. E. et al. – **A bacia do rio Tibagi**. Londrina, PR, 2002, (p.21 a 38).
- RATTNER, B.A. & HEATH, A.G. – Environmental factors affecting contaminant toxicity in aquatic and terrestrial vertebrates. in HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON JR, G.A.; CAIRNS JR, J. – **Handbook of ecotoxicology**. 2a. Edição, CRC Press LLC, 2002.
- SANTOS, A.C. – Noções de hidroquímica. In FEITOSA, F.A.C.; FILHO, J.M. (coord.) – **Hidrogeologia**: conceitos e aplicações. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 1997, (p. 81 a 108).
- SCARPELLI, W. – **Introdução a Geologia Médica**. I FENAFEG, IGc da USP, 2003. Disponível em http://www.cprm.gov.br/pgagem/slides_pales.pdf, acessado em 20/06/2005.
- SRC. – **Water Quality**. Saskatchewan Research Council, 2006. Disponível no endereço eletrônico: http://www.src.sk.ca/html/labs_facilities/analytical_labs/water_quality/index.cfm, acessado em 04/07/06.
- STRAHLER, A.N. – **Geografia Física**. Traduzido por Ana Maria Guilló e José Francisco Albert. Ediciones Omega S/A, 8ª. Edição, Barcelona, 1986.
- WIKIPÉDIA. – **A enciclopédia livre**. 2005. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki>, acessado em 21/06/2005.

Proveniência dos metaconglomerados do Grupo São Roque (SP): contribuições a partir da geoquímica dos seixos graníticos

Renato Henrique Pinto (renatohp@usp.br) e Valdecir de Assis Janasi (vajanasi@usp.br)
Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Rua do Lago 562, 05508-900.

Abstract

A provenience study of metaconglomerates from the São Roque Group (north of São Paulo city) used as main tool a comparison of the geochemistry of granite pebbles and potential sources. The pebbles are metaluminous o weakly peraluminous granites showing high SiO_2 (65 to 77 wt%) and $\text{mg\#} = 25\text{-}35$ which seem to constitute a comagmatic suite characterized by high Th and LREE. Among the regional granites only two occurrences (Caucaia and felsic Itapevi granites) show a geochemical signature akin to the pebbles, but even here some significant differences (e.g., higher Rb) are either due to hydrothermal processes affecting the pebbles or indicate that none of the studied neoproterozoic granites was the source of the pebbles.

Key words: metaconglomerate; provenance; granitic pebbles

Introdução

Os metaconglomerados do Grupo São Roque, que afloram na região do Morro Doce a norte da cidade de São Paulo, têm chamado a atenção dos geólogos desde o trabalho pioneiro de Coutinho (1955). O amplo predomínio de seixos graníticos tem excelente potencial para identificação de suas fontes e, de modo indireto, de sua idade, tema ainda controverso. Datação **U-Pb** em monazita de rocha metabásica apresentada por Hackspacher et al. (2000) ($628 \pm 9 \text{ Ma}$) sugere que o Grupo São Roque foi depositado no Ediacarano, o que é coerente com a inferência de que se trata de unidade mais jovem que o Grupo Serra do Itaberaba, do Proterozóico Médio (Juliani et al., 2000). Por outro lado, datações **K-Ar** em biotita da matriz do metaconglomerado sugerem idades de metamorfismo da ordem de **800 Ma** (Tassinari, 1985), e datação **U-Pb** de rocha metavulcânica ácida intercalada na mesma seqüência forneceu idade de **1.7 Ga** (van Schmus et al, 1986).

Tendo em vista o potencial de que granitos neoproterozóicos, para os quais já existe um amplo acervo de dados geoquímicos, constituam a fonte dos conglomerados, procedeu-se a uma comparação geoquímica entre eles a partir das variedades petrográficas similares identificadas nos seixos.

Situação geológica

Da base do Morro Doce ao topo do Pico do Jaraguá, a norte da cidade de São Paulo, afloram metarcóseos que quando não afetados por zonas de cisalhamento, apresentam bandamento composicional. Interdigitam-se com os metarcóseos espessas lentes metaconglomeráticas polimíticas de seixos e calhaus estirados, sustentados por um arcabouço bem recristalizado. Essa seqüência psamítica grada para filitos intermediários por vezes psefíticos, e termina com metarenitos feldspáticos com estratificações cruzadas (basculadas) no topo. (Carneiro et. al., 1984; Martin, 2000)

A coleta dos seixos se deu ao longo de um perfil N-S em um corte recente herdado da construção do Rodoanel Viário Metropolitano de São Paulo, onde ocorrem zonas metaconglomeráticas intercaladas com porções metarcóseas e metareníticas feldspáticas. Os metaconglomerados são polimíticos com calhaus e seixos de dimensões variadas, a maioria com **10 a 20 cm**; os maiores podem alcançar até **50 cm** para o eixo de elongação maior. Muitos dos seixos se tocam, porém entre eles sempre aparecem vestígios de matriz. Os seixos apresentam-se estirados na foliação principal da rocha; esta deformação amolda-os proporcionando contatos sinuosos entre os diversos litotipos encontrados. As características estruturais observadas assemelham-se às descritas por Coutinho (1955, 1968) em outras porções desta unidade, onde a deformação não apaga por completo o acentuado arredondamento original dos seixos graníticos. Muitos desses seixos, entretanto, também exibem forte deformação, manifestada por feições como: tangenciamento, interpenetração, superfícies côncavas, alongamento assimétrico e mesmo fragmentação e diluição de material dentro da matriz. Os efeitos hidrotermais são visíveis na escala de afloramento, e registram um processo de carbonatização e sulfetação, os veios de quartzo mais expressivos aparecem posicionados ortogonalmente à foliação principal, porém as ramificações são disseminadas por toda a exposição.

Predominam amplamente entre os seixos biotita monzogranitos equigranulares e inequigranulares, de granulação média a grossa e índice de cor (**IC**) $\sim 3\text{-}5$; embora muito restritas, foram também encontradas variedades porfíricas com **IC** > 7 . Todas as variedades de granitos apresentam leve foliação, baixos valores de susceptibilidade magnética (**K** = **0,07-0,47 x 10⁻³ SI**), e características mineralógicas de rochas moderadamente peraluminosas (biotita como único mineral máfico importante; muscovita em algumas amostras).

Os Potenciais Granitos Fontes

Os granitos neoproterozóicos do Batólito Agudos Grandes (Leite et al., 2007, e dados inéditos dos autores) foram escolhidos para comparação a partir de variedades petrograficamente similares aos seixos presentes no Grupo São Roque. A escolha destes granitos baseou-se nas informações disponíveis na literatura, que atribuem ao falhamento de Taxaquara grandes deslocamentos transcorrentes que separam dois domínios com evoluções geotectônicas distintas (Hennies et al, 1967; Hasui et al, 1976), incluindo a possibilidade aventada por Dantas (1990) de que a fonte das seqüências psamíticas inferiores estariam com disposição preferencial de influxos terrígenos provindos borda S-SE da paleobacia. Deve-se considerar que a presença de feldspatos detríticos euédricos no arcabouço dos metaconglomerados indica pouco transporte sedimentar e proximidades de suas áreas fonte (Martin, 2000).

O batólito Agudos Grandes localiza-se a sul da falha de Taxaquara e registra um magmatismo sin-orogênico dominante (suite cálcio-alcálica potássica metaluminosa), que correspondem aos hornblenda-biotita monzogranitos porfiríticos foliados do tipo Ibiúna. Os leucogranitos peraluminosos do tipo Turvo são menos abundantes e ocorrem em corpos esparsos invadindo os granitos do tipo Ibiúna; ambos os tipos têm idades **U-Pb** de **610 ± 2 Ma** (Janasi et al., 2001). A atividade tardi-orogênica é expressa por granitos cálcio-alcálicos contaminados do tipo Serra dos Lopes; os biotita granitos foliados do tipo Itapevi e Caucaia, ainda não datados, são restritos ao extremo leste do batólito e intrudem os granitos Ibiúna.

Os granitos localizados no Domínio São Roque são geralmente considerados intrusivos nas seqüências metassedimentares do Grupo São Roque, que em sua maioria apresentam idades superiores à da deposição admitida por Hackspacher et al. (2000). Foram compilados dados do granito Itaqui fácies Mutinga (Ferreira, 1996), petrograficamente semelhantes e de maior proximidade geográfica dos metaconglomerados.

Afinidades Geoquímicas dos Seixos

De características metaluminosas a fracamente peraluminosas, os seixos graníticos predominantes são ricos em **SiO₂** (**65-77%**), e têm **mg# = 25-35**, parâmetros que mostram correlação negativa, (**Fig. 4**)

Os diagramas **R2 x R1** desenvolvidos por De la Roche et al. (1980) para rochas plutônicas classificam os seixos equigranulares e leucograníticos como álcali granitos, e os inequigranulares e porfiríticos como granitos a granodioritos. (**Fig. 1**). Os seixos mostram caráter metaluminoso no diagrama que utiliza os parâmetros **A** e **B** ("balanço aluminoso"), expressos em átomo grama x 10³ (milicátion), definidos por Debon et. al. (1988) (**Fig. 2**); apenas os seixos equigranulares situam-se no campo peraluminoso, assemelhando-se aos demais potenciais granitos fonte, com exceção dos granitos Ibiúna e Itapevi. A introdução de calcita hidrotermal ao longo de veios e microvenulações em toda a região de coleta dos seixos deve ser responsável pela posição dos seixos inequigranulares e porfiríticos em campos de rochas metaluminosas, uma vez que a sua mineralogia (biotita ± muscovita), não é consistente com a esperada no campo (**V**) (anfíbólio + piroxênio, segundo Debon et al (1988); caso excepcional é o de um seixo inequigranular que se localiza no campo (**VI**), correspondente a carbonatitos (+ leucogranitos)).

Os seixos estudados apresentam boas correlações em diagramas de variação para óxidos maiores e menores (não mostrados) usando a sílica como índice de diferenciação, que são compatíveis com um caráter comagmático. Há uma diminuição nos teores de **Na₂O**, **MgO**, **CaO**, **Fe₂O₃**, **TiO₂** e **P₂O₅** com o aumento da sílica, refletindo a tendência normal de diferenciação em magmas graníticos; o único óxido que mostra correlação positiva com a sílica é o **K₂O**.

Todos os seixos apresentam baixos teores de **Rb** e **Sr**, se posicionando fora da tendência definida pelos granitos regionais (**Fig. 3**). A maioria dos elementos traços (**Sr**, **Rb**, **Zr**, **V**) mostra correlações negativas, com a tendência de diminuição a partir de seixos graníticos menos diferenciados, o que sugere que minerais portadores desses elementos estão sendo fracionados ao longo de toda a suíte. Outros como **Ce**, **Y** e **Th** mostram curvas de correlação em que para a variedade de seixo mais primitiva (granito porfirítico) os teores são baixos e atingem as proporções mais elevadas para os seixos graníticos inequigranulares e equigranulares, diminuindo para a variedade mais diferenciada (leucogranito inequigranular). Nesse caso, se as rochas são comagmáticas, teria havido mudança de caráter incompatível para compatível no caso desses elementos ao longo da diferenciação (**Fig. 4**). Entre os granitos utilizados para comparação, apenas os granitos Caucaia e Itapevi félsico apresentam características equivalentes, o que é confirmado pela aplicação de **teste-t** (Student).

Conclusões

Quando comparados às variedades graníticas do Batólito Agudos Grandes, os seixos inequi e equigranulares coletados na base do Morro Doce mostram similaridades petrográficas e geoquímicas apenas com os granitos do tipo Caucaia e Itapevi Félsico; já as variedades porfiríticas e leucograníticas não possuem afinidades geoquímicas com os granitos alvos usados na comparação. As discrepâncias reveladas para alguns elementos traços como Rb e Nb, além do óxido de Ca, sugerem que, se a fonte dos seixos são os Granitos do Tipo Caucaia e Itapevi Félsico, ocorreu alguma modificação provocada pelo intenso processo hidrotermal que afetou a região de coleta dos seixos, o que é evidente no caso do Ca, tendo em vista a introdução de calcita secundária. Datação U-Pb dos seixos e novas análises geoquímicas em outras regiões menos afetadas por hidrotermalismo poderão elucidar a questão.

Referências Bibliográficas

- Carneiro C.D.R., Hasui Y., Dantas A.S.L. 1984. Contribuição ao Estudo da Litoestratigrafia do Grupo São Roque na Faixa Jaraguá-Cristais –SP. Anais do XXXIII Congr. Bras. Geol., Rio de Janeiro, p. 3212 – 3226.
- Coutinho J.M.V. 1955. Metaconglomerado e rochas associadas no Município de São Paulo. Boletim Fac. Fil. C. Let. USP186, Mineralogia 13, 5-55.
- Coutinho J.M.V. 1968. Petrologia do Pré-Cambriano em São Paulo e Arredores. (Tese – professor catedrático) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo.
- Dantas A.S.L. 1990. Geologia da Faixa São Roque e Intrusivas Associadas na Região entre São Paulo e Mairiporã, Norte de São Paulo, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP. p.171-174.
- Debon F., Le Fort P., Sabaté P. 1988. Uma Classificação Químico-Mineralógica das Rochas Plutônicas Comuns e suas Associações, Método e Aplicações. Revista Brasileira de Geociências, 18(2): 122-123.
- De la Roche H., Leterrier J., Granclaude P. & Marchal M. 1980. A Classification of Volcanic and Plutonic Rocks Using R1R2 – diagram and major element analyses – Its relationships with current nomenclature. Chemical Geology, (29): 183-210.
- Ferreira C. J. 1966. Geoquímica e Análise de Deformação do Complexo Itaqui, SP: Evolução de Granitos Cálcio-Alcalinos Poli-Intrusivos. Tese de Doutorado,UNESP, Rio Claro. p. 269-270.
- Hackspacher P.C., Dantas E.L., Spoladore A., Fetter A.H., Oliveira M.A.F. 2000. Evidence for Neoproterozoic back-arc basin development in the Central Ribeira Belt, southeastern Brazil: new geochronological and geochemical constraints from the São Roque-Açungui Groups. Revista Brasileira de Geociências (30): 110-114.
- Hasui Y. & Sadowski G.R. 1976. Evolução geológica do Pré-cambriano na região sudeste do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências, 6(3): 182-200.
- Hennies W.T., Hasui Y., Penalva F. 1967. O Falhamento Transcorrente de Taxaquara. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 21, Curitiba, SBG, p.159-168.
- Jansi V.A., Leite R.J., van Schmus W.R. 2001. U-Pb Cronostratigraphy of the granitic magmatism in the Agudos Grandes Batholith (west of São Paulo, Brazil) - implications for the evolution of the Ribeira Belt. Journal of South American Earth Sciences (14): 363-376.
- Juliani C., Hackspacher P.C., Dantas E.L., Fetter A.H. 2000. The Mesoproterozoic volcano-sedimentary Serra do Itaberaba Group of the central Ribeira Belt, São Paulo, Brazil: implications for the age of the overlying São Roque Group. Revista Brasileira de Geociências (30): 82-86.
- Leite R. J., Janasi V.A., Creaser R.A., Heaman L.M. 2007. The late- to post-orogenic transition in the Apiaí Domain, SE Brazil: constraints from the petrogenesis of the Neoproterozoic Agudos Grandes Granite Batholith. Journal of South American Earth Sciences, (23): 213-235.
- Martin M. A. B, 2000. Geologia e Petrografia e Metamorfismo dos Grupos Serra do Itaberaba e São Roque a Noroeste da Cidade de São Paulo (SP), Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, p. 161-162.
- Tassinari C.C.G., Kawashita K., Kikuchi R.K.P. 1985. Estudo Geocronológico nos Metaconglomerados do Grupo São Roque, Estado de São Paulo. In: Simpósio Regional de Geologia, 5º, São Paulo, 1985. Boletim de Resumos, SBG, p. 04.
- van Schmus W.R., Tassinari C.C.G., Cordani, U.G. 1986. Estudo Geocronológico da Parte Inferior do Grupo São Roque. Anais do XXXIV Congr. Bras. Geol., Goiânia, Goiás (3): 1399 – 1406.

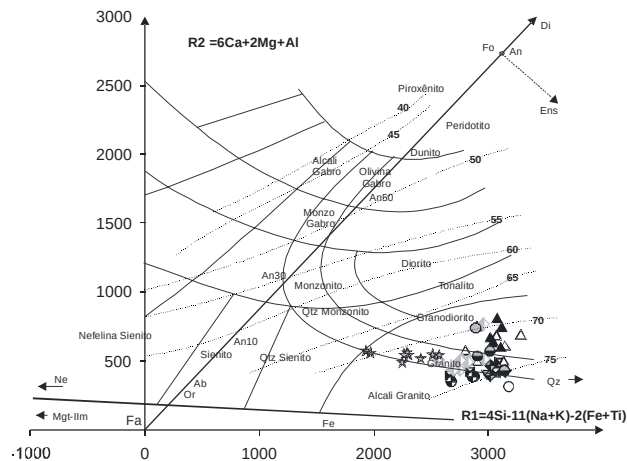


Fig. 1: Composição dos seixos e granitos regionais no diagrama de classificação de Rochas Plutônicas R_2 x R_1 de De la Roche et al., 1980.

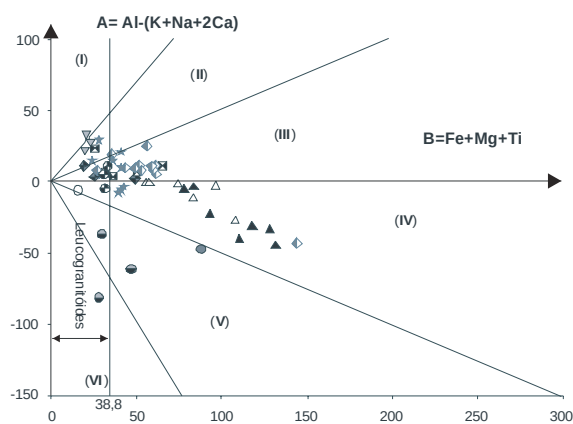


Fig. 2: Composição dos seixos e granitos regionais em diagrama A x B do Balanço Aluminoso de Debon et al., 1988: (I)- duas micas, muscovita>biotita; (II)- duas micas biotita>muscovita; (III)- com biotita; (IV)- biotita, anfibólio±piroxênio; (V)- clinopiroxênio e anfibólio...; (VI)- rochas carbonatíticas.

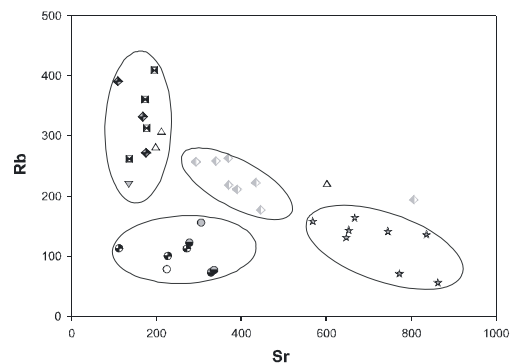


Fig. 3: Diagrama Rb x Sr para seixos do metaconglomerado e granitos regionais.

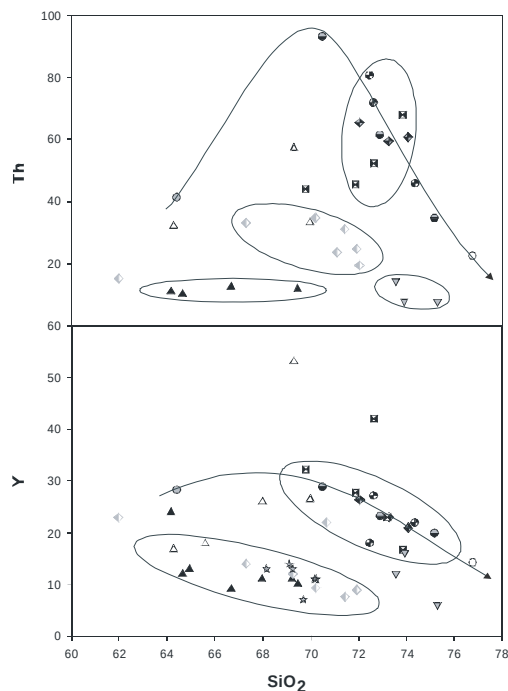
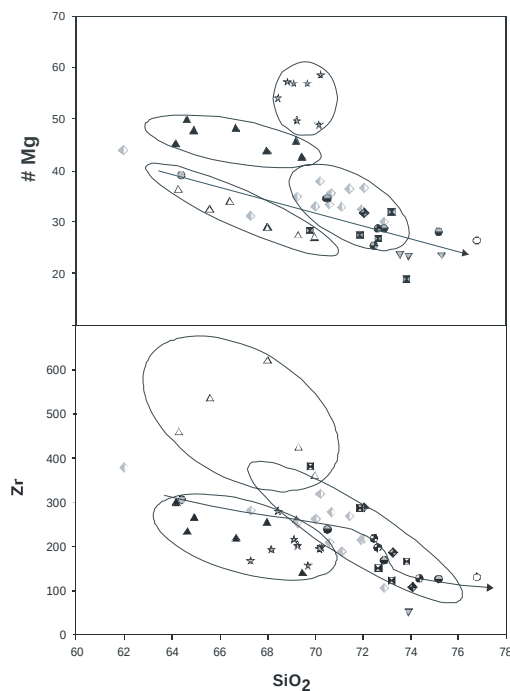


Fig. 4: Diagramas de variação binários para seixos do metaconglomerado e potenciais granitos fonte utilizando SiO_2 como índice de variação.

ESPECIAÇÃO DE COBRE E ARSÊNIO NO COMPLEXO ESTUARINO DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR.

Vanessa E. dos Anjos (PG)¹, Sueli P. Quináia (PQ)², Marco T. Grassi (PQ)^{1*} mtgrassi@quimica.ufpr.br.

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR.

²Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR.

ABSTRACT

The speciation and behavior of copper and arsenic at Ilha do Mel, Guaraqueçaba and Paranaguá, located in the Paranaguá Bay Estuary Complex (CEP), Paraná, were investigated in this work. The distribution of copper and arsenic as a function of the salinity was investigated and it was possible to notice that copper and arsenic presented a conservative behavior as a result of the mixture among fresh and seawater in the estuary. In general, copper was preferentially found in association to the particulated matter or complexed by strong ligands in the dissolved phase. Labile copper, i.e. the bioavailable fraction represented less than 10% of the total copper in the samples of Paranaguá estuary. By the other hand, arsenic behavior was strongly influenced by biogeochemical parameters, such as biological activity, salinity, dissolved oxygen, etc. Arsenic was mainly present in the dissolved phase (more than 80% of the total concentration). This behavior may represent a greater residence time of this metalloid in the water column. The marine phytoplankton was decisive in dictating the distribution of arsenic in the waters of the estuary.

Palavras Chaves: metais traço, metalóides, estuários.

INTRODUÇÃO

Estuários são sistemas aquáticos complexos localizados na interface rio-oceano que apresentam variações dinâmicas nas suas características biogeoquímicas. Tais variações geram na coluna de água gradientes laterais e verticais de salinidade, pH, temperatura, material particulado em suspensão, oxigênio dissolvido, entre outros. Esses gradientes condicionam a distribuição e o comportamento de vários constituintes dissolvidos e particulados no sistema estuarino, tais como matéria orgânica, sedimentos, nutrientes, metais, etc. As formas nas quais os metais se encontram em estuários podem sofrer alterações decorrentes do processo de mistura de águas doces e salinas, pois espécies dissolvidas podem se precipitar, ou *vice-versa*. Sendo esse um dos principais aspectos avaliados nos estudos geoquímicos envolvendo espécies metálicas (Waeles *et al.*, 2004).

Metais traço são espécies importantes para o funcionamento da vida em nosso planeta, pois alguns desses elementos atuam na construção de estruturas orgânicas e gerência de fluxos de nutrientes e energia nos organismos vivos. Elementos como Fe, Mg, Cu, Co, Zn e Se, são micronutrientes essenciais, porém podem se tornar tóxicos em concentrações mais elevadas. Por outro lado, Cd, Pb, Hg e As são exemplos de elementos não-essenciais (Templeton *et al.*, 2000). Os efeitos nocivos atribuídos a metais dependem essencialmente da sua biodisponibilidade, sendo que esta é influenciada pela sua especiação (Meylan, 2006). A especiação consiste em identificar e quantificar a distribuição de diferentes formas e espécies de um elemento em uma matriz específica. Assim, a análise da especiação é um aspecto relevante, pois fornece informações do ponto de vista ecotoxicológico, na medida em que possibilita prever a real toxicidade das espécies metálicas para a biota aquática (Twiss *et al.*, 2001).

Estudos recentes realizados no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (CEP) sugerem que o cobre e o arsênio estão presentes em concentrações elevadas nos sedimentos deste estuário (Sá, 2003). Nesse contexto, estudos sobre o comportamento e dinâmica do cobre e arsênio no CEP tornam-se essenciais na avaliação dos efeitos das suas presenças na coluna de água. O CEP está localizado no litoral paranaense entre 25°16' e 25°34' de latitude sul e 48°17' e 48°42'W de longitude (Sá, 2003). A região é composta por corpos de água com dois eixos de orientação, no eixo norte-sul encontram-se as Baías das Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros e no eixo leste-oeste encontram-se as Baías de Antonina e Paranaguá (Lana *et al.*, 2001). O CEP apresenta importância ambiental e também no desenvolvimento econômico do estado do Paraná, pois abrange uma imensa diversidade de ambientes onde coexistem atividades pesqueiras, urbanas, portuárias e industriais (Sá, 2003). Assim, a preservação dos ambientes e também da qualidade das águas do CEP é um aspecto essencial.

O comportamento, distribuição, transporte e a biodisponibilidade do cobre e arsênio em águas estuarinas são controlados por inúmeros processos biogeoquímicos. Nestes ambientes o cobre pode estar presente em formas biodisponíveis tais como, íon livre ou complexado a ligantes inorgânicos ou orgânicos lábeis. As formas não-biodisponíveis ocorrem quando o cobre se encontra complexado por ligantes orgânicos fortes ou associado ao material particulado (Meylan, 2006). Já o arsênio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação. As principais formas inorgânicas são o arsenato [As(V)] e o arsenito [As(III)] e as principais formas orgânicas são derivados metilados, como o ácido dimetilarsonico (DMA) e o ácido monometilarsonico (MMA). Os compostos inorgânicos de arsênio são cerca de cem vezes mais tóxicos que as formas metiladas, sendo que o As(III) apresenta uma toxicidade cerca de sessenta vezes superior ao arsenato (Quináia & Rollemberg, 2001).

Portanto, as toxicidades do cobre e arsênio são fortemente dependentes de sua especiação. Nesse contexto os objetivos desse trabalho foram avaliar a presença do Cu e As através dos estudos das suas especiações em três

ambientes do CEP com distintos graus de trofia. O estudo permitiu obter informações relacionadas aos efeitos dos fatores biogeoquímicos sobre a especiação destes elementos nas águas do CEP.

PARTE EXPERIMENTAL

Três campanhas de amostragem foram realizadas em diferentes estações do ano e envolveram a coleta de água superficial em uma região eutrófica antrópica próxima ao porto de Paranaguá (Canal Anhaia), uma eutrófica natural em Guaraqueçaba (Enseada do Benito) e outra oligotrófica na Ilha do Mel (Saco do Limoeiro). Na análise da especiação do cobre foram realizadas as determinações de cobre total recuperável (CuTR) na fração *in natura*, e na fração filtrada da amostra foram realizadas as determinações de cobre total dissolvido (CuTD), cobre lábil (CuLábil) e cobre complexado (CuL) empregando voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial e competição de ligantes, utilizando salicilaldoxima como ligante de competição (Campos & van den Berg, 1994). Na determinação de CuTR e CuTD as amostras passaram por um processo de digestão empregando um reator fotoquímico ativado por microondas (Sodré *et al.*, 2004). Na análise da especiação do arsênio foram realizadas as determinações de arsênio total recuperável (AsTR) na fração *in natura* e na filtrada foram realizadas as determinações de arsênio total dissolvido (AsTD), arsênio inorgânico [As(V) e As(III)] e arsênio total orgânico (AsT_{org}). As determinações das formas inorgânicas foram realizadas por voltametria de redissolução catódica de onda quadrada (He *et al.*, 2004) e os teores totais foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, empregando plataforma de tungstênio (Anjos, *et al.* 2006). Parâmetros auxiliares como pH, salinidade, sólidos suspensos totais, clorofila-*a* e matéria orgânica dissolvida (MOD) foram determinados de acordo com a literatura (Strickland & Parsons, 1972 e Grasshoff *et al.*, 1983).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os três ambientes do CEP estudados neste trabalho apresentam particularidades, uma vez que se diferenciam pela influência de águas doces e marinhas e pelo grau de trofia. As particularidades desses ambientes são aspectos importantes na avaliação da dinâmica do cobre e do arsênio nas águas do estuário. Resumidamente, pode-se afirmar que a Ilha do Mel é o ambiente predominantemente influenciado por águas marinhas e que apresenta a menor produção primária, sendo considerado oligotrófico. Guaraqueçaba e Paranaguá são ambientes com influências de água doce e com alta produtividade primária, porém de origem natural e antrópica, respectivamente.

• Especiação do Cobre

De uma maneira geral os teores médios de CuTR foram superiores para Guaraqueçaba ($4,27 \mu\text{g L}^{-1}$), seguidos de Paranaguá ($3,55 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ilha do Mel ($1,62 \mu\text{g L}^{-1}$). Esses teores estão concordantes com dados presentes na literatura para águas estuarinas. Twiss & Moffet (2002) encontraram teores de CuTR na faixa de $0,76$ a $4,07 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambientes estuarinos com pequeno grau de impacto ambiental. De acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/2005) a concentração máxima de cobre dissolvido não deve ultrapassar $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas salobras classe 1, águas de salinidade menor que 30 destinadas à proteção das comunidades aquáticas, à aquicultura, e atividades de pesca. Os teores médios de CuTD para as amostras do CEP variaram entre $0,85$ a $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, as concentrações encontradas nas amostras do CEP foram inferiores àquelas sugeridas pela legislação, indicando tratar-se de ambientes pouco impactados em relação ao metal cobre.

Na Fig. 1 estão mostradas as concentrações relativas médias das diferentes formas de associação do cobre nas

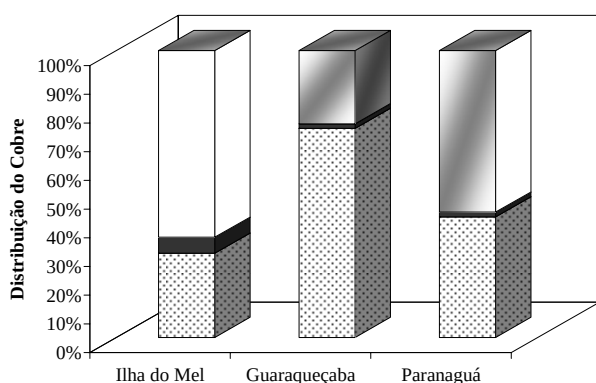


Figura 1. Concentração relativa de Cu para as amostras do CEP.

CuPart CuLábil CuL

águas do CEP, ou seja, as porcentagens médias de cobre associado ao material particulado (CuPart), cobre complexado (CuL) e cobre lábil (CuLábil), que corresponde a fração biodisponível.

A Fig. 1 permite observar a distribuição do Cu entre as frações dissolvida e particulada. Em média cerca de 80% do Cu encontrou-se na fase sólida, para Guaraqueçaba. Para Paranaguá e Ilha do Mel, o cobre encontrou-se predominantemente na fração dissolvida, cerca de 60% e 70%, respectivamente. Para esses dois ambientes, o cobre esteve presente associado a um material coloidal. Com base nestes resultados, acredita-se que o cobre apresenta um menor tempo de residência na coluna de água em Guaraqueçaba, devido ao processo de sedimentação, que pode ocorrer de maneira mais

acentuada para este ambiente. Tal situação pode corresponder a uma diminuição da disponibilidade biológica do Cu nestes ambientes.

Na fração dissolvida, o cobre encontrou-se predominantemente complexado, sendo possível supor que o metal apresenta-se pouco biodisponível nos ambientes estudados. Também foi verificada uma relação inversa entre o Cu lábil (biodisponível) e o grau de trofia. As amostras da Ilha do Mel apresentaram níveis superiores de Cu lábil quando comparadas aos ambientes mais eutrofizados. Este comportamento está relacionado com a menor capacidade de complexação das amostras da região da Ilha do Mel, pois estas amostras apresentaram uma concentração inferior de sítios ligantes ($35,6 \text{ nmol L}^{-1}$) em relação às amostras de regiões mais eutrofizadas ($58,9 - 81,9 \text{ nmol L}^{-1}$).

Além desses aspectos, uma avaliação do comportamento biogeoquímico do cobre no CEP foi realizada através da relação entre os teores de cobre dissolvido e salinidade. Notou-se que existe uma relação linear entre os teores de Cu dissolvido e salinidade, sugerindo que esse elemento tem um comportamento conservativo no processo de mistura entre águas doces e salinas no CEP.

• Especiação do Arsênio

De uma maneira geral, os teores médios de As_{TR} foram superiores para as amostras de Paranaguá ($22,52 \mu\text{g L}^{-1}$), seguidas das amostras de Guaraqueçaba ($14,41 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ilha do Mel ($8,74 \mu\text{g L}^{-1}$). Os teores de As descritos para águas estuarinas situam-se na faixa entre $1,0$ e $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (NRCC, 1978, Smedley & Kinniburgh, 2001 e Sanches-Rodas *et al.*, 2005). De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, as concentrações máximas de As total não devem ultrapassar $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas salobras classe 1. Portanto, as concentrações encontradas nas amostras do CEP foram mais elevadas que as concentrações geralmente encontradas em ambientes estuarinos e àquelas sugeridas pela Resolução CONAMA para a manutenção da qualidade das águas salobras. Na Fig. 2 são mostradas as porcentagens médias de arsênio associado ao material particulado (As_{Part}), arsenito [As(III)], arsenato [As(V)] e arsênio total orgânico (As_{Torg}) nas águas do CEP.

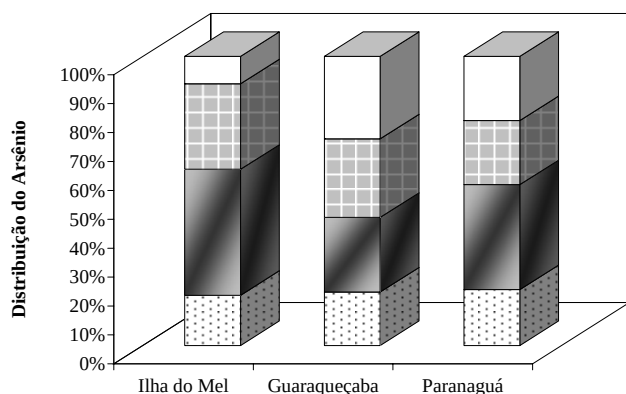


Figura 2. Concentração relativa de As para as amostras do CEP.

As Part
 As(III)
 As(V)
 As_{Torg}

inorgânico, observou-se uma relação entre as concentrações da forma inorgânica e o oxigênio dissolvido (OD). Ou seja, para todos os ambientes, foi encontrada uma correlação negativa entre as concentrações de As(III) e teores de OD ($R^2 = 0,7$ a $0,92$), indicando que há um favorecimento da forma mais reduzida do As quando há uma diminuição dos teores de oxigênio dissolvido.

Este estudo permitiu notar que o As encontra-se majoritariamente na forma orgânica nas amostras coletas no verão, representando até 70% do teor total. Esse comportamento parece estar relacionado à maior atividade biológica que ocorre neste período, pois algumas espécies de fitoplânctons e bactérias absorvem As(V), devido a sua semelhança com o fosfato, e acabam liberando o As na forma orgânica (Howard *et al.*, 1998). Portanto, para as amostras do CEP foi encontrada uma correlação positiva entre o teor de arsênio orgânico e o teor de clorofila-*a* que é um parâmetro indicativo da atividade biológica. Para todos os ambientes, o coeficiente de correlação (R^2) foi superior a $0,96$. Esses resultados ressaltam a importância do fitoplâncton na especiação do As em ambientes estuarinos.

Os dados gerados neste trabalho sugerem um comportamento conservativo para o arsênio, devido à relação linear entre os teores de As dissolvido e a salinidade.

CONCLUSÕES

Através da realização deste trabalho foi possível observar que as especiações do Cu e do As nas águas do CEP foram fortemente influenciadas pelas características biogeoquímicas de cada região. O cobre encontra-se em concentrações baixas nas águas do CEP e em formas pouco biodisponíveis, seja pela associação com o material sólido ou pela complexação por ligantes orgânicos fortes. Além desses aspectos, deve-se salientar que os dados gerados para o cobre não demonstram que as atividades antrópicas representem uma contribuição significativa para com o aumento nas

A Fig. 2 permite observar a distribuição do As entre as frações dissolvida e particulada. Para todos os ambientes, em média, cerca de 20% do As encontrou-se na fase sólida. Assim, o arsênio está presente majoritariamente na fração dissolvida, indicando uma situação de maior tempo de residência na coluna de água em comparação ao cobre.

Também, foi possível verificar uma variação sazonal do comportamento do As. A especiação desse metalóide esteve relacionada às variações nos parâmetros biogeoquímicos que ocorreram nas águas do CEP durante o período de estudo, tais como atividade biológica, disponibilidade de nutrientes, salinidade e oxigênio dissolvido.

Na fração dissolvida a forma inorgânica [As(III)+As(V)] foi majoritária, com valores na faixa de 52% a 73% do total. Com relação aos teores de As

concentrações desse elemento nas águas do complexo estuarino. Com relação ao arsênio, verificou-se que as concentrações desse metalóide são elevadas nas águas do CEP quando comparadas com outros estuários. Esse fato pode estar relacionado a fatores naturais ou até mesmo as atividades antrópicas desenvolvidas na região, i.e., produção de fertilizantes, transporte de petróleo e atividades portuárias. Nesse sentido, mais estudos devem ser realizados para se evidenciar a origem dessas concentrações mais elevadas de As. Além desses aspectos observou-se que o fitoplâncton marinho pode governar a especiação do As nas águas do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anjos V. E., Quináia S. P., Grassi, M. T. 2005. Especiação de arsênio em ambientes marinhos utilizando voltametria e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. In: *Anais do 13^a Encontro Nacional de Química Analítica*.
2. Campos M. L. A. M. & van den Berg C. M. G. 1994. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. *Anal. Chim. Acta*, **284**:481-496.
3. Conama. Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005. 2005. Ministério do meio ambiente, conselho nacional do meio ambiente [https://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf].
4. Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling E. 1983. *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 419p.
5. He Y., Zheng Y., Romnaraine M., Locke D. C. 2004. Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. *Anal. Chim. Acta*, **511**:55-61.
6. Howard A. G., Apte S. C., Comber S. D. W., Morris R. J. 1998. Biogeochemical control of the summer distribution and speciation of arsenic in the Tamar estuary, estuarine. *Coast. Shelf. Sci.*, **27**:427-443.
7. Lana P. C., Marone E., Lopes R. M., Machado E. C. 2001. The subtropical estuarine complex Paranaguá Bay, Brazil. Ecological studies, coastal marine ecosystems of Latin América. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **144**:131-145.
8. Meylan, S. 2006. Metal accumulation in algal biofilms. *Eawag News*, **60e**:19-21.
9. NRCC. 1978. Effects of arsenic in the Canadian Environment. *National Research Council of Canada Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality*.
10. Quináia, S. P., Rollemberg, M. C. E. 2001. Selective reduction of arsenic species by hydride generation – atomic absorption spectrometry. Part 2, Sample, storage and arsenic determination in natural waters. *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**:37-41.
11. Sá F. 2003. Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 92p.
12. Sanches-Rodas D., Gómez-Riza L. G., Giráldel I., Valasco, A., Morales, E. 2005. Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain. *Sci. Total Environ.*, **345**:207-217.
13. Smedley P. L., Kinniburgh D. G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, **17**:517-568.
14. Sodré F. F., Zamora-Peralta P. G., Grassi M. T. 2004. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: Aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. *Quím. Nova*, **27**:695-700.
15. Strickland J. L. H. & Parsons T. R. 1972. A Practical Handbook of Seawater Analysis. *Bull. Fish. Res. Board Can.*, 167p.
16. Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L. G., Muntau H., van Leeuwen H. P., Lobinski, R. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.*, **72**:1453-1470.
17. Twiss M., Errécalde O., Fortin E., Campbell P. G. C., Jumarie E., Denizeau F., Berkelar E., Hale B., van Rees K. 2001. Coupling the use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity. *Chem. Speciation Bioavailability*, **13**:9-24.
18. Twiss M. & Moffet J. W. 2002. Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient in thin-film techniques. *Environ Sci. Technol.*, **36**:1061-1068.
19. Waeles M., Riso R. D., Maguer J F., le Corre P. 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire Estuary and north biscoy continental shelf, France. *Estuarine, Coast. Shelf Sci.*, **59**:49-57.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro (Edital Universal nº. 474713/2003-2) e bolsa de estudo (VEA), à FINEP e UFPR; A Profa. Dra. Eunice C. Machado (CEM/UFPR) pela cessão de dados referentes aos parâmetros aquáticos.

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA ANÁLISE DE Ni POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM HORTALIÇAS

Rodrigo Fernando dos Santos Salazar¹, Marco Aurélio Kondracki de Alcântara², Amanda Christina Vieira da Fonseca³, Hécio José Izário Filho⁴

1- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: salazar@dequi.eel.usp.br

2- Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: maka@debiq.eel.usp.br

3- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: amandavieirafonseca@gmail.com

4- Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Estrada Municipal do Campinho, s/nº, Campus I, Lorena (SP), CEP: 12.602-810, e-mail: helcio@dequi.eel.usp.br

ABSTRACT

Nickel is a metallic element which acquired agronomic and biologic importance recently. This metal is essential for development of vegetable due to its participation in the structure of metal-enzyme (urease), important to nitrogen metabolism. Therefore, the knowledge about essential and toxic elements in food and vegetable as well the chemical form they are found gain significant importance. The objective of this work was the development and evaluation of a sample preparation methodology for Ni determination: dry ashing and wet digestion by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) or Eletrothermal Atomic Absorption (ETAAS) in vegetable real sample. The determination was doing on samples of beetroot, carrot, lettuce, potato and manioc. The results showed that the employed methodology for determination by ETAAS or FAAS could be validated by analite addition and recuperation test, where wet digestion methodology was the most viable for Ni quantification.

Keywords: nickel, vegetable, dry ashing, wet digestion, atomic absorption spectrometry

INTRODUÇÃO

Entre os métodos de determinação de minerais em vegetais, as técnicas espectrométricas estão entre as mais empregadas devido à alta sensibilidade e seletividade. O instrumento acoplado a esta técnica mais utilizado é a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) produzida pela combustão de uma mistura de ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno. Uma alternativa para o uso de FAAS, quando desejável a determinação de um metal com alta sensibilidade, encontra-se no emprego da técnica de aquecimento eletrotérmico AAS (ETAAS), no qual um forno de grafite substitui a chama como fonte de atomização. Geralmente o limite de detecção obtido para ETAAS está na ordem de magnitude três vezes menor que aqueles alcançados com atomização em chama (González & González 2005, Izário Filho 1999).

Tão importante quanto a instrumentação é a etapa de pré-tratamento. Esta etapa é fundamental para a obtenção de resultados confiáveis bem como a otimização da técnica e metodologia a ser empregada, de maneira a reduzir tempo e custo das análises, como também aumentar grau de confiança dos resultados obtidos (Hoenig. 2005, Izário Filho 1999, Turyman. 2005). Segundo Wieteska et. al. (1996) materiais de origem vegetal são constantemente utilizados como bioindicadores do grau de poluição causado por um determinado elemento ao ambiente. O surgimento de novas técnicas e metodologias (Ferreira et al., 2001) cada vez mais eficazes para a análise de elementos em nível traço; com técnicas e procedimentos que sejam simples e rápidas vem ao encontro da necessidade crescente de controle e monitoramento do descarte de compostos inorgânicos que tragam prejuízos ao ambiente, incluindo à saúde humana. Paralelamente a essa maior necessidade de controle ambiental observa-se também o aumento das exigências em termos de legislação e fiscalização para análise de elementos traços. No presente trabalho investigou-se sobre as vantagens e desvantagens das metodologias de calcinação e digestão ácida em amostras vegetais em função do elemento analisado e da matriz.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Aparelhagem

A determinação da concentração dos metais nas amostras de hortaliças, após dissolução, foi realizada utilizando um espectrômetro de absorção atômica *Perkin-Elmer*, modelo AAnalyst800. Foi utilizado o sistema FAAS com fluxo de ar / C₂H₂ para determinar os metais nas amostras de beterraba (*Beta vulgaris* L.), e mandioca (*Manihot utilissima* L.) e ETAAS para as amostras de alface (*Lactuca sativa* L.), batata (*Solanum tuberosum* L.) e cenoura (*Daucus carota* L.). As condições experimentais utilizadas estão descritas na tabela 1:

Tabela 1: Condições experimentais para determinação de Ni em espectrometria de absorção atômica com atomização por chama e forno de grafite para metodologias de calcinação e digestão ácida

Parâmetros					
Comprimento de Onda (nm)	Abertura da Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Temperatura (°C)		ar/acetileno (L min ⁻¹)
			Pirólise	Atomização	
232,0	0,20	25	1600	2500	17,0 / 2,0

Reagentes

ÁCIDOS: HNO₃ (65% m/m), HClO₄ (70 % m/m), HCl (36% m/m) – Carlo Erba Reagenti P.A.-A.C.S., Nuclear P.A.-A.C.S., Vetec P.A.-A.C.S., respectivamente.

ÁGUA: resistividade de 18,2 mΩ cm⁻¹ obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity.

SOLUÇÃO PADRÃO: Padrão de Ni com concentração de 1,000 mg / g (SpecSol), sendo preparado em 1% (v/v) HNO₃.

Preparo das amostras

Lavou-se cada amostra de hortaliça, primeiramente, com água destilada para a retirada de terra e outros detritos pertinentes e, posteriormente, foram escovadas com cerdas de polipropileno e lavadas com água deionizada. As amostras das partes aéreas de alface foram cuidadosamente cortadas junto com os talos de cada folha, com exceção do talo central que foi descartado com as raízes. As amostras das partes subterrâneas de batata, beterraba, cenoura e mandioca foram raladas com ralador de polipropileno em cápsulas de porcelanas. Em seguida as cápsulas contendo as amostras foram levadas à estufa para a obtenção de massa desidratada a 120 ± 5 °C por 24 h. Após a desidratação, armazenaram-se as amostras em béqueres de polipropileno tampados com filme de PVC e armazenados em dessecador. Para cada amostra desidratada analisada fizeram-se os cálculos para se saber quanto desta amostra representava, em peso, a amostra fresca correspondente (eq. 2):

$$M_f = (100 \cdot M_s) / (100 - \%Umid) \quad (1)$$

onde M_f representa a massa de amostra fresca (g), M_s é a massa pesada de amostra seca (g) e %Umid: porcentagem de umidade média da amostra. Com os valores das análises por FAAS e ETAAS para Ni e a M_f calculou-se a massa de metal presente por massa fresca de amostra através da Equação 3:

$$m = (C/M_f) \cdot f \quad (2)$$

onde m representa concentração do metal por massa fresca de amostra (mg Kg⁻¹ ou µg Kg⁻¹), C representa a concentração do metal na solução (mg L⁻¹), M_f é a massa de amostra fresca (g) e f é fator de conversão de unidade.

Dissolução do analito

As determinações de Ni foram feitas utilizando adaptações dos procedimentos desenvolvidos por Wieteska et al. (1996) para a preparação de amostras vegetais via digestão ácida e calcinação, para posterior determinação por FAAS ou ETAAS. Os testes de adição e recuperação de analito foram feitos adicionando-se 30 mg L⁻¹ de padrão de Ni sobre 0,5 g das amostras desidratadas.

CALCINAÇÃO: Primeiramente, realizou-se a calcinação das amostras desidratadas, pesando-se aproximadamente 0,5 g de cada hortaliça em cadinhos de porcelana e, em seguida, tampava-os. Transferiram-se os cadinhos para uma mufla e realizou-se a rampa de aquecimento de 100 a 500 °C, com intervalos de temperatura de 100 °C, onde permanecia por 20 min. Por fim, ao atingir a temperatura de 500 °C, permanecia por 2 h. Os resíduos da calcinação foram digeridos com 2,0 mL de H₂O deionizada, 0,5 mL de HCl e 1,0 mL de HNO₃, ambos concentrados. Os cadinhos foram tampados com vidro de relógio, e submetidos a aquecimento em uma chapa de aquecimento por 30 min em banho de areia, deste modo, garantindo um

melhor controle no aquecimento e refluxo, evitando perda por arraste e evaporação por completo, evitando uma possível formação de óxidos metálicos dos elementos de interesse e garantindo uma digestão completa. Após digestão e resfriamento, rinsou-se adequadamente com água deionizada todo o sistema de digestão, transferiu-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H₂O deionizada.

DIGESTÃO ÁCIDA: pesou-se 0,5 g de cada amostra em béqueres de vidro de 50 mL. Em seguida, pipetou-se em cada béquer 5,0 mL de uma mistura ácida composta por HNO₃ e HClO₄ (4:1 v/v) e 2,0 mL de H₂O deionizada. Em seguida, cada béquer foi tampado com vidro de relógio e transferido para banho de areia de maneira que a digestão fosse branda, inerente quando se trabalha com este tipo de mistura ácida. O tempo de digestão variou de 1 a 2 h, com a solução do sistema em contínuo refluxo, até o produto da digestão se tornasse o mais límpido possível (Wieteska *et al.*, 1996). Após digestão e resfriamento, transferiram-se quantitativamente as soluções dos cadinhos para balões de 50,0 mL e completou-os com H₂O deionizada.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Otimização das metodologias analíticas

Através de curvas de pirólise e atomização, específica para cada elemento e tipo de matriz (Figs. 1 e 2), foi possível otimizar as temperaturas relativas a estas etapas, garantindo um sinal de atomização simétrico e representativo à massa do analito bem como a melhor programação para análise via ETAAS:

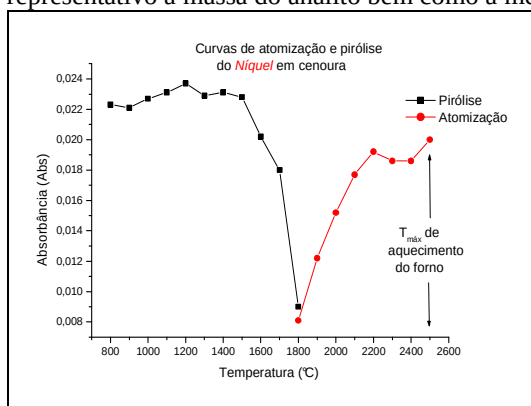


Figura 1: Curva de atomização e pirólise com adição de 50 pg Ni em cenoura (Digestão Ácida).

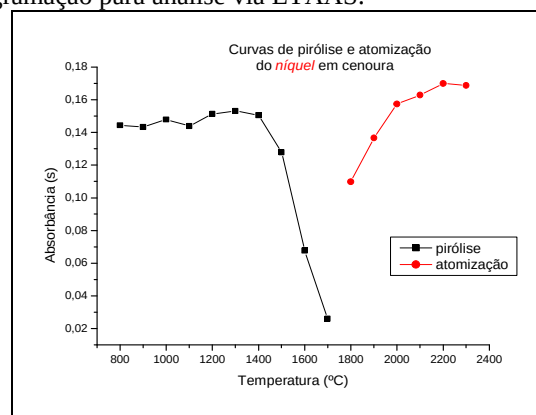


Figura 2: Curva de atomização e pirólise com adição de 400 pg Ni em cenoura (Calcinação).

A partir das análises de gráficos como os apresentados acima pode-se otimizar os parâmetros de aquecimento eletrotérmico, determinando-se a melhor temperatura de pirólise e atomização em função do tipo de amostra e da metodologia empregada. Os resultados são mostrados a seguir (Tab. 3):

Tabela 2: Otimização das temperaturas de atomização e pirólise para a determinação de Ni.

Vegetais	Calcinação		Digestão Ácida	
	Piról.(°C)	Atom.(°C)	Piról.(°C)	Atom.(°C)
Alface	1330	2300	1500	2100
Batata	1500	2400	1600	2500
Cenoura	1300	2200	1200	2500

Os valores de massa característica, que expressam a sensibilidade de uma determinação analítica, cujo valor é dado pela equação abaixo (Izário Filho 1999):

$$m_0 = [quantidade\ injetada\ (\mu L) \cdot concentração\ do\ analito\ (\mu g\ L^{-1}) \cdot 0,0044] / [sinal\ medido\ (Área) \cdot (analito - branco)] \quad (3)$$

Outro parâmetro, que também expressa a sensibilidade de uma determinação analítica, é o valor do limite de detecção instrumental (LDI) dos elementos nos diversos sistemas eletrotérmicos. O LDI é definido pelo ruído da linha de base e a sensibilidade da medida, segundo a equação abaixo (Izário Filho 1999):

$$LDI = (3 \cdot \sigma_{br} \cdot m_0) / 0,0044 \quad (4)$$

Onde σ_{br} é o desvio padrão do sinal do branco.

Com relação à calcinação os valores de massa característica oscilaram entre 19,4 pg s⁻¹ em amostras de cenoura e 134,7 pg s⁻¹ em batata; e para a metodologia de digestão ácida variou entre 37,3 pg s⁻¹ em batata e 100,3 pg s⁻¹ em cenoura. Independente da metodologia empregada verificou-se que o limite instrumental variou entre 1,7 pg e 8,1 pg.

Para as amostras analisadas via FAAS verificou-se que o limite de detecção experimental variou entre 0,117 mg L⁻¹ em mandioca, empregando-se a digestão ácida, e 0,152 mg L⁻¹ em beterraba ao empregar a metodologia de calcinação. O limite de detecção da técnica foi de 0,140 mg L⁻¹.

Validação de metodologias

Após a otimização dos parâmetros fez-se o teste de adição e recuperação de Ni em cada tipo de amostra investigada, verificando-se também a influência da metodologia empregada sobre as porcentagens de recuperação do analito conforme apresentado na tabela 4:

Tabela 3: Porcentagem de recuperação de Ni dos testes de adição e recuperação de analito

	Calcinação	Digestão Ác.
Alface	110,0 %	103,4 %
Batata	106,1 %	105,1 %
Beterraba	88,3 %	88,5 %
Cenoura	105,2 %	119,9 %
Mandioca	64,8 %	87,8 %

Ao avaliar os resultados verifica-se a alta recuperação das duas metodologias para análise de Ni em ETAAS e FAAS, exceto em amostras de mandioca quando se empregou calcinação. Com exceção das amostras de mandioca via calcinação, os valores podem ser considerados satisfatórios analiticamente para as duas metodologias, o que viabiliza a aplicação da metodologia nas determinações analíticas do Ni nas amostras de interesse.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As metodologias empregadas para determinações por FAAS e ETAAS puderam ser viabilizadas por teste de adição e recuperação, onde a metodologia de digestão ácida mostrou-se como a mais viável para quantificação de Ni. As condições otimizadas de atomização e pirólise para a metodologia de calcinação são mais brandas que aquelas adotadas para metodologia de digestão ácida, o que leva a um menor desgaste do tubo de grafite e, aparentemente, uma melhor decomposição da matriz.

Acknowledgment

Pelo suporte financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo). Processo nº 05/57382-6

Referências

- Izário Filho H. 1999. *Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo em tântalo com alta pureza usando espectrometria por absorção atômica em forno de grafite*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 171p.
- Ferreira, S. L. C., Santos, W. N. L., Lemos, V. A. 2001. On-line preconcentration system for nickel determination in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **445**: 145-151.
- M. Gonzáles, V. Gonzáles. 2005. Food and nutritional analysis/ Water and Minerals. In: P. Worsfold, A. Townshend & C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science second edition*, 3, Elsevier Academic Press, pp.: 241-250.
- M. Hoenig. 2005. Sample dissolution for elemental analysis/ Dry ashing. In: P. Worsfold, A. Townshend & C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science second edition*, 8, Elsevier Academic Press, pp.: 131-136.
- M. R. Peterson, R. K. M. Tayanty. 1998. Carcinogens, monitoring of indoor air. In: R. A. Meyers (ed). *Environmental Analysis and Remediation*, 2, John Wiley & Sons, Inc, pp.: 929-939.
- R. M. Turyman. 2005. Sample dissolution for elemental analysis/ Wet digestion. In: P. Worsfold, A. Townshend & C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science second edition*, 8, Elsevier Academic Press, pp.: 146-152.
- Wieteska, E., Zióek, A., Drzewińska, A. 1996. Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **330**: 251-257.

Título: Compostos nitrogenados reativos na atmosfera de uma região produtora de biocombustível.

Autores: Cristine de M. D. Machado¹, Andrew G. Allen², Arnaldo A. Cardoso¹.

Endereço: ¹ Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP). CP:355, CEP:14800-900, São Paulo, Brasil.

² School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK.

Abstract

The atmosphere of central region of São Paulo State is affected by seasonal biofuel production, not only during sugar cane burning that occurs before the harvest, but also through soil fertilization. This pollutant source has not yet been adequately studied and could potentially degrade the quality of the atmosphere. Nitrogen oxides (NO and NO₂) play a critical role in tropospheric chemistry. It influences both ozone and hydroxyl radical (OH) concentrations, and its oxidation results in nitric acid (HNO₃) formation. HNO₃ is subsequently deposited by wet and dry deposition or may react with gaseous ammonia (NH₃) to form a fine aerosol ammonium nitrate (NH₄NO₃). This enables the nitrogen to become deposited at great distances from its source. The work reported here forms part of a research program to quantify the agricultural burning impacts on the lower troposphere, as well as on the deposition of key nutrient and acidifying species to natural and agricultural systems. The concentrations of nitrogen species (NO, NO₂ and NH₃) were measured in the atmosphere, during the wet (November-March) and dry (April-October) seasons, which were related with main sources and meteorological conditions. This will also contribute to our understanding of the importance of both local and long range nitrogen transportation.

Key words: atmospheric reactive nitrogen, biofuel, nitrogen cycle.

INTRODUÇÃO

A busca de fontes alternativas de energia tem sido intensificada com a iminente escassez de combustível fóssil. Neste momento a produção de biocombustível está sendo colocada como uma alternativa viável frente à expectativa de uma grande mudança climática global. Esta viabilidade é centrada no fato de que o uso de biocombustível não interfere no ciclo biogeoquímico do carbono e, por isso, não contribui para o efeito estufa. Neste caso, o balanço de carbono é nulo para o ambiente, pois o CO₂ emitido durante a queima do biocombustível é posteriormente consumido pela planta, usada como matéria-prima do biocombustível, durante o processo de fotossíntese. Porém, outro aspecto relacionado à produção, transporte e utilização de biocombustível deve ser cuidadosamente analisado para considerá-lo benéfico ao ambiente e à população. Trata-se dos compostos nitrogenados reativos (Nr), compostos que contém N ligado a C, H ou O (Galloway 1998), que têm atividade química e biológica e capacidade de alterar o ciclo do nitrogênio. Desde o final do século XX, estudos mostram que o ciclo biogeoquímico do nitrogênio tem sido amplamente influenciado por atividades humanas, dentre elas a emissão antrópica de Nr para a atmosfera (Galloway & Cowling 2002).

A atmosfera é um importante meio de transporte, transformações e dispersão de compostos nitrogenados. Os óxidos NO e NO₂ (NO_x) e NH₃ são considerados os principais compostos nitrogenados reativos atmosféricos (Galloway 1998), influenciando na fotoquímica e formação de material particulado secundário (Atkinson 2000). Esses compostos também são intermediários na mobilização de nutrientes, causando alteração dos ecossistemas naturais, como perda de diversidade, eutrofização e mudança no pH de águas superficiais (Mayer *et al* 2000).

Globalmente, grande parte da emissão de nitrogênio para a atmosfera na forma de óxidos, especialmente NO, ocorre por processos de combustão e emissão dos solos (Lee *et al* 1996). Em regiões tropicais, a queima de biomassa pode ser a principal fonte de NO_x durante alguns períodos do ano (Lee *et al* 1996), contribuindo com 5,8 Tg N ano⁻¹ (14 % do total) (Jaeglé *et al* 2005). Desse total, 3,5 Tg N-NO_x são emitidos durante queimadas na Amazônia legal (Potter *et al* 2002). É difícil calcular precisamente a contribuição de atividades agrícolas para a emissão de NO_x, entretanto essa prática deve ser responsável por cerca de 40 % do total de emissões biogênicas dos solos (Yienger & Levy 1995).

A NH₃ é emitida para a atmosfera principalmente devido ao manejo e uso de fertilizantes no solo e à decomposição de resíduos de animais (Aneja *et al* 2001), bem como durante queima de biomassa e combustíveis fósseis (Krupa 2003). A taxa de emissão de NH₃ gasosa dos solos depende da composição e das condições de temperatura e umidade do solo. No caso de queima de biomassa, a NH₃ é emitida na fase sem chama (reductora) na proporção de 4-15% do conteúdo de nitrogênio na planta, contribuindo com 5-25% do total da emissão global de NH₃ (Lobert & Warnatz 1993).

No Brasil, as emissões de NO_x para a atmosfera tem sido associadas à emissão veicular em áreas urbanas. A frota nacional de veículos (a álcool, gasolina e diesel) emitiu cerca de 1,8 Tg NO_x no período entre 1990 e 1994. Na região metropolitana de São Paulo os veículos são responsáveis por 96 % do total de emissões de NO_x para a atmosfera. Entretanto, é importante salientar que, com relação ao álcool combustível, processos de poluição ocorrem desde o plantio e colheita da matéria-prima, passando pelas etapas de processamento do material até a queima do produto pelos motores dos veículos. Apesar disso, existe pouca informação sobre a emissão de NO_x e NH₃ em áreas de produção desse biocombustível e os efeitos no ambiente. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho é avaliar os níveis de NO_x e NH₃ na atmosfera da região central do Estado de São Paulo e a influência da produção de cana-de-açúcar nas concentrações e variabilidade desses gases.

PARTE EXPERIMENTAL

Características do local

O local de estudo foi o Instituto de Química da UNESP no município de Araraquara, na parte central do Estado de São Paulo (latitude 21° 47' 37''S, longitude 48°10'52''W e 646 m acima do nível do mar), onde há uma grande ocupação de área por cana-de-açúcar. A região de Araraquara é caracterizada por clima subtropical com temperatura média diurna anual entre 20 e 30 °C, onde a média de precipitação acumulada na estação chuvosa (novembro a março) é de 1000 mm e entre junho e setembro (meses mais secos) é de 100 mm ou menos (INPE 2006). A estação seca (abril a outubro) compreende a época da safra da cana-de-açúcar, quando ocorre a queima da palha para facilitar o corte manual, que ainda é utilizado em 75% das plantações. Essas queimas freqüentes e sazonais são responsáveis pela emissão de gases e material particulado para a atmosfera (Rocha *et al* 2003, Allen *et al* 2004, Oppenheimer *et al* 2004).

Amostragens e análise

As amostragens de NO_x e NH₃ foram feitas utilizando amostradores ativos, colocados próximo à superfície de um gramado a 1 m de altura do solo. A freqüência das amostragens foi de 2 a 4 vezes por semana durante o período de junho de 2004 a maio de 2005, totalizando 8 amostragens diárias para NO_x e 4 amostragens diárias para NH₃.

O sistema de amostragem de NO_x era composto de 2 cartuchos de sílica C-18 impregnados com uma solução de 11 % de trietanolamina, 3,6 % de etilenoglicol e 25% de acetona (Ugucione *et al* 2002) e um conversor oxidante de CrO₃ (Lodge 1989). O primeiro cartucho de C-18 coletou NO₂ diretamente do ar atmosférico e, em seguida, o ar passou pelo conversor para oxidar NO presente na amostra a NO₂, o qual foi coletado em seqüência pelo segundo cartucho de sílica C-18. Após a amostragem, os compostos fixados foram solubilizados e determinados por espectrofotometria usando a reação de Griess-Saltzman (Saltzman 1954). O primeiro cartucho representa a concentração de NO₂ e o segundo representa a concentração de NO. A NH₃ gasosa foi coletada usando filtração seqüencial, onde no primeiro estágio as partículas foram removidas por um filtro de Teflon de 47 mm (1µm de poro) e no segundo estágio a NH₃ gasosa foi coletada em filtros de celulose Whatman 41, impregnados com uma solução de 5 % de ácido oxálico. Água desionizada foi usada para extração dos filtros e espectrofotometria para analisar os extratos, usando a reação de Berthelot (Searle 1984).

Os parâmetros meteorológicos de radiação solar, velocidade e direção do vento foram obtidos com uma estação micro-meteorológica instalada a 25 m do solo no local das amostragens. A temperatura e a umidade relativa do ar foram medidas manualmente com sensor Extech Instruments. A freqüência de queimadas foi estimada a partir do número de focos de queimada detectados por satélite, fornecidos pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados das análises de NO_x e NH₃ foram avaliados sazonalmente de acordo com duas estações do ano, denominadas como seca (abril a outubro) e chuvosa (novembro a março), as quais foram definidas de acordo com as particularidades meteorológicas históricas. A variabilidade dos gases também foi avaliada ao longo do dia, possibilitando melhor entendimento do comportamento diário dessas espécies e da relação entre elas na troposfera.

A concentração média de NO_x na estação chuvosa, foi de 2,6 ± 1,8 ppbv (NO) e 12,4 ± 3,2 ppbv (NO₂), enquanto que na estação seca (o período da safra) as concentrações foram de 26,4 ± 12,4 e 4,8 ± 5,4 ppbv, respectivamente. Esses dados associados à relação direta entre a variação da concentração de NO_x e o número de focos de queimada, indicam que a queima da palha da cana-de-açúcar é uma fonte de emissão significativa de NO_x (Fig. 1). Processos de combustão emitem principalmente NO, o qual é oxidado rapidamente na atmosfera a NO₂, que tem um tempo de vida mais longo.

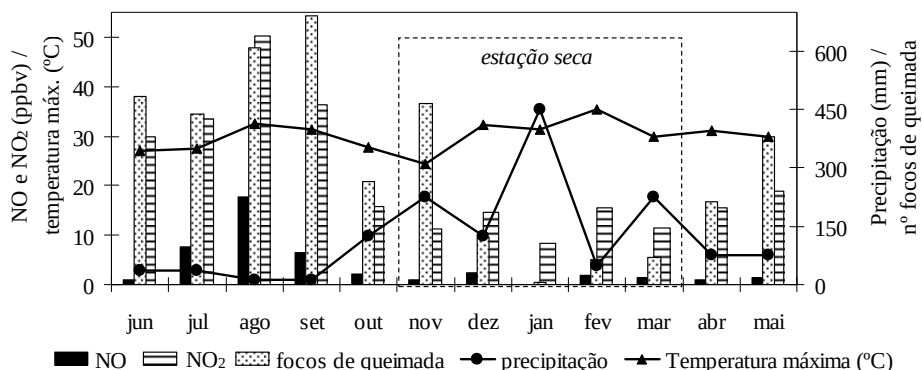


Figura 1 - Valores médios mensais de concentração de NO e NO₂ (ppbv), precipitação total (mm), temperatura máxima (°C) em Araraquara e número de focos de queimada no Estado de São Paulo entre junho de 2004 a maio de 2005.

Dos parâmetros meteorológicos avaliados neste trabalho a quantidade de chuvas e a umidade relativa do ar, que estão relacionadas entre si, apresentaram maior influência nas concentrações de NO_x, pois nos períodos de maior ocorrência de chuvas a concentração de NO_x na atmosfera diminuiu (Fig.1). Por outro lado, as condições de vento mostraram pouca influência na concentração de NO_x. Os níveis mais elevados de NO_x foram observados principalmente no auge da safra da cana-de-açúcar, entre julho e setembro (Fig.1), quando diminuem as condições de dispersão e

transporte de poluentes na atmosfera. Neste período, as concentrações máximas de NO_x foram observadas durante a noite e, em alguns casos, foram até 100 vezes maiores do que na estação chuvosa (entressafra). Este fato reforça a hipótese da influência significativa da queima de biomassa nos níveis de NO_x , uma vez que as queimadas nos canaviais ocorrem durante a noite e não há outra fonte potencial de NO_x neste período. As principais consequências dos elevados níveis de NO_x na atmosfera foram: o aumento da produção de O_3 troposférico, que em elevadas concentrações é fitotóxico e causa danos à saúde, e o aumento da acidez atmosférica devido à formação de HNO_3 , que contribuiu para a formação da chuva ácida. O O_3 e o HNO_3 são exemplos de produtos de reações secundárias atmosféricas, intensificadas pelo aumento da concentração de seus precursores na atmosfera, baixa umidade relativa do ar e pouca cobertura de nuvens (Atkinson 2000) características da estação seca, que contribuem para aumentar a reatividade atmosférica.

A NH_3 gasosa apresentou concentrações semelhantes nas estações seca e chuvosa de $2,4 \pm 0,7$ e $2,5 \pm 1,0$ ppbv, respectivamente. As maiores concentrações de NH_3 foram observadas em agosto (estação seca) e fevereiro (estação chuvosa), para os quais foram atribuídas diferentes fontes de emissão. A Fig. 2 mostra que a variabilidade dos níveis de NH_3 acompanhou a frequência de queimadas durante a estação seca, indicando ser esta a principal fonte emissora de NH_3 para a atmosfera.

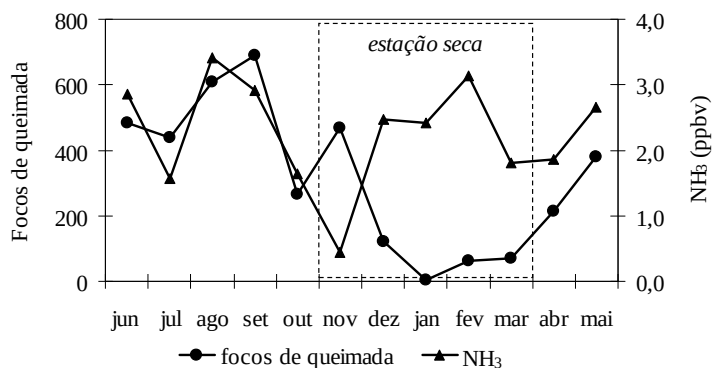


Figura 2 - Valores médios mensais de concentração de NH_3 (ppbv) e número de focos de queimada entre junho de 2004 a maio de 2005 na atmosfera de Araraquara.

Na estação chuvosa, a principal fonte antrópica de NH_3 atmosférica é muito provavelmente a aplicação de fertilizantes nitrogenados no solo, que ocorre principalmente nos meses entre janeiro e março. Atualmente, são utilizados cerca de 90 kg N ha^{-1} na mistura do fertilizante para o plantio e, durante os cinco anos subsequentes (quando ocorre apenas a rebrota da planta), esse valor aumenta para 100 kg N ha^{-1} . Considerando a área plantada com cana-de-açúcar no Estado de São Paulo ($3 \times 10^6 \text{ ha}$) (IBGE 2006), cerca de $3 \times 10^5 \text{ ton N}$ são incorporadas no solo todos os anos. Desse total, parte é transformada em NH_3 pelos microorganismos e parte é lixiviada pela água da chuva.

Os processos microbiológicos sobre os compostos nitrogenados presentes no solo e, conseqüentemente a emissão de NH_3 são favorecidos na estação chuvosa pelo aumento da umidade e da temperatura do solo (Krupa 2003). Por outro lado, a NH_3 é muito solúvel em água e pode ser facilmente removida da fase gasosa da atmosfera pela chuva ou mesmo por gotículas formadoras de nuvens. A combinação desses fatores explica a elevada concentração de NH_3 em fevereiro.

A estimativa do fluxo de emissão de NO , NO_2 e NH_3 pela queima de cana-de-açúcar foi calculada a partir dos resultados das amostragens durante queimadas controladas em um lote de 10 ha , o qual produz aproximadamente $50 \text{ kg de N como NO}_2$, equivalendo a $0,5 \text{ g N m}^{-2}$ (Oppenheimer *et al* 2004). A concentração média de NO_2 obtida nesses experimentos foi de 1 ppmv , de NO 600 ppbv e de NH_3 100 ppbv . Considerando a área total de cana-de-açúcar queimada no Estado de São Paulo ($2,2 \times 10^6 \text{ ha}$), a taxa de emissão de nitrogênio foi estimada como 11 Gg N ano^{-1} para NO_2 , 7 Gg N ano^{-1} para NO e 1 Gg N ano^{-1} para NH_3 .

Além de NO_x e NH_3 outras espécies nitrogenadas atmosféricas são influenciadas pelo plantio intensivo de cana-de-açúcar, causando impacto no ciclo biogeoquímico do nitrogênio devido à maior mobilização de Nr . Uma vez presente na atmosfera, durante o transporte atmosférico a NH_3 reage com espécies ácidas formando sais de amônio (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl e sais orgânicos). É importante mencionar que a queima da cana-de-açúcar contribui para o aumento da quantidade de partículas finas ($<2,5 \mu\text{m}$) de caráter ácido (Allen *et al* 2004), as quais constituem um importante meio de remoção da NH_3 da atmosfera durante a época da safra. O tempo de vida dessas partículas que contém NH_4^+ (1-15 dias) é maior do que o da NH_3 gasosa (Aneja *et al* 2001), portanto as espécies que formam essas partículas são em grande parte emitidas localmente e podem ser depositadas a longas distâncias da fonte. Isso implica na perda de Nr oriundo da região e no transporte de nitrogênio biodisponível para outras regiões. As espécies nitrogenadas atmosféricas (gases e partículas) podem também ser incorporadas na água da chuva e retornar à superfície principalmente na forma de NO_3^- e NH_4^+ . A análise da água da chuva do mesmo período deste estudo mostra aumento de concentração desses íons nas amostras coletadas durante a estação seca. A deposição de NO_3^- e NH_4^+ enquanto nutrientes pode enriquecer o solo, estimulando o crescimento das plantas ou ser prejudicial para plantas mais sensíveis à exposição de nitrogênio. Por outro lado, pode ocorrer nitrificação formando HNO_3 no solo, que normalmente altera o balanço nutricional de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , seguida de estresse e competitividade entre as plantas (Krupa 2003). Em ambientes aquáticos, o excesso de nitrogênio pode provocar eutrofização e alteração do pH de águas superficiais (Galloway 1998).

CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que a produção de álcool combustível a partir da cana-de-açúcar aumenta a quantidade de N_r no ambiente. Os óxidos de nitrogênio e a amônia são emitidos para a atmosfera tanto na etapa de plantio (uso de fertilizante nitrogenado) e colheita da cana-de-açúcar (queima da palha), quanto na queima do combustível pelos motores dos veículos. Os prejuízos ambientais desses processos podem afetar o local de produção do biocombustível ou atingir regiões distantes que recebem esses compostos de nitrogênio transportados pela atmosfera e pelas águas.

Embora haja uma previsão para redução e eliminação das queimadas nos canaviais segundo a Lei Estadual 11.241/02, regulamentada pelo Decreto nº 47.700 de 11 de março de 2003, muito provavelmente a adição de N_r no ambiente continuará sendo um problema ambiental, pois a palha continuará sendo queimada para geração de energia nas usinas de cana-de-açúcar. Além disso, o Brasil é atualmente o maior produtor mundial de álcool combustível e existe claramente uma tendência de expansão dessa produção, que conseqüentemente requer maior fertilização do solo. Deste modo, considera-se importante salientar que a poluição com nitrogênio deve exigir em breve medidas drásticas em escala local para controlar a circulação de N_r para preservar o ambiente e garantir o bem estar da população.

BIBLIOGRAFIA

- Allen A.G., Cardoso A.A., Rocha G.O. 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.*, **38**:5020-5038.
- Aneja V.P., Roelle P.A., Murray G.C., Southerland J., Erisman J.W., Fowler D., Asman W.A.H., Patni N. 2001. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Atmos. Environ.*, **35**:1903-1911.
- Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.*, **34**:2063-2101.
- Galloway J. N., Cowling E. B. 2002. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, **31**:64-71.
- Galloway J.N. 1998. The global nitrogen cycle: changes and consequences. *Environ. Pollution*, **102**:15-24.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA 2006. Database. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acessado em 20 out 2006.
- INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS 2006. Produtos de clima. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/clima/>. Acessado em 10 nov 2006.
- Jaeglé, L.; Steinberger, L.; Martinbc, R. V.; Chance, K. 2005. Global partitioning of NO_x sources using satellite observations: Relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soil emissions. *Faraday Discuss*, **130**: 407-423.
- Krupa S. V. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environ. Pollution*, **124**:179-221.
- Lee D.S., Kohler I., Grobler E., Rohrer F., Sausen R., Gallardo-Klenner L., Olivier J.G.J., Dentener F.J., Bouwman A.F. 1996. Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties. *Atmos. Environ.* **31**:1735-1749.
- Lobert J. M. & Warnatz J. 1993. Emissions from the combustion process in vegetation. In: Crutzen, P. J. & Goldammer, J. G. (eds.). *Fire in the environment: the ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires*. John Wiley & Sons, pp.: 32.
- Lodge Jr. J.P. 1989. *Methods of air sampling and analysis*. Lewis Publishers, Michigan. pp.: 385.
- Mayer R., Liess S., Lopes M.I.M.S., Kreutzer K. 2000. Atmospheric pollution in a tropical rain forest: Effects of deposition upon biosphere and hydrosphere. II. Fluxes of chemicals and element budgets. *Water, Air, Soil Poll.* **121**:79-92.
- Oppenheimer C., Tsanev V. I., Allen A. G., Mcgonigle A. J. S., Cardoso A. A., Wiatr A., Paterlini W., Dias C. M. 2004. NO₂ emissions from agricultural burning in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. & Techn.*, **38**:4557-4561.
- Potter, C., Brooks-Genovese, V., Klooster, S., Torregrossa, A. 2002. Biomass burning emissions of reactive gases estimated from satellite data analysis and ecosystem modeling for the Brazilian Amazon region. *J. Geophys. Res.*, **107**:8056-8065.
- Rocha G. O., Franco A., Allen A. A., Cardoso A. A. 2003. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. *J. Geophys. Res.*, **108**:4207-4217.
- Saltzman B.E. 1954. Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in Atmosphere. *Anal. Chem.*, **26**:1949–1955.
- Searle P.L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. *Analyst*. **109**:549-568.
- Ugucione C., Gomes Neto J.A., Cardoso A.A. 2002. Método Colorimétrico para Determinação de Dióxido de Nitrogênio Atmosférico com Preconcentração em Coluna de C-18 (Colorimetric determination of atmospheric nitrogen dioxide using preconcentration on c-18 cartridge). *Quím. Nova*. **25**:353-357.
- Yienger J.J. & Levy II H. 1995. Empirical model of global soil biogenic NO_x emissions. *J. Geophys. Res.*, **100**:11447–11464.

Estudo de caracterização de aerossóis e ozônio na cidade de Sorocaba – S.P.

Amanda Fiori Aguilar; Stefan Camargo; Maria Lúcia P. Antunes

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus Experimental de Sorocaba – Av três de Março, 511 – Sorocaba – S.P.;

malu@sorocaba.unesp.br

Abstract

Problems originated by air pollution are a very important subject nowadays. Countryside areas from São Paulo State already show increased rates due to their fast development. The focus on this paper was to accomplish a study of the ozone and inhalable particulate matter in the atmosphere of Sorocaba city, characterize its mass concentration and black carbon. Inhalable particulate matter concentrations not exceeded the national quality standart limit. High levels of ozone concentrations were measured during 2006. Eleven days in year the ozone concentration exceed the quality standart limit. The maximum ozone concentration occurs between September and December.

Key words: air polluiton, particulate matter and ozone

1. INTRODUÇÃO

Normalmente a poluição do ar é um fenômeno associado aos grandes centros urbanos e regiões industrializadas, onde as concentrações dos poluentes alcançam valores de várias ordens de magnitude maior que a concentração ambiental natural. Analisando a questão de maneira mais ampla percebe-se que a poluição do ar é um problema de ordem global, uma vez que os poluentes se dispersam por toda a atmosfera.

Os poluentes são encontrados no ar sob a forma de gases ou material particulado (aerossóis: partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera) e são injetados na atmosfera tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas. (Seinfeld, 1998).

Os aerossóis possuem tamanhos que variam de nanômetros a dezenas de micrômetros de diâmetro e se dividem em duas modas definidas por intervalos de tamanho (moda fina: diâmetro das partículas $< 2,5\mu\text{m}$ e moda grossa: $2,5\mu\text{m} < \text{diâmetro das partículas} < 10\mu\text{m}$) (O Particulado inalável corresponde ao conjunto que engloba as partículas da moda fina e grossa). O particulado possui, em geral, tempo de permanência de dias a semanas na atmosfera. Pode ser, entretanto, transportado a longas distâncias por correntes de ar favoráveis, interferindo na química e física da atmosfera não somente em escala local, mas também em escala regional e até global. Os aerossóis, que contribuem para a poluição atmosférica de um ambiente influenciam diretamente nas taxas de morbidade e mortalidade da população. Também podem reduzir a visibilidade, sendo motivo de fechamento de aeroportos devido à ocorrência de nevoeiros e são responsáveis pela acidificação das chuvas, do solo e degradação de monumentos.

Entre os gases, um dos poluentes mais críticos é o ozônio, embora este poluente seja benéfico na estratosfera, onde forma uma camada protetora contra efeitos danosos da radiação ultravioleta, tem efeitos tóxicos nas camadas mais baixas da atmosfera (troposfera). O ozônio não é um poluente emitido diretamente pelas fontes, mas formado na atmosfera através da reação entre os compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x) em presença da luz solar. Em geral os óxidos de nitrogênio são lançados na atmosfera através de processos de combustão (veicular e industrial).

O ozônio produz irritação passageira do sistema respiratório, produzindo tosse, irritação da garganta e do nariz, respiração ofegante e dor no peito durante a respiração profunda. Em nível molecular, o ozônio ataca principalmente os tecidos dos pulmões. É também um agente fitotóxico.

No estado de São Paulo a poluição do ar é uma questão muito preocupante, principalmente na região metropolitana e em Cubatão, onde ocorre excesso de emissão de poluentes industriais e do setor de transporte. Dados atuais da CETESB mostram que também outras regiões do interior do estado de São Paulo, que com o seu rápido desenvolvimento, começam a apresentar valores acima do padrão de qualidade do ar. Uma dessas cidades é Sorocaba, enfoque deste trabalho.

Diante desse quadro, o principal objetivo deste trabalho é realizar um estudo da poluição atmosférica de Sorocaba, caracterizando amostras de aerossóis coletados na cidade quanto à concentração de massa e presença de black carbon e analisar dados de concentração de ozônio e óxidos de nitrogênio monitorado pela CETESB na atmosfera da cidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Metodologia de Amostragem - O município de Sorocaba localiza-se a 90 quilômetros a oeste da capital do estado de São Paulo ($23^{\circ}30'S$ e $47^{\circ}27'W$). Possui uma população de mais de 500 mil habitantes e conta atualmente com cerca de 1500 indústrias de médio e grande porte. Sorocaba se caracteriza por apresentar centros industriais muito próximos de áreas residências. Com o intuito de caracterizar o material particulado de uma dessas regiões, foi realizada uma campanha de amostragem para a coleta de aerossóis.

A metodologia de amostragem se caracterizou pela coleta de material particulado inalável (diâmetro das partículas $< 10\mu\text{m}$), obtida com amostradores de particulado fino e grosso (AFG). A partir dos filtros amostrados foi possível determinar algumas propriedades importantes do particulado inalável, como a concentração do particulado e a concentração de black carbon.

A gravimetria foi a metodologia utilizada para se determinar a massa do material particulado coletado nos filtros de AFG. A análise de refletância, realizada por um refletômetro: Smoke Stain Refletometer - Diffusion System, modelo M43D, foi utilizada para determinar a concentração de black carbon presente nos filtros.

Foram analisados dados de ozônio obtidos de monitoramento da CETESB (CETESB,2006) realizado na estação de monitoramento de Sorocaba. Esses dados são obtidos através do método de medição da quimiluminescência (Baird,2002). Trata-se do uso de um dispositivo que correlaciona a intensidade luminosa gerada por uma reação e a concentração de um determinado reagente. O processo responsável pela liberação de luz é a reação do NO em fase gasosa com o ozônio. Tal reação gera oxigênio e NO_2^* , que passa de forma rápida ao estado NO_2 emitindo luz nas faixas vermelha e infravermelha. A reação ocorre em um câmara, onde é introduzido o ozônio em excesso e ar atmosférico em condições controladas. A luz produzida é então detectada pelo tubo fotomultiplicador (TFM) cujo sinal é transmitido no computador. Posteriormente, através de um programa, é feita a correlação entre a intensidade luminosa com a concentração de NO. Já na determinação do NO_2 incorpora-se uma etapa que o reduz em NO por meio de um catalisador metálico, o qual é quantificado por método similar.

3. RESULTADOS

Através da campanha de amostragem e sua análise, foi possível obter uma série temporal (maio a novembro) do material particulado inalável de uma região industrial de Sorocaba, apresentada na figura 1. Observa-se nesse gráfico que os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela resolução CONAMA nº3/90, para material particulado inalável ($150\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 24 horas), foi ultrapassado apenas uma vez, mesmo em um período onde a dispersão de poluentes é menor, como no inverno. O maior valor medido da concentração de partículas inaláveis alcançou o valor de $190\mu\text{g}/\text{m}^3$ (em 24 horas). Foram ainda realizadas medidas de concentração de massa do material particulado da moda fina e grosso e a concentração de black carbon dessas amostras.

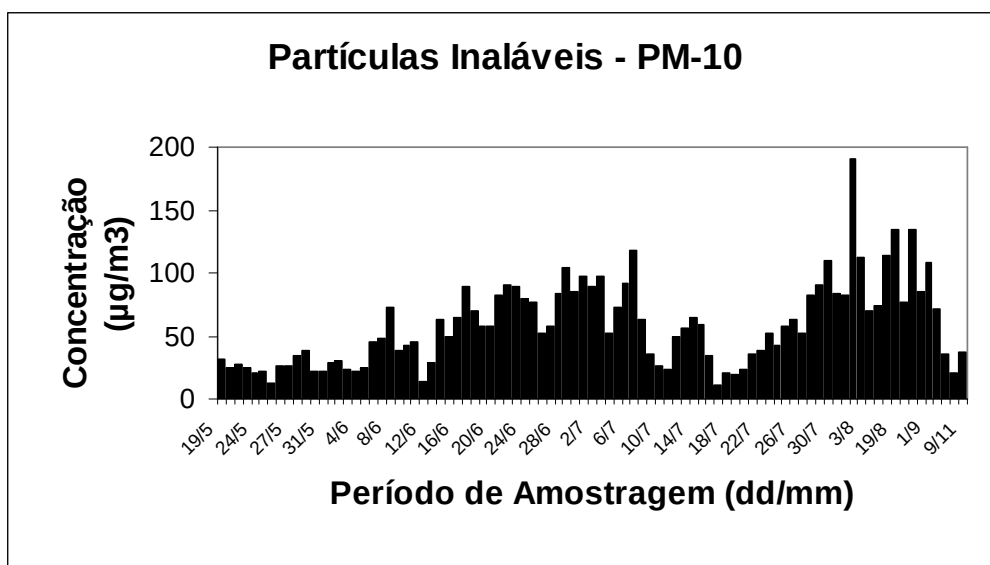


Figura 1: Série temporal das concentrações de partículas inaláveis (PM10) registradas em coletas diárias durante o período de maio a novembro em Sorocaba.

Através dos dados monitorados pela CETESB no período de janeiro de 2006 a dezembro de 2006 pode-se relacionar as concentrações de NO_2 e O_3 . A figura 2 apresenta medidas da concentração de ozônio em função das horas obtida com dados do dia 24 de Agosto de 2006. Observa-se um pico na concentração de NO_2 pelo período da manhã, por volta das dez horas, correspondente ao período de grande intensidade de tráfego na cidade. Após esse horário as concentrações decaem, e a concentração de ozônio aumenta, isso por ser o NO_2 o precursor de ozônio. No período das 14:00 às 16:00 tem-se as maiores concentrações de O_3 e corresponde também ao período de maior intensidade luminosa e após as 17:00, a formação do ozônio começa a diminuir em função da baixa intensidade luminosa, que reduz as reações fotoquímicas.

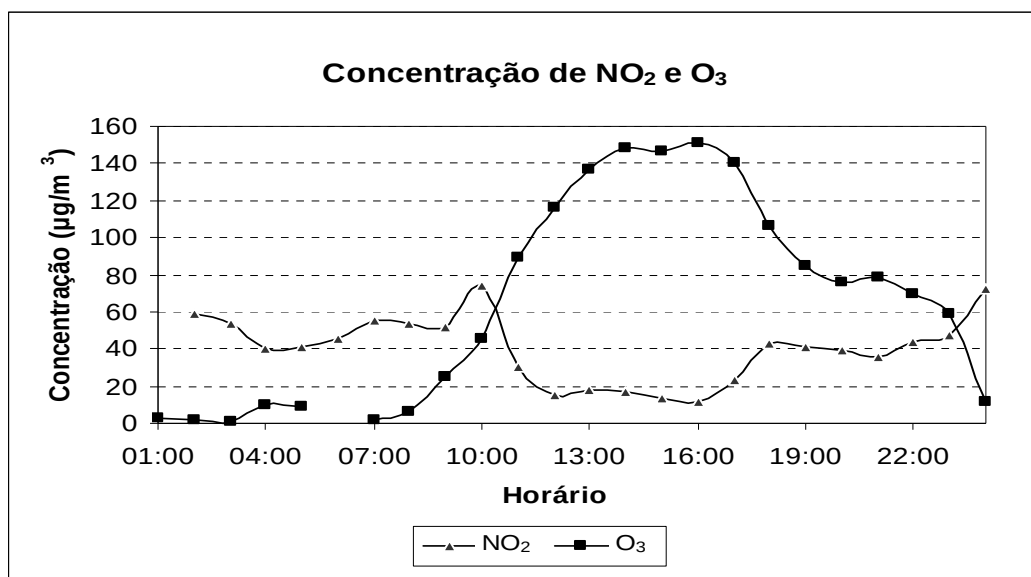


Figura 2: Concentrações de NO₂ e O₃ medidas pela CETESB em 24 de Agosto de 2006 na cidade de Sorocaba.

A figura 3 apresenta medidas das concentrações máximas de ozônio monitoradas até às 16:00 para o ano de 2006. A fim de garantir uma melhor qualidade do ar, visando a saúde da população, assim como a preservação do meio ambiente foram estabelecidos padrões para a concentração dos poluentes (Resolução CONAMA 03/90). Para o ozônio o limite é de 160µg/m³ em um tempo de amostragem de 1 hora. Na figura 3 pode-se observar que na cidade de Sorocaba o padrão de qualidade do ar foi ultrapassado em onze vezes ao longo do ano. No mês de fevereiro foi registrado um dia em que o padrão de qualidade foi ultrapassado. No mês de setembro observaram-se três dias, no mês de outubro um, no mês de novembro dois e no mês de dezembro quatro dias de ultrapassagem do índice de qualidade do ar para ozônio.

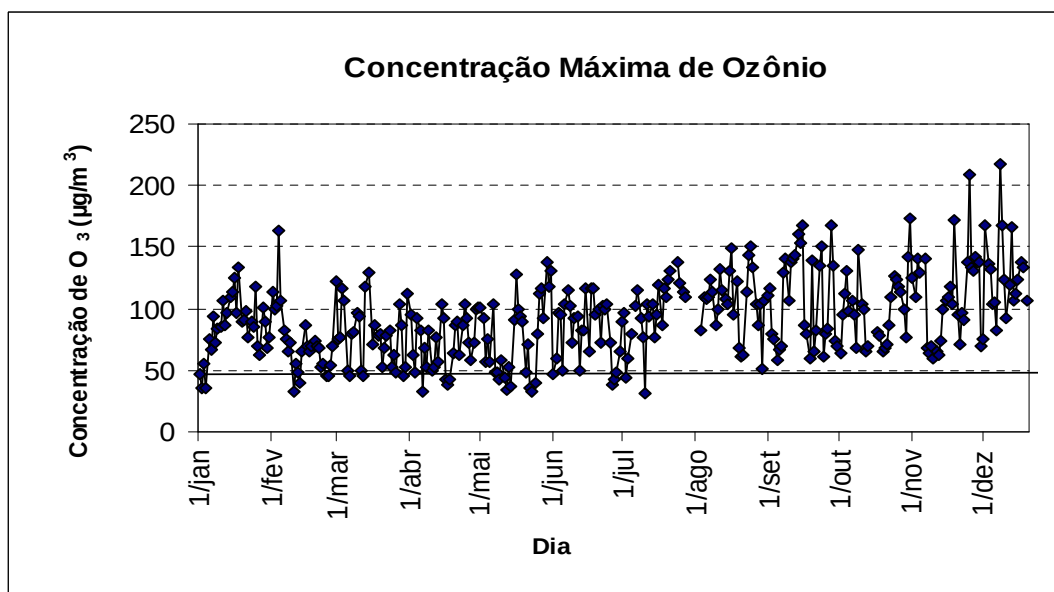


Figura 3: Concentrações máximas de ozônio até às 16:00 durante o ano de 2006.

4. DISCUSSÃO

A amostragem de material particulado inalável na cidade de Sorocaba, apresenta dados de concentração de partículas inaláveis que só ultrapassam os valores recomendados pelo CETESB, uma vez, mesmo durante um período

crítico como é o inverno. O que demonstra que há baixa concentração de aerossóis na atmosfera de Sorocaba que poderia contribuir para a redução da incidência de luz solar e dessa maneira reduzir a formação de ozônio

A análise das modas fina e grossa dessas amostras nos forneceu informações básicas sobre algumas fontes emissoras predominantes na região, mostrando que há uma grande influência da poeira proveniente do solo (observada na moda grossa) que é inserida na atmosfera pela constante movimentação de veículos na região, bem como gera também uma variação, com os dias da semana, na concentração de material particulado da moda fina. Nesse período, observa-se também uma variação das concentrações de black carbon de acordo com tráfego local de caminhões. O que mostra a influência local da poluição do trânsito na região.

Os dados de concentração de ozônio e de NO₂ possibilita identificar que a formação de ozônio na região tem influência do tráfego. O número de dias em que se observou a ultrapassagem do índice de qualidade do ar para ozônio foram de onze dias ao longo do ano de 2006, sendo que o período de setembro a dezembro, observam-se mais dias de ultrapassagem do padrão de qualidade. Esse período corresponde ao período de maior incidência da luz solar, já no verão devido a maior formação de nuvens não ocorrem tantos dias de ultrapassagem do padrão.

Com estas informações se forma um primeiro quadro sobre a poluição na cidade de Sorocaba relacionando medidas de material particulado e ozônio. O poluente que apresenta concentrações críticas é o ozônio. Por ser este um poluente secundário, observa-se que o seu precursor NO₂ se forma da combustão dos veículos que circulam na região, indicando que o tráfego tem influencia na formação do ozônio da cidade de Sorocaba.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Baird.C.(2.ed). 2002. *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 118-120 pp.
- CETESB, 2006. <http://www.cetesb.sp.gov.br> (Acessado durante o ano de 2006).
- Seinfeld J.H. & Pandis S. N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Phisics from Air Pollution to Climate Change*. Winley, New York, U.S.A.

RECONSTRUÇÃO PALEOHIDROLOGICA DO LAGO SANTA NINHA, VARZEA DE CURUAI, PARÁ, BRASIL

MOREIRA, L.S.¹, MOREIRA-TURCQ, P.^{1,2}.
CASTRO, M.C.A.¹, CORDEIRO, R.C.¹, TURCQ, B.^{1,3}.

¹Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil;

²Institut de Recherche pour Développement (IRD-LMTG-HYBAM), France.

³Institut de Recherche pour Développement (IRD-PALEOTROPIQUE), France

ABSTRACT

Physical, chemical and geochemical characteristics of sedimentary matter were studied to understand paleohydrological control on sedimentation in an Amazonian floodplain. A core was collected at the Curuai floodplain Santa Nina lake, located on the right margin of the Amazon River. X-ray, bulk density, water content, granulometry, carbon and nitrogen content and ¹³C were used to characterize the sediment. The core has 270 cm that correspond to 5600 years cal BP. The core points out different sedimentary environments: a flooded forest at the base of the core is substituted by graminea banks changing to marginal environment encompassing prolonged annual dryness. Since 500 BP the present day varzea lake with an active input of Amazon sediment :

Keywords: paleohydrology, Holocene, Amazonian floodplains

INTRODUÇÃO

Os Rios da Bacia Amazônica são acompanhados ao longo dos seus cursos por planícies de inundação, chamadas várzeas. Estas várzeas são componentes importantes da hidrologia, biogeoquímica e da ecologia da bacia e representam uma área de aproximadamente 300 000 km² (Junk, 1997).

Os sedimentos transportados pelo rio transitam pelos lagos e podem ser armazenados nestes de forma temporária ou permanente assim como a matéria orgânica produzida in situ ou transitando pelas várzeas.

Moreira-Turcq e colaboradores (2004) analisaram a sedimentação recente do Lago Santa Nina e observaram que este, nos últimos cem anos, é caracterizado por uma alta acumulação de carbono orgânico (~ 80g C m⁻² ano⁻¹). Por outro lado, muito pouco é conhecido sobre estes lagos em períodos passados.

O objetivo deste estudo visa reconstruir a paleohidrologia deste sistema de várzea, representativo do baixo Amazonas através do estudo da paleo-sedimentação do Lago Santa Nina.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Amazônica apresenta uma área de 6 x 10⁶ km² e é responsável por 20% de toda a água fluvial escoada para o oceano (Mollinier *et al.*, 1997). A precipitação média anual na bacia é de 2000mm e o regime de águas é caracterizado por períodos de altas e baixas águas, ocorrendo entre Maio e Agosto, e entre Setembro e Dezembro, respectivamente (Moreira-Turcq *et al.*, 2003).

Neste trabalho o lago estudado foi o Lago Santa Nina, que pertence à Várzea do Lago Grande de Curuai, localizada entre 01°50'S – 02°15'S e 55°00'W – 56°05'W. Esta várzea é formada por um sistema de mais de 30 lagos, interconectados entre si e permanentemente conectados ao Rio Amazonas por pequenos canais (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2007), como mostra a figura 1. Este complexo de lagos fica localizado na margem sul deste rio, perto da cidade de Óbidos, no estado do Pará, a 850 km a montante da desembocadura deste no Oceano Atlântico (Moreira-Turcq *et al.*, 2004).

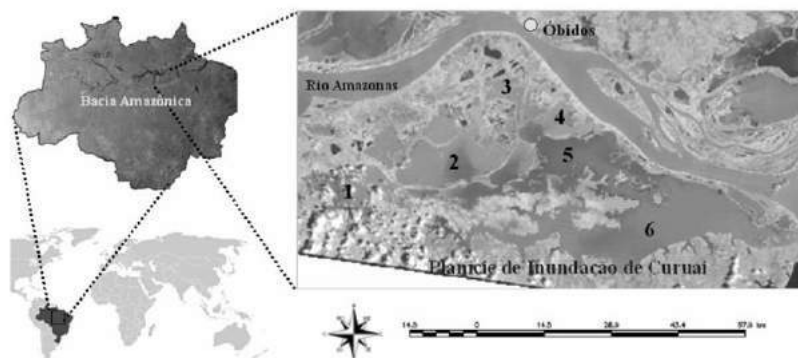


Figura 1: Várzea do Lago Grande de Curuai e seus principais lagos: 1 – Lago Salé; 2 – Lago do Poção; 3 – Lago Açaí; 4 – Lago Santa Ninha; 5 – Lago Grande do Poção e 6 – Lago Grande de Curuai (Maurice-Bourgoin et al., 2007)

2. METODOLOGIA

A escolha da localização dos testemunhos foi baseada nos dados dos perfis sísmicos realizados em agosto de 2004. O testemunho de interesse neste estudo, identificado como TA14, apresenta as coordenadas do ponto de coleta descrito na tabela a seguir.

Testemunho	latitude (S)	Longitude (w)	coluna d'água	comprimento
TA14	-55,49290	-2,07312	4,0m	2,70m

Tabela 1: Coordenadas, espessura da coluna d'água no ponto de coleta, e comprimento do testemunho TA14 coletado no Lago Santa Ninha.

Antes da abertura o testemunho foi radiografado para a análise das estruturas sedimentares, que auxiliam na abertura e fatiamento do mesmo. Imediatamente após a abertura são realizadas as coletas para a determinação da densidade in situ e do teor de água e as amostras são separadas em alíquotas secas e úmidas, para análises posteriores. A tabela a seguir apresenta os parâmetros que foram analisados até o momento.

Parametro	Metodo	nº de amostras	informações fornecidas
densidade in situ	Peso seco/ volume úmido	270	Indicadores da hidrodinâmica do ambiente
teor de agua	<u>(peso umido - peso seco)</u> peso umido *100	270	
granulometria	Analizador de particulas Cilas	135	
datação ¹⁴C	Espectrometria de Massa com Aceleradores	12	Determinação da cronologia dos depósitos sedimentares
C, N, C/N ¹³C	Analizador elementar C/H/N	135	Permitem obter informações sobre a quantidade e tipo da vegetação
	Espectrometria de massa	135	

Tabela 2: metodologia aplicada para o testemunho TA14

RESULTADOS

O testemunho TA14, segundo dados de datação por ¹⁴C, apresenta uma idade de 5600 anos cal BP. A análise das datações permite observar dois padrões de sedimentação distintos. Na parte basal do testemunho observa-se uma taxa de sedimentação de 0,2 cm/ano até 5600 anos cal BP (150cm). Na parte superior observamos uma taxa de

sedimentação de 0,02cm/ano (dez vezes inferior a anterior). Neste período ainda é possível observar um hiato, que durou cerca de 1800 anos cal BP.

A análise da fig.2 revela que o nosso testemunho passou por quatro fases de sedimentação distintas, descritas a seguir:

A fase I, que localiza-se entre as profundidades 165 e 270 cm (base do testemunho), iniciou-se à 5600 anos cal BP. Apresenta um teor de água de 50%, corroborando com a granulometria argilosa do sedimento. A porcentagem de carbono orgânico e a relação C/N são os mais elevados de todo o testemunho, com média igual a 8 e 20, respectivamente. É nesta fase que ocorre uma sedimentação mais acelerada como descrito anteriormente.

A fase II, entre as profundidades 125 e 165 cm, é uma fase intermediária, onde os valores de carbono orgânico e relação C/N começam a diminuir, com médias de 0,95% e 8,9, respectivamente. O Teor de água também diminui para uma média de 28%, correspondendo à um material sedimentar mais siltoso que o anterior. É nesta fase que encontramos uma variação significativa do $\delta^{13}\text{C}$, indicando uma mudança de vegetação.

A próxima fase (fase III), entre 125 e 28 cm, é extremamente pobre em matéria orgânica, com valores muito baixos de carbono orgânico, por volta de 0,23%, e com um teor de água reduzido (28%) sendo a granulometria siltosa. O hiato descrito anteriormente ocorreu durante este período.

A fase atual, com aproximadamente 500 anos, representa 28 cm, sendo caracterizada por um aumento gradual do teor de água, carbono orgânico (1,29%), relação C/N (5,5) e granulometria silto-argilosa.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A fase I apresenta uma taxa de sedimentação mais rápida, acompanhada por um aumento dos valores de carbono orgânico e uma razão C/N típico de plantas vasculares (MEYERS, 1994, 2003). Estes resultados indicam que há pelo menos 5000 anos a região onde o lago está localizado poderia ser ocupado por uma vegetação do tipo floresta inundada

A fase II se caracteriza pela presença de plantas C4 substituindo a floresta. Estas plantas C4, são provavelmente gramíneas que se desenvolvem nas zonas descobertas nas baixas águas.

A análise dos valores observados na fase III revela um ambiente muito diferente do anterior, sugerindo uma clara alteração do meio. Os baixos valores de carbono orgânico e da relação C/N, juntamente com a sedimentação lenta encontrada neste período, indicam que o lago poderia encontrar-se com um nível de água mais baixo que o nível anterior ou muito variável. Apresentando em ambos os casos períodos em que o sedimento poderia ter ficado exposto sendo esta a razão para os teores extremamente baixos de carbono e de água.

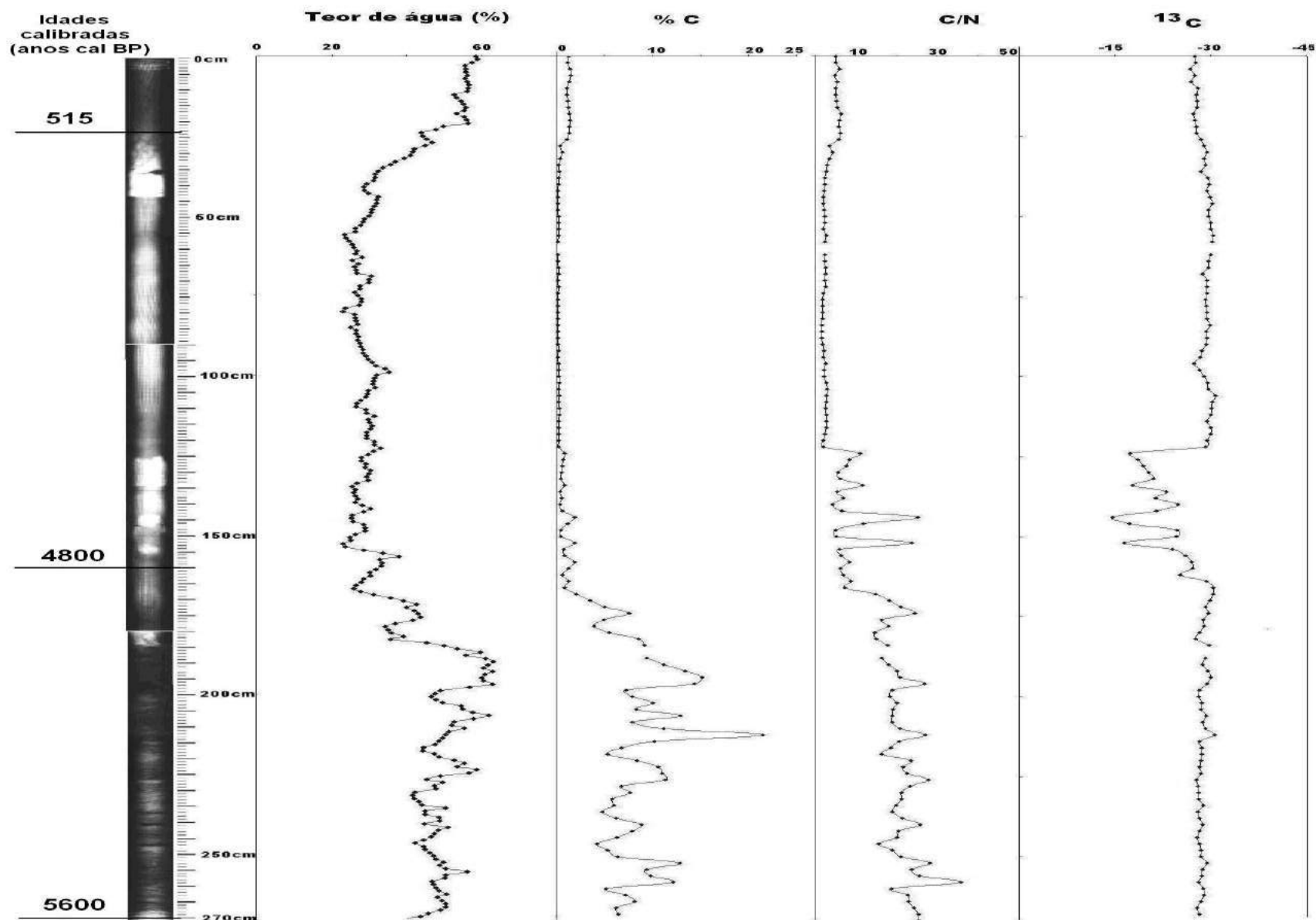
A fase mais atual, com aproximadamente 500 anos, apresenta uma relação C/N típica de da matéria orgânica atual presente no Rio Amazonas.

Estes dados confirmam que ocorreram mudanças paleohidrológicas nesta região, que alteraram o tipo de vegetação (mudanças nos valores da relação C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e na porcentagem de carbono orgânico) e a dinâmica sedimentar do lago.

REFERÊNCIAS

- MAURICE-BOURGOIN, L. M.; BONNET, M.-P.; MARTINEZ, J.-M.; KOSUTH, P.; COCHONNEAU, G.; MOREIRA-TURCQ, P.; GUYOT, J.-L.; VAUCHEL, P.; FILIZOLA, N.; SEYLER, P. Temporal dynamics of water and sediment exchanges between the Curuaí floodplain and the Amazon River, Brazil. *Journal of Hydrology*, v.335, p.140-156, 2007.
- JUNK, W. J. - General aspects of floodplain ecology with special reference to amazonian floodplains. In: JUNK W.J. (ed.) *The Central Amazon floodplain: ecology of a pulsing system*, Berlin, Springer. 1997. p. 3-20.
- MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic geochemistry*, v.34, p.261-289, 2003.
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v.114, p.289-302, 1994.
- MOLLINIER, M.; GUYOT, J. L.; CALLEDE, J.; GUIMARAES, V.; OLIVEIRA, E.; FILIZOLA, N. *Hydrologie du bassin amazonien*. Belin: Paris, 1997. 24-41 p.
- MOREIRA-TURCQ, P.; JOUANNEAU, J. M.; TURCQ, B.; SEYLER, P.; WEBER, O.; GUYOT, J. L. Carbon sedimentation at Lago Grande de Curuaí, a floodplain lake in the low Amazon region: insights into sedimentation rates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.214, n.1-2, p.27-40, 2004.
- MOREIRA-TURCQ, P.; SEYLER, P.; GUYOT, J. L.; ETCHEBER, H. Characteristics of organic matter in the mixing zone of the Rio Negro and Rio Solimões of the Amazon River. *Hydrological Processes*, v.17, p.1393-1404, 2003.

Figura 2: Idades calibradas (anos cal BP), Radiografia, teor de água (%), carbono orgânico (%), relação C/N e $\delta^{13}\text{C}$ do testemunho TA14, Lago Santa Nina.



MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA DA REGIÃO CENTRAL DO ESTADO DE SÃO PAULO E SEU EFEITO SOBRE A SAÚDE

Willian César Paterlini (PG)^{1*}, Arnaldo Alves Cardoso (PQ)¹, Andrew George Allen (PQ)²

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica. CP:355. CEP:14800-105. Araraquara/SP¹ e School of Geography and Environmental Sciences – Div. of Envir. Health and Risk Manag. – Univ. of Birmingham².
acardoso@iq.unesp.br

ABSTRACT: The atmosphere of the central area of São Paulo State is affected by widespread particulate matter (PM) emission, the main contributor being sugar cane burning. The presence of PM in the atmosphere, especially those particles fine enough to penetrate deep into the respiratory tract (i.e. with an aerodynamic diameter $< 10\mu\text{m}$ (PM_{10}) and $< 2.5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$)), are frequently linked to detrimental respiratory health. During this study, samples of PM were collected and differentiated into particle-size fractions, over a period from June 2003 to May 2004. At the same time, hospital admission data was collected for certain diseases, such as asthma and hypertension, that can be directly associated with the concentration of PM in the atmosphere. It was observed that the concentration of $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} and total suspended particulate matter (TSP) in the atmosphere, were respectively 130.8, 62.3 and 152.6% greater during periods of pre-harvest sugarcane burning. Another observed factor was an increase in the number of hospital admissions several days after high concentrations of TSP were recorded, which can be intimately related with levels of atmospheric PM.

KEY WORDS: human health; particulate matter; sugar cane

INTRODUÇÃO: A atmosfera natural da Terra é formada de gases e partículas, sendo que distúrbios na quantidade e qualidade destas espécies podem alterar significativamente as suas propriedades e afetar o ambiente. As partículas são encontradas na atmosfera com diferentes tamanhos e composição química. Estudos têm mostrado que existem alguns grupos importantes de partículas que contribuem para a quantidade de partículas totais em suspensão (PTS), ou seja, todas as partículas com diâmetro inferior a $100\mu\text{m}$. As partículas que possuem diâmetros maiores que $2,5\mu\text{m}$ são conhecidas como partículas grossas e as partículas com diâmetros menores que $2,5\mu\text{m}$ são chamadas de partículas finas. As partículas ultra-finas são aquelas com diâmetros menores que $0,01\mu\text{m}$. Os termos MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ definem a fração de partículas que são coletadas e medidas usando equipamento tendo eficiência de corte de 50% para diâmetros aerodinâmicos entre $2,5$ e $10\mu\text{m}$ e menores que $2,5\mu\text{m}$, respectivamente. Partículas finas são geralmente formadas por reações e processos de condensação de vapores de baixa volatilidade (como a combustão, por exemplo) e a coagulação de partículas menores. A coagulação de partículas entre a faixa de nucleação e as partículas da faixa de acumulação ocorrem mais frequentemente do que a auto-coagulação de pequenas partículas. Isto ocorre por causa da alta mobilidade das partículas pequenas combinadas com a baixa mobilidade das partículas maiores (Finlayson-Pitts e Pitts 2000). Por outro lado, as partículas grossas são usualmente emitidas a partir do solo por processos mecânicos como o vento ou a erosão. Estas são relativamente grandes e são removidas da atmosfera por sedimentação, exceto em dias com muito vento, em que a remoção é minimizada pela ressuspensão das partículas na atmosfera. Essas partículas podem ser removidas pela chuva. Na atmosfera, o transporte de partículas grossas por longas distâncias pode ocorrer por processos convectivos. Pelo fato das fontes e dos processos de remoção das partículas grossas serem diferentes das partículas finas, as ocorrências das partículas grossas possuem fraca correlação com as partículas finas (Finlayson-Pitts e Pitts 2000).

A região de Araraquara é caracterizada principalmente por agroindústrias com uma tendência de crescimento industrial a médio e longo prazo. A produção de açúcar e álcool, na região usa cerca de 270 mil hectares de área plantada com cana-de-açúcar. Só o município de Araraquara possui cerca de 179 mil hectares de área plantada (IEA, 2006). No processo de produção ainda é usual a queima da palha da cana-de-açúcar para facilitar o corte manual das plantas. A safra acontece entre maio e novembro, período onde ocorrem eventos de baixa umidade atmosférica e baixas temperaturas. Como processo da queima da palha da cana emite material particulado para atmosfera em um período do ano onde imperam condições atmosféricas adversas, é possível que estas somatórias de situações adversas afetem a saúde de parte da população da região central do estado de São Paulo. Em especial, os jornais da região, apresentam notícias sobre problemas de saúde relacionados com o sistema respiratório que aumentam no período. Uma possível explicação para o fato é que a presença de material particulado na atmosfera, e principalmente as espécies com tamanho suficientemente pequeno (MP_{10} – $\text{MP}_{2,5}$) podem atingir as partes profundas do trato respiratório e são frequentemente sugeridas como responsáveis por problemas de saúde ligados ao aparelho respiratório (Arbex et al., 2000).

Apesar do problema atingir um grande número de pessoas, porque ocorre em uma área relativamente grande dentro do Estado de São Paulo e densamente habitada, poucos estudos têm sido realizados sobre o assunto. Com este objetivo,

amostras de MP coletadas em diferentes faixas de tamanho no período de junho de 2003 a maio de 2004 e dados referentes a internações provocados por doenças como asma e hipertensão, que podem estar intimamente relacionadas com a concentração de MP, foram correlacionadas entre si. Buscou-se neste trabalho observar qual o possível efeito existente entre a quantidade de MP na atmosfera e o total de internações provocadas por doenças como asma e hipertensão no período da safra e da entressafra.

PARTE EXPERIMENTAL: As amostragens durante o período mencionado acima foram realizadas no topo do prédio do Instituto de Química (limite Oeste), na cidade de Araraquara localizada a aproximadamente 273 Km de São Paulo. O local é bem ventilado, está situado a uma altura de 25 metros do chão, fica na direção sul, sudoeste da área central da cidade. É uma área residencial da cidade, porém está situada a margem direita da Rodovia Washington Luís. Amostras de material particulado foram coletadas por dois conjuntos de amostradores, denominados de Filter Pack. No primeiro estágio foi utilizado um filtro de teflon (PTFE) (1,0 μm) e no outro estágio um filtro de policarbonato (12 μm) para coletar as partículas e separá-las em duas faixas de tamanho; as partículas grossas no filtro de policarbonato, e as partículas finas no filtro de PTFE. A vazão inicial de ar amostrado foi de 30 L min^{-1} . No segundo amostrador foi utilizado apenas um filtro de PTFE para coletar partículas com diâmetro inferior a 10 μm . A vazão inicial de ar amostrado foi de 8,5 L min^{-1} . As amostras foram coletadas diariamente no período de junho de 2003 a maio de 2004. Os filtros utilizados para coletar o material particulado foram previamente pesados utilizando uma micro-balança Mettler com leitura de até 1 μg . Após as amostragens, os filtros foram novamente pesados em condições idênticas para obter as massas coletadas.

Os dados de internações, na cidade de Araraquara, provocadas por problemas respiratórios (asma) e hipertensão, no mesmo período das amostragens foram cedidos pelo Dr. Marcos Arbex.

RESUSLTADOS E DISCUSSÕES: As amostragens foram feitas durante dose meses, ou seja, um ano, entre o período de junho de 2003 e maio de 2004, excluindo-se o mês de janeiro. Nesses dose meses foram colhidas amostras em 271 dias o que equívale a uma média de aproximadamente 24 ou 25 dias por mês, porém, nos meses em que praticou-se a queima da cana a coleta foi mais freqüente. A concentração média anual para $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais (PTS) foi respectivamente 18,2 ($\pm 0,4$); 50,1 ($\pm 3,0$) e 50,2 ($\pm 0,8$) $\mu\text{g m}^{-3}$. Observa-se que as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} , encontradas na região de Araraquara podem ser consideradas preocupantes (Tab. 1), já que ultrapassam os valores estipulados como padrões pela US National Ambient Air Quality (USEPA, 1997). Por outro lado, os valores encontrados para o particulado total em suspensão (PTS) estão bem abaixo do valor estipulado pelo Padrão Nacional Brasileiro (CETESB, 2002).

Tabela 1. Valores de padrão de qualidade do ar e valores encontrados na região central do Estado de São Paulo.

	Padrão (média anual) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Araraquara (média anual) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Padrão ¹ (média 24 horas) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Araraquara (média) ($\mu\text{g m}^{-3}$)
$\text{MP}_{2,5}$	15,0 ²	18,2	65,0 ²	91,1
MP_{10}	50,0 ²	50,1	150,0 ²	162,5
PTS	80,0 ³	50,2	240,0 ²	159,35

1 – Padrão que pode ser excedido apenas uma vez ao ano.

2 – Padrão estabelecido pela US National Ambient Air Quality.

3 – Padrão Nacional Brasileiro (CETESB, 2002).

Além disso, observando-se a figura 1 pode-se dizer que o período da safra contribui consideravelmente com a concentração anual do material particulado na região central do Estado de São Paulo. A concentração de $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais é respectivamente 130,8; 62,3 e 152,6% maior na safra do que na entressafra. Vale a pena considerar que esses valores poderiam aumentar para 148,3; 72,6 e 172,5%, respectivamente para $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e partículas totais, se o mês de novembro de 2003 e maio de 2004, os quais foram caracterizados por algumas chuvas e final e início de safra, respectivamente, com pouca queima de cana, fossem retirados do período de safra, mas como ocorreram queimadas em alguns dias do mês preferiu-se inserir esses meses como meses de safra.

Analisando-se esses dados fica muito evidente a influência na queima de cana sobre a região central do Estado de São Paulo e também a possível predominância da fração mais fina do material particulado. Isso pode ser observado na figura 1, na qual a influência da safra é bem menos acentuada para MP_{10} e, além disso, a influência da safra para $\text{MP}_{2,5}$ e partículas totais é muito grande e altamente similar, o que pode significar que a grande maioria da influência da safra na concentração de partículas totais seja proveniente da fração $\text{MP}_{2,5}$. Porém deve-se afirmar ainda que o período da queima da palha da cana coincide também com a época mais seca do ano, favorecendo assim a maior concentração de material particulado na atmosfera nesses meses. Conseqüentemente espera-se que a somatória de todos esses fatores negativos mencionados, que resultam em uma elevada concentração de MP nos meses de queima de cana ocasionem maiores problemas na saúde (principalmente respiratórios) da população que vive na região central do Estado de São Paulo. Nesse sentido, foram adquiridos alguns dados referentes a internações; provocadas por doenças como asma e hipertensão que podem estar

intimamente relacionadas com a concentração de MP; que correspondem ao período em que foi realizada a amostragem com os “filter packs”, ou seja de junho de 2003 a maio de 2004, excluindo-se janeiro de 2004, pois nesse mês não foram realizadas amostragens. Esses dados foram cedidos pelo Dr. Marcos Arbex, pneumologista e funcionário do Hospital Público da cidade de Araraquara.

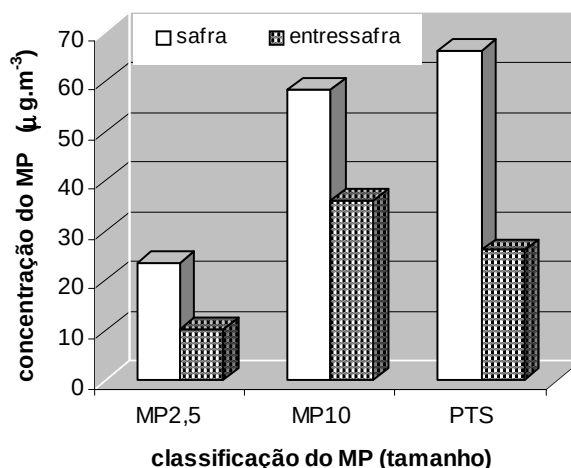


Figura 1. Concentração de MP_{2,5}, MP₁₀ e partículas totais na região central do Estado de São Paulo durante a época da safra (queimada) e entressafra da cana-de-açúcar.

Para interpretação desses dados construiu-se um gráfico relacionando a quantidade de particulado total em suspensão e o total de internações (asma e hipertensão) nos mesmos dias, sendo que esse estudo foi feito nos meses de setembro, outubro e novembro de 2003 (fig. 2), meses que são caracterizados pela queima da cana de açúcar e também nos meses de fevereiro e março de 2004 (fig.3), meses em que não é realizada a queima da palha da cana. Observa-se na figura 2 (safra) que provavelmente alguns dias após (cerca de 3 a 4 dias) uma elevada concentração de PTS, têm-se um grande número de internações causadas por problemas respiratórios, o que não ocorre na figura 3 (entressafra). Esses picos no número de internações alguns dias após elevadas concentrações de PTS, que ocorre no período da safra apenas, supostamente estariam intimamente relacionados.

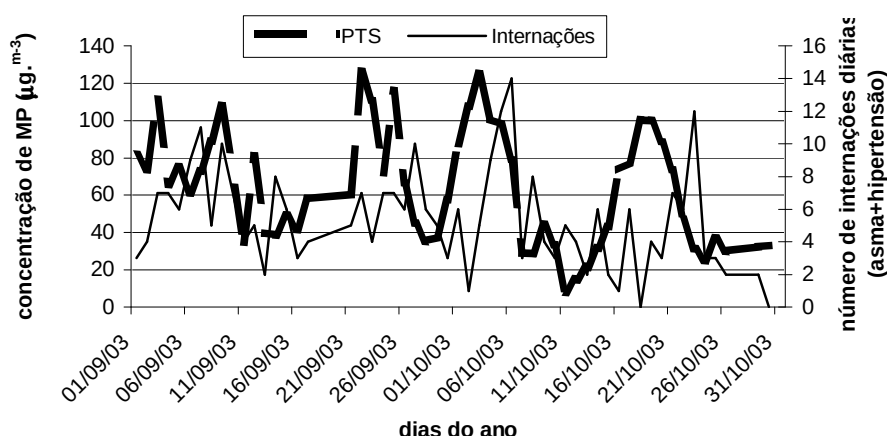


Figura 2. Concentração de PTS e número de internações diárias causadas por asma e hipertensão no período da safra.

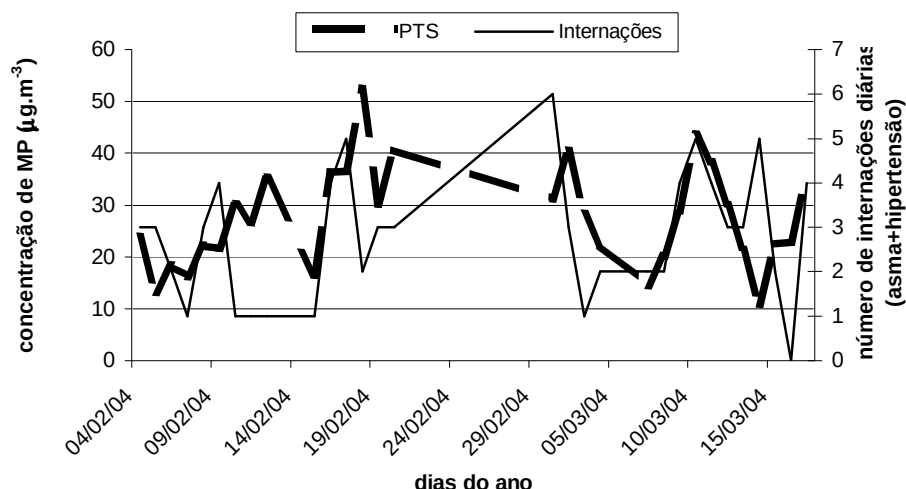


Figura 3. Concentração de PTS e número de internações diárias causadas por asma e hipertensão no período da entressafra

CONCLUSÕES: Conclui-se que a queima da cana resulta em contribuição significativa na constituição do MP atmosférico da região central do Estado de São Paulo, aumentando significativamente as partículas em todas as faixas de tamanho inclusive partículas finas que são potencialmente perigosas ao homem.

Conclui-se também que esses picos no número de internações alguns dias após elevadas concentrações de PTS supostamente estão intimamente relacionados com a quantidade de MP. Porém, deve-se destacar que os problemas respiratórios são agravados nessa época do ano, pois o período em que as queimadas são realizadas, coincide com poucas chuvas, ocasionando uma baixa umidade do ar, além de ventos com velocidades muito baixas e uma elevada intensidade solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: Arbex M.A., Bohm G.M., Saldiva P.H.N., Conceição G.M.S., Pope III A.C., Braga A.L.F. 2000. Assessment of the Effects of Sugar Cane Plantation Burning on Daily Counts of Inhalation Therapy. *Air & Waste Management Association*, **50**, 1745-1749.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Padrões da Qualidade do Ar no Brasil. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acessado em 12 out 2002.

Finlayson-Pitts B. J., Pitts Jr. J. N. 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, *Academic Press*, Florida.

IEA – INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/index.php>>, Acessado em 02 mai 2006.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule. / 40 CFR Part 50. Federal Register 62, No. 138, July 18th 1997.

AGRADECIMENTOS: FAPESP e CNPq

TEORES PRELIMINARES DE CHUMBO EM SOLO TROPICAL SITUADO NO DEPÓSITO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) DE LONDRINA (PR)

RICHARD POLI SOARES

Divisão de Desenvolvimento Operacional da Companhia de Saneamento do Estado do Paraná (SANEPAR).

Rua dos Bandeirantes, 0575 - Centro - Cornélio Procópio (PR) - CEP: 86300-000.

richardsoares@sanepar.com.br ; richardpolisoares@hotmail.com.br

JOSÉ PAULO PECCININI PINESE

Departamento de Geociências do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Caixa Postal: 6001 "campus universitário" - Londrina (PR) - CEP: 86051-990.

pinese@uel.br

ABSTRACT

The present study, accomplished at the B-horizon of the laterite soil of Londrina, aims at quantifying the percentage of lead, usually classified as environmental micro contaminant or non essential element.

The outcomes of the Lead occurrence characterization show the mean rate to be superior to the reference values (CETESB, 2005; MINEROPAR, 2005; SOUZA *et al.*, 1996, *apud* MIYAZAWA *et al.*, 1999) used in scientific studies throughout Brazil, indicating the preponderant contribution of urban solid residue disposal at the final disposal site in question. Eventually one can expect contamination of the groundwater and the spring of the Parakeet brook, affluent of the Ribeirão Cambé micro basin, which is, on its turn, tributary of the Tibagi River, which is responsible for 55,00 % of the water for public water supply.

KEYWORDS: contamination; Lead; urban solid residues.

INTRODUÇÃO

Um grupo importante de poluentes vincula-se aos metais pesados. O solo possui uma determinada capacidade de retenção desses metais. Porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio podem vir a participar na cadeia alimentar dos organismos vivos como serem liberados, colocando em risco a qualidade dos sistemas subjacentes de água subterrânea.

No município de Londrina (PR) existe um aterro do tipo controlado para a disposição final de 400,00 toneladas diárias de resíduos sólidos urbanos.

Dentre os metais pesados de maior destaque, podem ser citados Arsênio, Berílio, Cádmio, Cromo, Cobre, Ferro, Mercúrio, Manganês, Níquel, Chumbo, Estanho, Tálho, Vanádio e Zinco como os mais estudados pelos seus efeitos na saúde (OLIVEIRA, 2006). O Chumbo tem destaque especial devido à sua ampla distribuição nas atividades humanas atuais. Nesse contexto, este trabalho objetiva apresentar uma caracterização quantitativa preliminar dos teores de ocorrência, no horizonte B do solo à jusante do sítio investigado, de Chumbo, estabelecendo relações com os parâmetros químicos Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Potencial Hidrogeniônico (pH_{H2O}).

METODOLOGIA

O município de Londrina – PR (cerca de 450.000 habitantes), localizado no Terceiro Planalto Paranaense, possui um sítio de disposição final de resíduos sólidos urbanos do tipo aterro controlado.

A primeira fase deste trabalho consistiu na quantificação dos teores de CTC, MO e pH (H₂O), e nos teores de Chumbo no horizonte B do solo laterítico local, em furos de sondagens (Fig. 1) locados à jusante da área investigada. A segunda etapa consistiu da análise comparativa dos teores observados com valores referenciais da região de Londrina (SOUZA *et al.*, 1996 *apud* MIYAZAWA *et al.*, 1999), do Estado do Paraná e do Terceiro Planalto Paranaense (MINEROPAR, 2005) e de solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

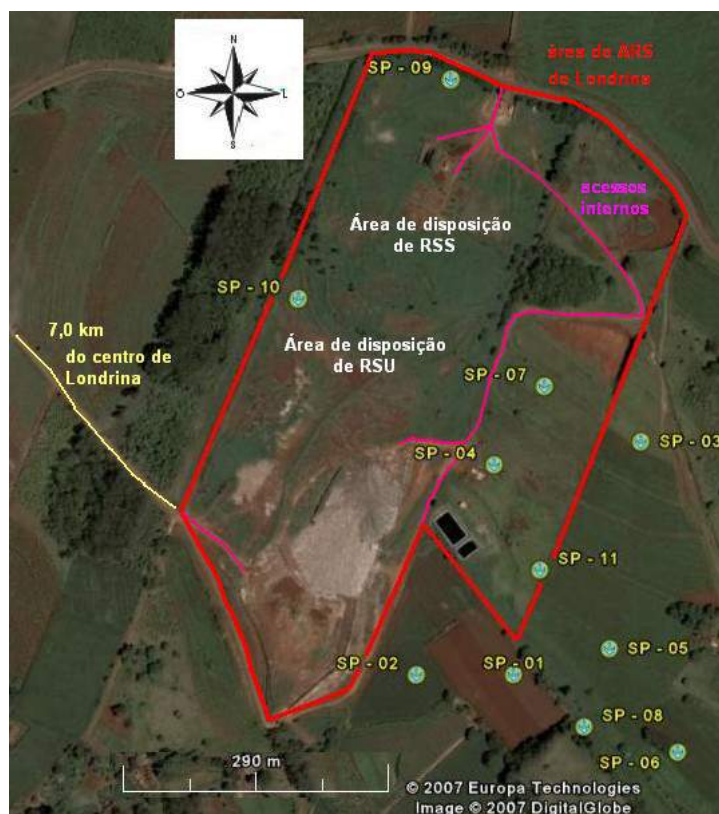


Figura 1 - Fotografia Aérea do Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina (Google Earth, 2007 alterado pelo autor).

As sondagens foram locadas baseadas em avaliações realizadas em campo, levantamentos de eletrorresistividade e geofísicos, bem como topografia, pedologia e hidrogeologia da região. As sondagens SP-09 e SP-10 foram locadas na área de disposição final de resíduos sólidos urbanos. A SP-03 foi locada em área isenta de contaminação (fundo geoquímico, branco). As outras sondagens foram locadas à jusante da área de disposição final de resíduos sólidos urbanos, dentro da pluma de contaminação definida por métodos geofísicos.

Após as determinações dos teores de H^+ (Hidrogênio), Al^{+++} (Alumínio), K^+ (Potássio), Ca^{++} (Cálcio), Mg^{++} (Magnésio), a CTC foi obtida através da equação: $CTC = \Sigma (Mg^{++} + K^+ + H^+ + Al^{+++} + Ca^{++}) [g.kg^{-1}]$.

O método adotado para a determinação do pH (H_2O) estima a atividade do íon H^+ (Hidrogênio) na suspensão do solo utilizando-se a solução de $CaCl_2$ 0,01M.

Os teores de Chumbo foram determinados através da técnica ICP-AES (Espectometria de Emissão Atômica – Plasma por Acoplamento Induzido) com Digestão Total.

ANÁLISE DE RESULTADOS

Com densidade $11,35 g.cm^{-3}$ e Peso Atômico 82, o Chumbo está presente principalmente como sulfeto de Chumbo (Galena). Outras fontes desse elemento são os minerais Anglesita, Cerusita e Litarge. O Chumbo não é um elemento essencial na nutrição e está presente na natureza em concentrações muito baixas (MINEROPAR, 2005).

As Figuras 2 e 3 apresentam as tendências evolutivas de teores de CTC e pH (H_2O) no sítio investigado desde a superfície até 22,00 metros de profundidade. A Figura 4 apresenta a distribuição de teores de Chumbo no sítio investigado da superfície até 4,00 metros de profundidade.

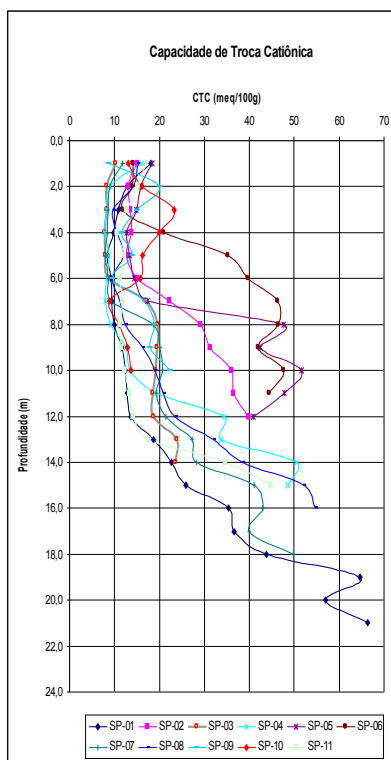


Figura 2 – Evolução de CTC (meq/100g)

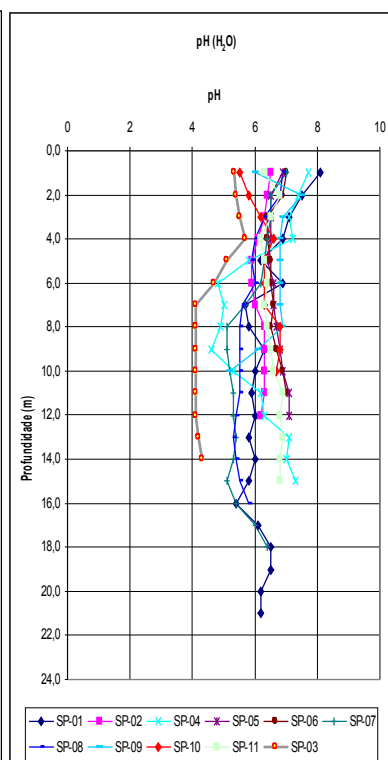


Figura 3 – Evolução de pH (H₂O).

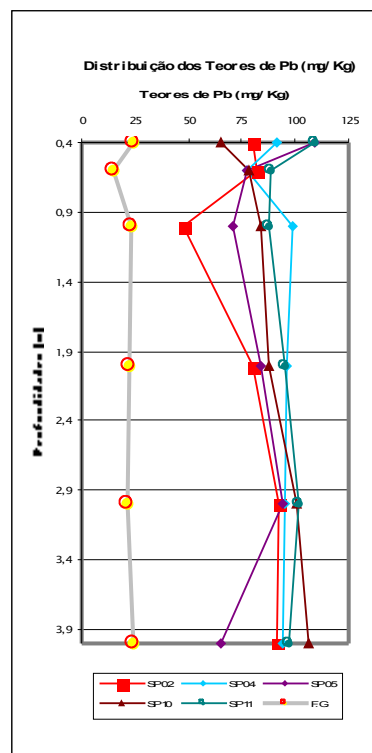


Figura 4 – Teores de Pb (mg.kg⁻¹).

Com o avanço da profundidade, os maiores valores de CTC (Fig. 2) são encontrados no entorno das sondagens situadas à baixa vertente, decorrentes da lixiviação de compostos contendo MO, segundo o gradiente de declividade. A tendência evolutiva dos teores de pH_(H₂O) (Fig. 3), em profundidade, para cada uma das sondagens indicou que a maioria dos valores encontra-se entre 5,0 e 7,0. A Tabela 1 apresenta a distribuição dos teores de Pb (mg.kg⁻¹), com nítida diferença entre o teor obtido e os valores orientadores.

Os maiores teores de Chumbo encontram-se na região Sul da área investigada, sendo oriundos (processo de lixiviação de solução contendo Chumbo) da região Noroeste da mesma (área de disposição final de resíduos sólidos urbanos). Com o aumento da profundidade, exceto para a sondagem SP-03, há uma leve tendência de elevação dos teores de Chumbo (Fig. 4).

Uma das principais dificuldades para se identificar corretamente áreas com problemas de contaminação ambiental é a inexistência de valores de referência. Para as substâncias de interesse ambiental, tais como os metais pesados, os valores de referência devem ser estabelecidos em função das suas concentrações naturais, levando em consideração as variações regionais (MUNOZ, 2002).

A sondagem SP-03 foi utilizada como uma das referências. Os demais valores referenciais utilizados foram:

I. Valores Orientadores para Metais em Solos e Águas Subterrâneas (CETESB, 2005)

No presente trabalho, adotou-se o parâmetro VIAC (Valor de Intervenção Agrícola), devido à localização da área investigada. Os teores de Chumbo obtidos (Tab. 1) situaram-se no intervalo compreendido entre 22,82 e 96,00 (mg.kg⁻¹), não ultrapassando o VIAC de 180,00 mg.kg⁻¹.

II. Teores Multielementares para o Estado do Paraná e para o Terceiro Planalto Paranaense (MINEROPAR, 2005)

A base de dados é o Levantamento Geoquímico do horizonte B dos Solos do Estado do Paraná, que produziu a mais completa e sistemática base de dados geoquímicos, acessível aos usuários com responsabilidades na gestão ambiental e territorial, no desenvolvimento econômico e na melhoria das condições de vida da população paranaense (MINEROPAR, 2005). Em geral, os teores de Chumbo obtidos neste levantamento variaram entre 22,63 e 23,02 (mg.kg⁻¹) para o norte do Paraná (Tab. 1), semelhantes ao do SP-03 (“branco”), enquanto os demais da área investigada situaram-se no intervalo compreendido entre 80,50 e 96,00 (mg.kg⁻¹), ultrapassando em mais de quatro vezes os teores médios característicos para o Estado do Paraná e para o Terceiro Planalto Paranaense.

III. Teores de metais pesados da Terra Roxa Estruturada Eutrófica (Latossolo Vermelho-Escuro) para Londrina (SOUZA *et al.*, 1996 *apud* MIYAZAWA *et al.*, 1999).

Miyazawa *et al.* (1999) relata resultado de pesquisa realizada em Londrina por Souza *et al.* (1996), indicando para os solos do tipo Terra Roxa Estruturada Eutrófica (Latossolo Vermelho-Escuro) teores de 52,00 mg.kg⁻¹. Os teores de Chumbo obtidos (Tab. 1), à exceção do SP-03, situaram-se no intervalo compreendido entre 80,50 e 96,00 (mg.kg⁻¹) como já antecipado, ultrapassando em quase duas vezes o teor médio característico para o município de Londrina (PR).

Referência / Sondagem	02 (mg.kg ⁻¹)	03 (FG) (mg.kg ⁻¹)	04 (mg.kg ⁻¹)	05 (mg.kg ⁻¹)	10 (mg.kg ⁻¹)	11 (mg.kg ⁻¹)
VIAC: CETESB (2005)	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00	180,00
3º Planalto PR: MINEROPAR (2005)	22,63	22,63	22,63	22,63	22,63	22,63
Estado do PR: MINEROPAR (2005)	23,02	23,02	23,02	23,02	23,02	23,02
Londrina (PR): Souza <i>et al.</i> (1996) <i>apud</i> Miyazawa <i>et al.</i> (1999)	52,00	52,00	52,00	52,00	52,00	52,00
Aterro de RSU de Londrina	81,00	22,82	94,50	80,50	86,00	96,00

Tabela 01 – Teores preliminares de Chumbo no horizonte B do sítio de disposição final de resíduos sólidos urbanos de Londrina (PR) e Quadro comparativo contendo dados da CETESB (2005), MINEROPAR (2005) e SOUZA *et al.* (1996) *apud* MIYAZAWA *et al.* (1999).

CONCLUSÕES

A disposição de resíduos sólidos urbanos contribuiu, significativamente, para a ocorrência de teores consideráveis de Chumbo no horizonte B do solo da área investigada. O teor mediano obtido no SP-03 (22,82 mg.kg⁻¹) é similar àqueles característicos do Estado do PR (23,02 mg.kg⁻¹) e do Terceiro Planalto (22,63 mg.kg⁻¹) descritos em MINEROPAR (2005), e inferior ao teor característico (52,00 mg.kg⁻¹) proposto por Souza *et al.* (1996) *apud* Miyazawa *et al.* (1999). Nas demais sondagens foram obtidos teores superiores aos valores referenciais supramencionados. Todavia, nenhuma sondagem apresentou teor superior ao VIAC - CETESB (2005), mas o contraste existente entre o teor do fundo geoquímico e o das demais sondagens indica a contribuição de Chumbo tecnogênico na área de disposição de resíduos sólidos da cidade de Londrina. Em particular, onde se posicionam as sondagens SP's 02, 05 e 11 (Fig. 1), área na qual situa-se a nascente do Córrego dos Periquitos, afluente do Ribeirão Cambé, que deságua no Rio Tibagi, principal manancial de abastecimento público do norte paranaense.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria Nº. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. **Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo – 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências.** São Paulo, 2005.

MINERAIS DO ESTADO DO PARANÁ S.A. **Geoquímica de solo – horizonte B: relatório final de projeto.** 2 v. Curitiba: Mineropar, 2005.

MIYAZAWA, M.; GIMENEZ, S.M.N.; FERNANDES, F.; OLIVEIRA, E.L.; SILVA, S.M.C.P. **Efeito do lodo de esgoto nos teores de metais pesados no solo e na planta.** In – ANDREOLI, C.V.; LARA, A.I.; FERNANDES, F. **Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções.** Curitiba – Sanepar/FINEP, 1999. p. 204-225.

MUNOZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados.** Ribeirão Preto, 2002. 130p. Tese (Doutorado) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, A. S. **Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de Ribeirão Preto, SP – avaliação da remoção de metais pesados.** Ribeirão Preto, 2006. 162p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.

RISCO AMBIENTAL E PERDA DE FÓSFORO EM AGROECOSSISTEMA ONDE SE DISPÕS LODO DE ESGOTO NO SOLO

Vanessa Leonel da Costa¹, Otávio Antônio de Camargo², Isabella Clerice De Maria², Lie Nishime³

¹Mestrando em Agricultura Tropical e Subtropical, IAC, Av. Barão de Itapura nº 1481 - 13012-970, Campinas, SP. van_leca@yahoo.com.br

²Pesquisadores do CPDSRA do Instituto Agronômico. Av. Barão de Itapura nº 1481 - 13012-970 - Campinas, SP.

³Graduando da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

ABSTRACT

The loss of phosphorus (P) from agricultural landscapes is generally viewed as harmful for surface water quality. The aim of this work is to evaluate phosphorus distribution and transportation to hydric environment from agricultural areas where sewage sludge was disposed. For the soil phosphorus analysis in three plots (0, 1 and 2 times add N level need for corn) the P resin method was used. The soil chemical properties were determined. On water samples total P (PT), dissolved total P (PTD), dissolved reactive P (PRD) and organic P (PO) concentration and pH were measured. No significant differences were found between effects of treatments and concentrations of P in runoff ($p < 0,05$), however all concentrations exceeded the eutrophication limit of 0,01mg PRD/L and 0,02mg PT/L. The pH, organic matter, iron and aluminum oxide and calcium, intensity, duration and frequency of rainfall and runoff volumes may affect transport of P from soil to water. Sewage sludge and fertilizers are both potential pollutants.

Key words: agriculture, eutrophication, organic waste, water quality

INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente essencial ao desenvolvimento de plantas e animais (Sharpley *et al.*, 2001) e constitui um dos fatores que mais limita a produtividade nos solos tropicais (Raij, 1981) contribuindo para o declínio de muitas lavouras. Nesses solos, ocorre adsorção específica do fósforo na superfície principalmente de argilominerais e dos óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio (Meurer *et al.*, 2002), na forma de complexos de esfera interna, os quais são muito estáveis. Dessa forma, a fração biodisponível fica abaixo das exigências nutricionais das culturas (Raij, 1981), o que torna necessário adição de insumos fosfatados. Do total aplicado no máximo 15 a 25% é aproveitado pela cultura, permanecendo o restante no solo, parte complexada a outros componentes do solo, parte adsorvida na superfície dos colóides (Smil, 2000), ou ainda parte imobilizada por microrganismos (Correl, 1998). A baixa disponibilidade do fósforo aliada a sua forte interação com o solo, encorajou a agroindústria ao uso de fertilizantes fosfatados sem o temor de perdas por lixiviação (Haygarth *et al.*, 1999). Todavia, estudos têm mostrado que o acúmulo de fósforo no solo em virtude da utilização de insumos agrícolas, por longos períodos, contribui para torná-lo biogeodisponível, provocando significantes impactos na qualidade ambiental. Segundo Sharpley (2001), o excesso de fósforo no solo é responsável por 65% a 90% da perda anual desse elemento por escoamento superficial da água da chuva. Tal fato pode não apresentar importância econômica para o setor agrícola, uma vez que a perda é baixa quando comparada com a quantidade aplicada (Riggle *et al.*, 2005), mas promove impactos econômicos indiretos negativos quando contamina as águas superficiais, limitando esses recursos para uso industrial, meio de recreação e consumo humano (Sharpley *et al.*, 2001).

A perda de fósforo ocorre via enxurrada, pela ação do processo de erosão ou pela lixiviação através do perfil do solo (Börling, *et al.*, 2004), podendo em todos os casos, contaminar os corpos hídricos. Entre as formas de fósforo, o orgânico e o adsorvido ao material particulado, são os que mais oferecem risco ambiental pela aceleração da eutrofização dos mananciais. Enquanto o fósforo inorgânico e na forma dissolvida são assimilados rapidamente pelos organismos aquáticos, aqueles são solubilizados gradualmente ao longo do tempo (Uusitalo *et al.*, 2001), tornando-se inteiramente biogeodisponível.

Os impactos ambientais, por causa da perda de fósforo, tornar-se-ão mais iminentes, uma vez que a utilização agrícola de resíduos orgânicos tais como lodo de esgoto tem se mostrado bastante promissora, tanto como fonte de nutrientes e condicionador de solos, quanto como alternativa de reciclagem que melhor se enquadra no conceito de desenvolvimento sustentável (Bettiol *et al.*, 2003) por apresentar uma solução de longo alcance para a disposição adequada desse resíduo.

Dentro desse contexto, o objetivo do trabalho é avaliar a distribuição do fósforo no solo e seu transporte para o ambiente hídrico a partir de uma área agrícola cultivada com milho que recebeu lodo de esgoto.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo está sendo desenvolvido em um Latossolo Vermelho eutroférrico de textura argilosa e água de enxurrada coletadas no Centro Experimental Central do Instituto Agronômico, onde têm sido aplicadas doses de lodo de esgoto, desde o ano de 2001.

A área experimental, com 10% de declividade, é dividida em subparcelas de 4 x 25m, onde se tem cultivado milho em contorno, com espaçamento entrelinhas de 0,90m e 5 plantas por metro. O delineamento experimental é

inteiramente casualizado, com três tratamentos: L0 (385kg/ha de NPK– 4-14-8, o que equivale a 23,55kg P/ha), L1 (uma vez a dose necessária de N para a cultura do milho, o que correspondeu a 10Mg de lodo e 107kg P/ha) e L2 (duas vezes a dose L1, 20Mg de lodo e 214kg P/ha), com quatro repetições, totalizando 12 parcelas.

Na primeira amostragem de solo (45 dias após aplicação do resíduo) foram coletadas em dois canteiros (L0 e L2) 77 amostras georreferenciadas da seguinte forma: 21 no cume e sopé e 35 na parte intermediária das parcelas. Nestas amostras foram determinados os teores de P resina, matéria orgânica (MO), pH, K, Ca, Mg e acidez potencial, cujas metodologias estão descritas em Raij (2001).

As amostras de água foram coletadas em todas as doze parcelas do experimento. A tabela 1 apresenta os eventos de chuva e seus respectivos volumes. Nas amostras não filtradas com membrana de acetato-celulose de porosidade 0,45µm, estão sendo avaliados os teores de fósforo total (PT) e nas amostras filtradas os teores de PT dissolvido (PTD), fósforo reativo dissolvido (PRD) e fósforo orgânico (PO). Os PT e PTD são determinados por espectrometria de emissão óptica induzida por plasma (Haygarth *et al.*, 1999), o PRD por colorimetria (Pierzynski *et al.*, 2000) e o PO é determinado pela diferença entre PTD e PRD. Nestas amostras também foi determinado o pH. Todas as análises foram conduzidas em triplicatas.

O transporte de P pela enxurrada foi avaliado por Teste Tukey a 5% de probabilidade entre os parâmetros de dose (L0, L1 e L2), o volume de chuva e os teores de fósforo total (PT), fósforo reativo dissolvido (PRD) e fósforo orgânico (PO) e a distribuição espacial de P no solo foi avaliada geoestatisticamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias revelaram, nesse primeiro estágio do trabalho, que as concentrações de P nas enxurradas não sofreram efeitos significativos das doses L0, L1 e L2, a 5% de probabilidade. No entanto, o volume de chuva influenciou significativamente as concentrações do elemento na água. Apesar de não ter havido diferenças entre as formas de fósforo e as doses, as concentrações dele nas enxurradas excederam os limites para a eutrofização que, segundo a U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 0,01mg PRD /L e 0,02 mg PT/L são suficientes para causar danos ambientais.

De modo geral, as concentrações de fósforo foram maiores nos primeiros eventos das chuvas 1 e 2 diminuindo nos posteriores, exceto para o evento 7, quando houve um pequeno acréscimo de fósforo na enxurrada (Fig. 1). Esses resultados sugerem que a perda de fósforo é maior no período inicial da aplicação do adubo (L0) ou do lodo de esgoto (L1 e L2) e este efeito pode ser atribuído à instabilidade do solo, o qual teve inicialmente a camada superficial revolvida para a incorporação dos insumos.

Observou-se também, que não houve correlação entre os volumes de chuva e as concentrações de P na água, o que não era esperado. No evento 7, por exemplo, o volume de chuva foi maior e ocorreu num curto intervalo de tempo (dias) em relação ao evento 6 (Tabela 1). Dessa forma, presumia-se que a concentração de fósforo fosse menor, uma vez que houve perda do elemento no evento 6 e que ocorreria uma diluição em virtude do aumento do volume de chuva. Entretanto, a concentração de fósforo na água aumentou. Neste caso, a intensidade das chuvas e os volumes gerados de enxurrada podem estar condicionando a perda de fósforo por escoamento superficial. Em experimento com simulação de chuva em laboratório, Sharpley & Moyer (2000) verificaram que com eventos sucessivos de chuva as concentrações de P inorgânico e orgânico decresceram quando testaram vários tipos de adubos orgânicos, embora a intensidade e o tempo de duração das chuvas, neste experimento, tinham sido fixados em 70mm por 30min.

Em relação às formas de fósforo as concentrações para PT e PRD foram na ordem: L2 > L1 > L0. Porém houve eventos onde L0 > L1 e L2, como pode ser observado na primeira coleta de enxurrada (Fig. 1). Atribui-se a esse fato as propriedades do lodo: material húmico estabilizado cuja característica é liberar nutrientes ao longo do tempo pela ação dos microrganismos. Sendo assim, na primeira chuva após a aplicação do lodo, o fósforo desses talhões poderia estar menos disponível. Resultados semelhantes foram obtidos por Tabbara (2003). Em seu trabalho, foi observado que em 24h após aplicação de resíduo líquido de suinocultura as concentrações de PRD na enxurrada foram mais baixas do que quando fertilizantes eram incorporados ao solo. O PO das enxurradas oscilou muito pouco entre os eventos, apresentando baixa tendência para maiores concentrações em L1 e L2. Era esperada perda maior de PO com o acúmulo de lodo na superfície do solo. Dessa forma, outros fatores podem estar controlando a dissolução das formas orgânicas na enxurrada. Em adição, a concentração de PO no resíduo pode ser baixa em relação às formas inorgânicas.

A distribuição de P no solo ocorreu de forma diferente para L0 e L2 (Fig. 3), sendo a concentração, respectivamente, maior no sopé e na parte intermediária do talhão. Isto mostra que está havendo interação da enxurrada com o solo, provocando variação da concentração do nutriente pela área estudada. Tal interação pode estar sendo controlada pelo pH, concentração de MO, Ca, Mg, Fe e Al no solo.

O pH das enxurradas foi constante entre as doses L0, L1 e L2, sendo as médias 7,19, 7,13 e 7,15 respectivamente, mas oscilou entre 6,64 a 7,54 com o volume de chuva (Fig. 2). No solo, a aplicação de lodo diminuiu o pH para 4,1 quando comparado com o controle, pH 6 (Tabela 2). As variações de pH no solo e na água, relacionadas às características químicas do solo (Tabela 2), podem refletir na distribuição do fósforo no solo. O pH da chuva é levemente baixo e quando entra em contato com a superfície do solo, podem ocorrer trocas de íons H^+ e OH^- e conseqüentemente alterar os valores de pH do sistema solo/água. A concentração de Ca e Mg em L0 foi 2 e 3 vezes

maior que em L2 e nesse talhão a acidez potencial foi 5 vezes maior que naquele. Isso indica que em pH menor que 5,8 os fosfatos de ferro e alumínio controlam a concentração de fósforo no meio. Acima desse valor, são os de cálcio e magnésio (Berkleiser *et al.*, 1980). Entretanto, a disponibilidade e a movimentação do fósforo ocorre, geralmente, em valores de pH entre 6 e 7 (McDowell, 2004). Outra possível causa dessa variação de P pode ser a concentração de matéria orgânica no solo, a qual foi, em média, 84,4 para L2 e 27,8 para L0. Da mesma forma, a média da concentração de P no solo, foi 132,8mg/kg para L0 e 60,4mg/kg para L2. A matéria orgânica, portanto, pode estar afetando a capacidade de sorção e retenção desse elemento no solo. E essa interação MO-P, pode estar sendo influenciada pelos metais Fe, Mn e Al, cujas concentrações são altas, tanto no solo como no resíduo (dados não apresentados). Segundo Riggall (2005), o P não se associa diretamente com a MO devido às características aniônica destas espécies e os metais afetam a morfologia dos agregados propiciando a interação P-MO-complexos metálicos.

CONCLUSÃO

- 1- O lodo de esgoto bem como fertilizantes inorgânicos são potenciais poluidores, uma vez que as concentrações de P nas enxurradas excederam o limite para a eutrofização das águas.
- 2- A distribuição do P no solo e seu transporte pela enxurrada são controlados pela interação de vários fatores, tais como pH, concentração de matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio e cálcio, intensidade e duração da chuva e volume de enxurrada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Berkheiser, V. E.; Street, J. J.; Rao, P. S. C.; Yuan, T. L. 1980. Partitioning of inorganic orthophosphate in soil-water systems. Agricultural Experiment Station, University of Florida, Gainesville, p.:179-211.
- Bettiol, W.; Camargo, O. A. 2003. *Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Artigos técnicos de pós-graduação. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/ECS/WORD/LodoInstitutoDeEducacaoTecnologica.htm>
- Börling, K. Otabong, E. Barberis, E. 2004. Soil variables for predicting potential phosphorus release in Swedish noncalcareous soils. *Journal of Environmental Quality*, **33**:99-106.
- Correll, D. L. 1998. The role phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. *Journal of Environmental Quality*, **27** (2):261-266.
- Haygar, P. M.; Jarvis, S. C. 1999. Transfer of phosphorus from agricultural soils. *Adv. Agron.*, **66**:195-249.
- McDowell, R. W.; Biggs, B. J. F.; Sharpley, A. N.; Nguyen, L. 2004. Connecting phosphorus loss from agricultural landscapes to surface water quality. *Chemistry and Ecology*, **20**:1-40.
- Meurer, J. E.; Rheinheimer, D.; Bissani, C. 2006. A. Fenômenos de sorção em Solos. In: MEURER, E. J. *Fundamentos de química do solo*. Editora Gênesis. Porto Alegre, RS, pp.: 117 – 162.
- Pierzynski, G. M.; Sims, J. T.; Vance, G. F. 2000. Soils and environmental quality. 2ª ed. Washington, D.C. 185p.
- Raij, B. van. 1981. *Avaliação da fertilidade do solo*. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fósforo/ Instituto internacional da potassa, 142pp.
- Raij, B. van. 2001. *Análise química para a avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas. Instituto Agrônomo de Campinas, 285pp.
- Riggall, J.; Wandruszka, R. von. 2005. Binding of inorganic phosphate to dissolved metal humates. *Talanta*, **66**:372-375.
- SHARPLEY, A. N.; MOYER, B. 2000. Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *Geoderma*, **67**:1-15.
- Sharpley, A. N.; McDowell, R. W.; Kleinman, P. J. A. 2001. Phosphorus loss from land to water: integrating agricultural and environmental management. *Plant and soil*, **237**:287-307.
- Smil, V. 2000. Phosphorus In The Environment: Natural Flows and Human Interferences. *Annual Reviews Energy Environmental*, **25**:53-88.
- Tabbara, H. 2003. Phosphorus loss to runoff water twenty-four hours after application of liquid swine manure or fertilizer. *Journal of Environmental Quality*, **32**:1044-1054.
- Uusitalo, R.; Turtola, E.; Puustinen, M.; Paasonen-Kivekas, M.; Uusi-Kaimppilä, J. 2003. Contribution of particulate phosphorus to runoff phosphorus bioavailability. *Journal Environmental Quality*. **32**:2007 – 2016.

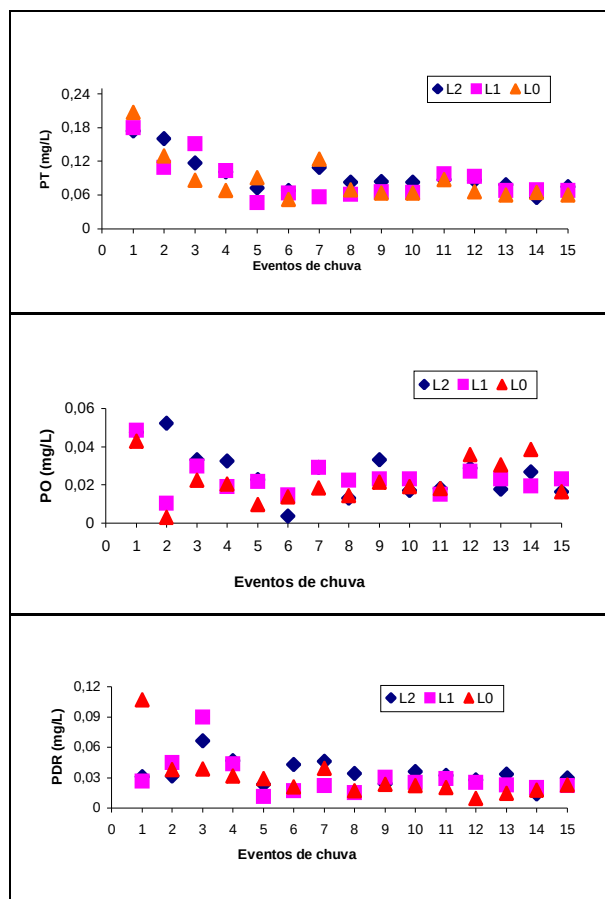


Figura 1. Concentração de PT, PDR e PO nas enxurradas.

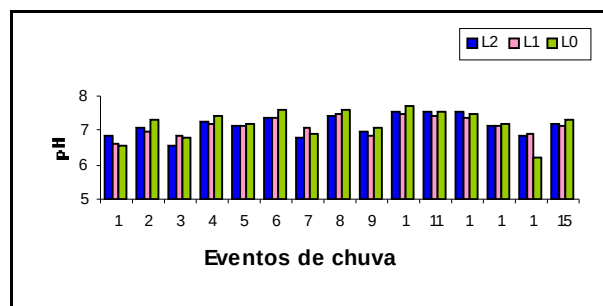


Figura 2. Variação de pH entre as amostras

Tabela 1. Eventos e volumes de chuva

Chuva	Data	Volume (mm)
1	02/11/2006	36,60
2	15/11/2006	13,40
3	20/11/2006	14,00
4	26/11/2006	18,80
5	27/11/2006	45,60
6	04/12/2006	14,60
7	05/12/2006	54,70
8	07/12/2006	13,80
9	18/12/2006	23,00
10	21/12/2006	11,70
11	23/12/2006	16,30
12	25/12/2006	22,50
13	26/12/2006	24,40
14	01/01/2007	51,00
15	04/01/2007	39,10

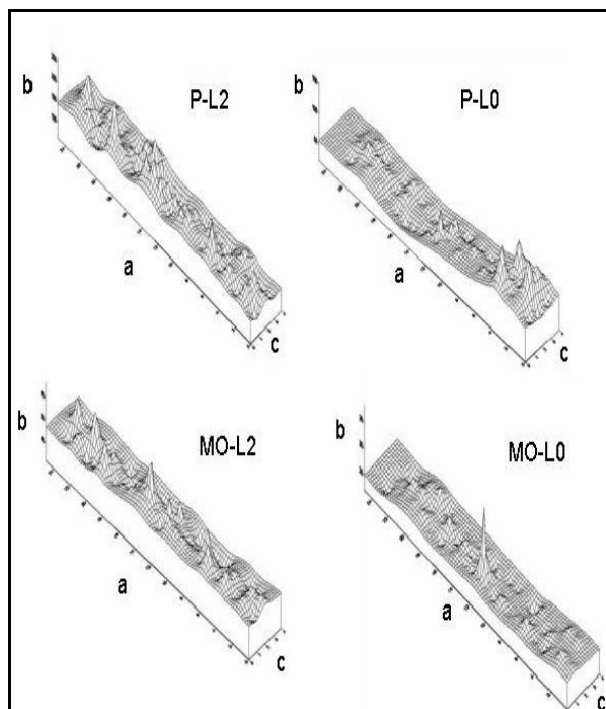


Figura 3. Distribuição espacial de P no solo, onde a = comprimento da parcela, b = concentração e c = largura da parcela. P-L0 e P-L2 = concentração de P no talhão testemunha e L2, respectivamente. MO-L0 e MO-L2 = concentração de MO no talhão testemunha e L2.

Tabela 2. Características químicas do solo 45 dias após a aplicação de lodo de esgoto

	UNIDADE	L0	L2
M.O.	g/dm ³	25,7	47,0
V%	%	78,2	25,7
C.T.C.	mmol _c /dm ³	101,2	140,4
S.B.	mmol _c /dm ³	79,9	35,7
H+Al	mmol _c /dm ³	21,1	104,7
P	mg/dm ³	60,4	132,8
Mg	mmol _c /dm ³	26,7	7,4
Ca	mmol _c /dm ³	49,8	26,7
K	mmol _c /dm ³	3,4	1,6
pH	-	6,0	4,1

The Attenuation of Concentrations Model Applied for the Evaluation of Mercury Mobility in the Sediments of the Sepetiba Bay, Brazil

Julio C. Wasserman¹, Emmanoel V. Silva-Filho² and Renato G. S. Barcellos¹

¹ Departamento de Análise Geo-Ambiental – Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, sala 416. Av Litorânea, s/nº, Boa Viagem, Niterói, RJ, Brazil, 24210-340. e-mail: geowass@vm.uff.br

² Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense. Outeiro de São João Batista s/nº, Centro, Niterói, RJ, 24020-007

ABSTRACT

In this work we apply the model of attenuation of concentrations for the determination of the mobility of mercury in Sepetiba bay, Brazil. The total mercury concentrations in 28 sediment samples were obtained from previous work. The model is based on an evaluation of the distances between concentration contours and it yields a distribution of attenuation map. The results indicate the presence of a geochemical barrier that spreads mercury inputs from continental waters to the North-western part of the bay.

KEYWORDS: mercury, spatial distribution, Sepetiba Bay

INTRODUCTION

A number of studies had indicated that there is a lack of correlation between total metal concentrations and toxicity (*e.g.*: Kraepiel, Chiffoleau et al., 1997; Duursma, 1998). In these studies, the chemical associations of metals were considered more important, in defining its toxicity, than total concentrations alone. Chemical associations are also important in determining mobility, which in turn, will outline the boundaries affected by the toxic metal.

The search for determining chemical associations of metals gave rise to the development of a myriad of chemical procedures that selectively extract metals, among them, the partial extractions and sequential extractions are the most widespread (Tessier, Campbell et al., 1979; Barrocas & Wasserman, 1998). Even though the selective procedures have been used since the early seventies, until today, these methods are subject to criticism, for they do not reproduce environmental condition, but are mere operational extractions (Biester & Scholz, 1997; Sheppard & Stephenson, 1997). The search for procedures that yield reliable informations on the mobility of metals is far from being resolved. Nonetheless, the procedures developed until now, that were described above, are focused on chemical or physical fractionations, that frequently are operational and do not reproduce environmental processes. New procedures, based on geographical modelling have not yet been fully tested and may represent a promising path for evaluating metal mobility.

In the present work an evaluation of mercury mobility and contamination in Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, was carried out. With the results of total mercury concentrations (Veek, Silva-Filho et al., 2007), an improvement of the attenuation of concentrations model, conceived by Wasserman & Queiroz (2004) was applied to the sediments of the bay. The model intends to assess mobility of mercury in the sediments and is based on the spatial distribution of the element in surface sediments.

METHODS

In Sepetiba Bay, an industrial park is responsible for the inputs of large amounts of heavy metals, attaining the coastal areas through the rivers (Barcellos, 1995), or through atmospheric deposition (Silva-Filho, Wasserman et al., 1998). Among the metals that constitute serious contaminants in the bay, Zn, and Cd were studied by various authors (*e.g.*: Barcellos, 1995), who observed mean concentrations in the sediments of 824 mg kg⁻¹ and 4.24 mg kg⁻¹ respectively. In a recent work, Salgado lopes (2004) observed alarming mercury concentrations (around 600 ng g⁻¹) in a tidal flat of the north-eastern part of the bay.

Veek, Silva-Filho et al. (2007) collected 28 samples within the bay, during the year 1995 and carried out mercury measurements by cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS) and their results were used to apply the attenuation model here presented. They also carried out granulometry (<63µm) and total carbon measurements.

The principle of the attenuation of concentrations was described in Wasserman & Queiroz (2004). Figure 1 is a scheme of the distribution of segments set between subsequent contours. Each segment is plotted in Cartesian coordinates (as shown in the right side of Figure 1) and the value of the slope is calculated. As it can be seen in the graphs of Figure 1, the steeper is the slope, the higher is the slope coefficient. The use of the slope coefficient instead of the distance alone permits to avoid tendencial results that should appear as function of the choice of the intervals between contours. Therefore, results from different situations can be inter-compared. An adequate number of attenuation values were calculated and plotted in the median of each segment. Each value of attenuation represents the decay in metal concentrations for the segment. Another map of contours was then constructed with the values of attenuation, where areas of highest attenuation correspond to the spots where the metal is less mobile. In the hot spot

(highest concentration spot), segments should start from a central value and the highest value obtained in this hot spot should be used as a starting point. The model can be constructed in situations with only one hot spot but also with multi-hot spots environments.

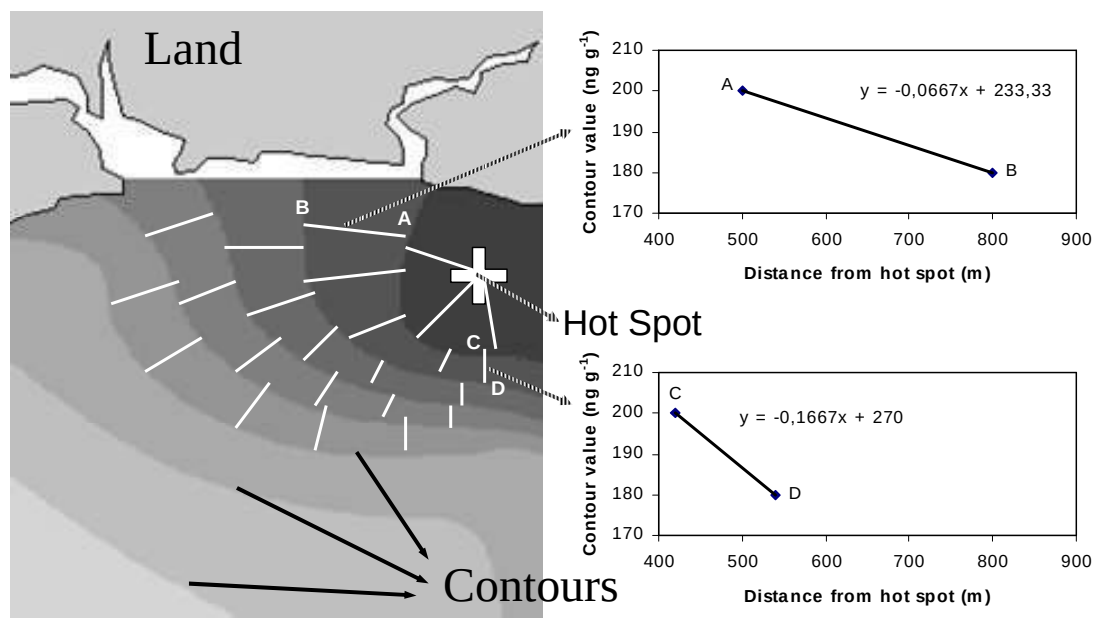


Figure 1: Scheme of the construction of the model of attenuation of concentrations

RESULTS AND DISCUSSIONS

The Figure 2 shows the distribution of mercury concentrations in the sediments of the Sepetiba Bay (from Veek, Silva-Filho et al., 2007). The values obtained from sediments collected in 1995, indicate that anthropogenic mercury inputs were still mild in the studied environment ($< 30 \text{ ng g}^{-1} - 108.6 \text{ ng g}^{-1}$). These values are considerably low when compared with the neighbouring Guanabara Bay, where concentrations as high as 3700 ng g^{-1} were observed (Wasserman, Freitas-Pinto et al., 2000). Nevertheless, it is not to be overlooked that mercury is an extremely dangerous contaminant and it is ubiquitously present in anthropic by-products.

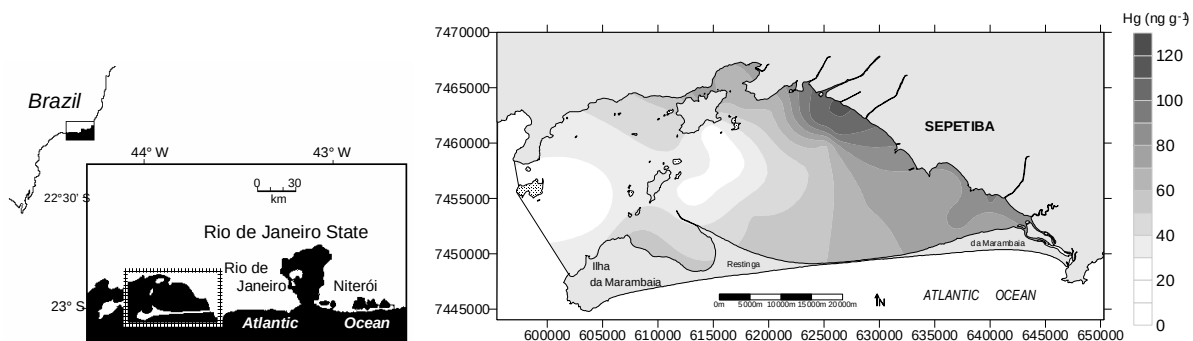


Figure 2: Location of the study area and distribution of mercury concentrations (after Veek, Silva-Filho et al., 2007).

The distribution of concentrations of mercury in the Sepetiba Bay, as shown in Figure 2, indicates a main source associated with the most important freshwater inputs, in the Northern part of the bay. There seems to exist a spreading of the mercury contamination to the West, also observed by Pellegatti, Figueiredo et al. (2001), Leitão-Filho (1995) and Wasserman, Silva-Filho et al. (1991) for other metals that was attributed to a clockwise water circulation pattern within the bay (Signorini, 1980). Another important characteristic that may affect mercury mobility is the redox potential that as stated by Veek, Silva-Filho et al. (2007) indicates very reducing conditions in the western part of the bay. These reducing conditions also favour carbon and sulphide accumulation that are outstanding geochemical carriers for mercury (Barrocas & Wasserman, 1998; Kim, Brown Jr. et al., 2000). It is expected that these compounds should retain mercury in the sediment, yielding immobilization.

Figure 3 shows the distribution of attenuation in the Sepetiba Bay. The values were multiplied by -1000 , for easier visualisation. The comparison of these results with those obtained by (Wasserman & Queiroz, 2004) for the same metal in the Tainheiros Cove, Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil ($A > 770$), indicates that attenuation in Sepetiba Bay is considerably reduced and that comparatively, mercury is more mobile. On the other hand, another study using attenuation of concentrations model in Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Wasserman & Moutella, 2004), presented lower values for mercury attenuation ($8 > A > 11$). The authors suggest that the lower values should be attributed to the presence of diffuse sources of this metal. Nonetheless, in Guanabara Bay there is a very significant point source that is a chlor-alkalis plant, and there is a very clear hot spot associated with it. They also state that associations with organic matter may be responsible for the mobilisation of the metal. It is interesting to note that the response of the model is not associated with absolute concentrations. In Sepetiba, the concentrations are low and the A values are intermediate; in Guanabara Bay concentrations are very high and attenuation is low and in Tainheiros, concentrations are intermediate and A values are very high.

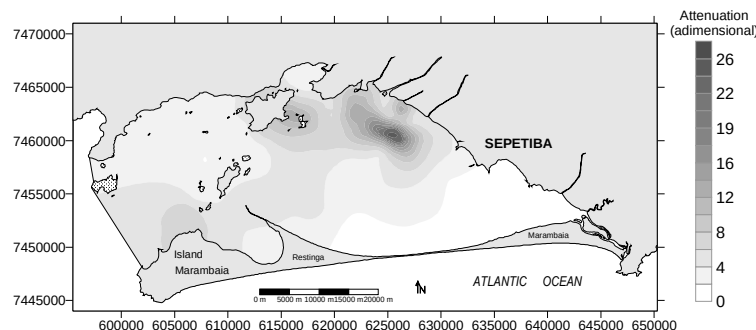


Figure 3: Map showing the distribution of attenuation values in Sepetiba Bay

The model can only infer the degree of mobility of the metal; it does not state whether mobility is attributed to hydrodynamics, chemistry or sedimentology. In the Tainheiros Cove (Wasserman & Queiroz, 2004), the highest attenuation values were observed in an area of extremely stagnant hydrodynamics, where reducing conditions may increase organic matter contents and may also affect sulphur chemistry. In such conditions the authors state that suitable conditions for the retention of mercury as mercury sulphides or organic matter mercury complexes were established.

In Figure 3, it is possible to identify an area of higher values of attenuation 1500 meters South-west from the freshwater sources. Actually, as expected, the higher values of attenuation are not associated with the hot spot of Figure 3, which is rather associated with the river mouths. Still focusing on Figure 3, it can be drawn that the highest attenuation values constitute a geochemical barrier that runs parallel to the coast, avoiding spreading of the contaminants throughout the bay. On the other hand, mercury seems to be spread to the Southeast, as it had already been observed in the distribution map. In the other areas, attenuation is lower indicating that no accumulation/retention areas exist in the Bay.

Although it can not be stated from the above results which metal complexes are present in the system, very useful indications of their mobility may be used together with speciation and fractionation procedures, in order to better understand the behaviour and toxicity of these contaminants in the environment.

CONCLUSIONS

In this work, results of a model that estimate mobility of mercury in sediments were presented. The model is intended to help the design of more detailed studies on speciation and fractionation. It is also useful for the interpretation of speciation and fractionation studies, giving a spatial perspective for the metal mobility studies. Although we presented here only data for mercury, the model can be applied for any contaminant present in the sediment.

The results graphically indicate the presence of a geochemical barrier that obstructs the spreading of mercury throughout the bay. Therefore, as mercury leaves the fresh water environment, it is immediately carried to the west and then it goes settling down in the North-western part of the bay. The reasons for the presence of such geochemical barrier are not clear from the results of the model, but it is probable that hydrodynamics is not the only responsible for such a steep behaviour.

The comparison with other similar environments in Brazil indicates that attenuation of concentrations for mercury are extremely variable in different environment, ranging from 1 (Guanabara Bay) up to 770 (Tainheiros Cove), and the results from Sepetiba bay are intermediary (1 - 28). Presently we are carrying out speciation/fractionation studies on a set of 65 samples from Sepetiba Bay that will provide a more precise calibration of the model.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Authors are grateful to CNPq (Brazilian Council of Science and Technology) for financial support (grant # 521008/1994-8)

REFERENCES

- Barcellos, 1995: Geodinâmica do Cd e Zn na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro., Department of Geochemistry, Universidade Federal Fluminense, 168.
- Barrocas & Wasserman, 1998: Mercury behaviour in sediments from a sub-tropical coastal environment in SE Brazil. *Environmental Geochemistry in the Tropics*, 1st ed. Wasserman, Silva-Filho & Villas-Boas, Eds., Springer-Verlag, 171-184.
- Biester & Scholz, 1997: Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environmental Science & Technology*, **31**:233-239.
- Duursma, 1998: Are tropical estuaries environmental sinks or sources? *Environmental Geochemistry in the Tropics*, 1st ed. Wasserman, Silva-Filho & Villas-Boas, Eds., Springer-Verlag, 273-294.
- Kim, Brown Jr. & Rytuba, 2000: Characterization and speciation of mercury bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy. *The Science of the Total Environment*, **261**:157-168.
- Kraepiel, Chiffoleau, Martin & Morel, 1997: Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**:1421-1436.
- Leitão-Filho, 1995: Distribuição de Metais Pesados nos Sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 46.
- Pellegatti, Figueiredo & Wasserman, 2001: Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newsletter*, **25**:163-171.
- Salgado Lopes, 2004: Fracionamento geoquímico do mercúrio relacionado à atividade bacteriana em sedimentos de manguezal, Departamento de Geoquímica, University Federal Fluminense, 170.
- Sheppard & Stephenson, Eds., 1997: *Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediments*. Vol. 85. *Les Colloques*, INRA Editions, 69-97 pp.
- Signorini, 1980: A study of the circulation in bay of the Ilha Grande and Bay of Sepetiba. Part II. A assesment to the tidally and wind-driven circulation using a finite element numerical model. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, **29**:57-68.
- Silva-Filho, Wasserman & Lacerda, 1998: History of metal inputs recorded on sediment cores from a remote environment. *Ciência e Cultura. Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, **50**:374-376.
- Tessier, Campbell & Bison, 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**:844-851.
- Veek, Silva-Filho, Wasserman, Sella, Santos & Lacerda, 2007: Mercury distribution in sediments of a sub-trpical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **21**:50-57.
- Wasserman & Queiroz, 2004: The attenuation of concentrations model: A new method for assessing mercury mobility in sediments. *Quimica Nova*, **27**:17-21.
- Wasserman & Moutella, 2004: Attenuation of Metallic Concentrations Model Applied to a Polluted Bay in Brazil. *Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Contaminated Sediments*, Porta & Pellei, Eds., Battelle Press, F101-F108.
- Wasserman, Freitas-Pinto & Amouroux, 2000: Mercury Concentrations in Sediment Profiles of a Degraded Tropical Coastal Environment. *Environmental Technology*, **21**:297-305.
- Wasserman, Silva-Filho, Patchineelam & Bidarra, 1991: The role of hydrodynamic patterns on suspended matter metal behaviour as related to sediments in Sepetiba Bay (Brazil). *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Edinburg, CEP Consultants, 531-534.

A relação biodiversidade – geoquímica no contexto de áreas recuperadas: estudo de caso em São Mateus do Sul, Estado do Paraná, Brasil.

José Maria Filippini Alba¹, Rosa Lia Barbieri¹, Carlos Augusto P. da Silveira², Carlos Alberto Flores¹, Marilice Cordeiro Garrastazú³ e Gustavo Heiden².

¹ Embrapa Clima Temperado, BR 392 km 78, Caixa Postal 403, CEP Pelotas – RS, Brasil, fili@cpact.embrapa.br; barbieri@cpact.embrapa.br; flores@cpact.embrapa.br

² Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária Edmundo Gastal - FAPEG, BR 392 km 78, Caixa Postal 403, CEP 96001 – 970 Pelotas – RS, guto@cpact.embrapa.br; heiden@cpact.embrapa.br

³ Embrapa Florestas, Estrada da Ribeira, km 111, Caixa Postal 319, CEP 83411-000 Colombo – PR, Brasil, marilice@cnpf.embrapa.br

Abstract

Reclaiming areas degraded by mining operations is a legal activity with potential for biodiversity and geochemistry applications. Trace elements contents in plants and soils from São Mateus do Sul region, state of Parana, Brazil were considered in this work. Geochemical signatures of plants and soils were different according to local environment, with characteristic features for soil derived from basalt.

Keywords: biogeochemistry, biodiversity, pedology

Introdução

A recuperação de áreas degradadas pela mineração trata-se de uma atividade transdisciplinar, regida pela Constituição Federal de 1988, em expansão no Brasil. Nesse contexto, o monitoramento da biodiversidade vem oferecendo subsídios para a avaliação do contraste entre os estágios pré e pós-exploração, assim como da evolução do sistema no decorrer do tempo (WILSON et al., 1996). Do ponto de vista geoquímico surgem dúvidas em relação à distribuição dos elementos traços e moléculas orgânicas no ambiente, em função da ruptura do equilíbrio ecológico e da reacomodação das camadas geológicas.

O estudo envolveu áreas recuperadas no município de São Mateus do Sul – PR, onde ocorre a exploração comercial de folhelho pirobetuminoso. Depois de processado, o folhelho é alocado *in situ*, em camadas alternadas junto a outros materiais, envolvendo principalmente estéreis da mineração (Porto Alegre 2001).

Foram avaliados locais no contexto regional, em situações geológicas diferenciadas, alguns inócuos e outros afetados pelo processo de mineração, onde foram amostradas diversas plantas e realizados perfis de solos, sendo as amostras analisadas por métodos multielementares. Os resultados preliminares sugerem uma situação controlada em relação aos elementos traços nas áreas recuperadas, sendo que os solos da região e, como consequência, as plantas associadas, possuem assinatura geoquímica característica.

Metodologia

As plantas foram coletadas no contexto regional (São Mateus do Sul - PR e Paulo Frontim - PR), sendo que os 3 locais considerando no presente trabalho podem ser descritos da seguinte maneira: (1) Área recuperada com plantio florestal em março de 1984 – AR84; (2) Jazida de folhelho pirobetuminoso ainda não minerada – FN; (3) Solo derivado de basalto - SB. Os perfis de solos foram realizados nos mesmos locais. Todos os pontos de coleta foram registrados segundo sistema de posicionamento global – GPS.

Para a coleta e análise de tecido vegetal foram determinadas seis espécies com ampla ocorrência nos três locais de estudo: *Mimosa scabrella* (bracatinga), *Zanthoxylum rhoifolium* (mamica-de-cadela), *Baccharis dracunculifolia* (alecrim-do-campo), *Schinus terebenthifolius* (aroeira vermelha), *Pteridium aquilinum* (samambaia-do-campo) e *Ilex paraguariensis* (erva-mate). As amostras foram desidratadas a 60 °C e separadas em caule e folhas para posterior análise química por absorção atômica, no caso do Hg, e por espectrometria de emissão por plasma induzido nos outros casos. As amostras de solos foram secadas a 60°C, peneiradas para a fração inferior a 1 mm e analisadas por fluorescência de raios X.

Resultados e discussão

O teor dos elementos maiores e traços no tecido vegetal e nos solos encontra-se, em geral, bem enquadrado se comparado aos valores orientadores da CETESB (Cassarini et al. 2001). A principal exceção foi observada em **As** para os solos, porém, com valores abaixo do limiar para intervenção no uso industrial ($100 \mu\text{g.g}^{-1}$), no entanto, o teor máximo para o solo, no presente estudo, corresponde ao solo derivado de basalto (Tab. 1). Ao comparar com concentrações médias máximas em hortaliças (Kabata-Pendias & Pendia 1984), as plantas apresentam diferenças significativas principalmente para os solos associados à jazida de folhelho (FN) e ao basalto (SB).

Tabela 1. Valores máximos para os teores de elementos selecionados em tecido vegetal desidratado (folhas, matéria seca), considerando as seis espécies coletadas, segundo o local de amostragem, junto aos valores originais do horizonte superficial dos perfis de solos. AR84 = área recuperada com plantio florestal em 1984; FN = jazida de folhelho ainda não explorada; SB= solo derivado de basalto.

Variável	Unidade	Valores máximos - tecido vegetal			Valores originais - solos		
Local	Não	AR84	FN	SB	AR84	FN	SB
Horizonte	Não	Não	Não	Não	Alóctone	Ap	Ap
Profundidade	cm	Biota	Biota	Biota	0 – 33	0 - 30	0 - 36
Si	$\mu\text{g.g}^{-1}$	1815	1471	1449	170618	202404	159399
Al	$\mu\text{g.g}^{-1}$	289	730	1343	8333	5396	10072
Ti	$\mu\text{g.g}^{-1}$	22	62	100	73037	55571	75418
Fe	$\mu\text{g.g}^{-1}$	256	6625	1027	43016	29027	45814
Mg	$\mu\text{g.g}^{-1}$	5845	4496	5342	3016	6031	1809
Ca	$\mu\text{g.g}^{-1}$	8903	17195	13551	357	858	572
Na	$\mu\text{g.g}^{-1}$	461	864	388	408	593	371
P	$\mu\text{g.g}^{-1}$	2207	3196	2309	3238	5396	2200
K	$\mu\text{g.g}^{-1}$	17650	23677	22452	196	305	262
Mn	$\mu\text{g.g}^{-1}$	4979	2418	1507	311	311	778
S	$\mu\text{g.g}^{-1}$	7432	3742	6517	687	437	267
As	$\mu\text{g.g}^{-1}$	< 2	< 2	< 2	36	15	53
Ba	$\mu\text{g.g}^{-1}$	99	67	60	208	365	146
Cd	$\mu\text{g.g}^{-1}$	< 0,2	< 0,2	1,4	Nd	nd	nd
Cr	$\mu\text{g.g}^{-1}$	1	15	2	79	70	79
Cu	$\mu\text{g.g}^{-1}$	28	20	16	61	57	58
Hg	$\mu\text{g.g}^{-1}$	< 0,02	< 0,02	< 0,02	Nd	nd	nd
Mo	$\mu\text{g.g}^{-1}$	1,4	1,4	1,8	6,8	1,3	12
Ni	$\mu\text{g.g}^{-1}$	6,2	4,3	2,8	17	15	17
Pb	$\mu\text{g.g}^{-1}$	0,6	0,4	0,7	51	41	55
V	$\mu\text{g.g}^{-1}$	0,8	0,5	2,2	182	145	206
Zn	$\mu\text{g.g}^{-1}$	59	57	81	46	70	59
Espécimes	Não	6	6	5	1	1	1

Os dados da Tabela 1 sugerem assinaturas características para tecido vegetal e solos, com alguns elementos mostrando sensibilidade para as variações inter-locais. Destaca-se que no caso da área recuperada (AR84) houve uma modificação do solo original, em função do processo de mineração, sendo colocado no seu lugar um material alóctone, em escala local, correspondente a uma mistura dos horizontes A e B originais (Porto Alegre 1995).

Para confirmar as observações acima, foram elaborados diagramas multielemento considerando três espécies vegetais (*Baccharis*, *Mimosa* e *Zanthoxylum*) para folhas (matéria seca) sendo as concentrações comparadas às correspondentes para o solo local (Figs. 1 e 2). Observa-se que a assinatura das plantas não acompanha as variações dos solos associados, à exceção do K, onde acontecem picos sobrepostos. Os gráficos sugerem que as plantas foram eficientes para extração de Ca, Cu, Ni e S. *Mimosa* apresenta enriquecimento em Fe e Cr, associado ao solo derivado de basalto (Fig. 2), em relação à área recuperada (Fig. 1), sugerindo um estágio ainda prematuro para o processo de recuperação.

Conclusão

Foram apresentados resultados preliminares, relativos aos solos e plantas da região de São Mateus do Sul, que sugerem uma situação controlada em relação aos elementos traços nas áreas recuperadas. O basalto, por ser uma rocha enriquecida nesses elementos, deriva em um solo com assinatura característica. A assinatura geoquímica das plantas e dos solos apresenta-se diferenciada, com sobreposição para poucos elementos. A evolução do processo de recuperação deverá ser acompanhado por meio de monitoramentos sequenciais, separados por períodos de 2-3 anos, até atingir um estado de equilíbrio.

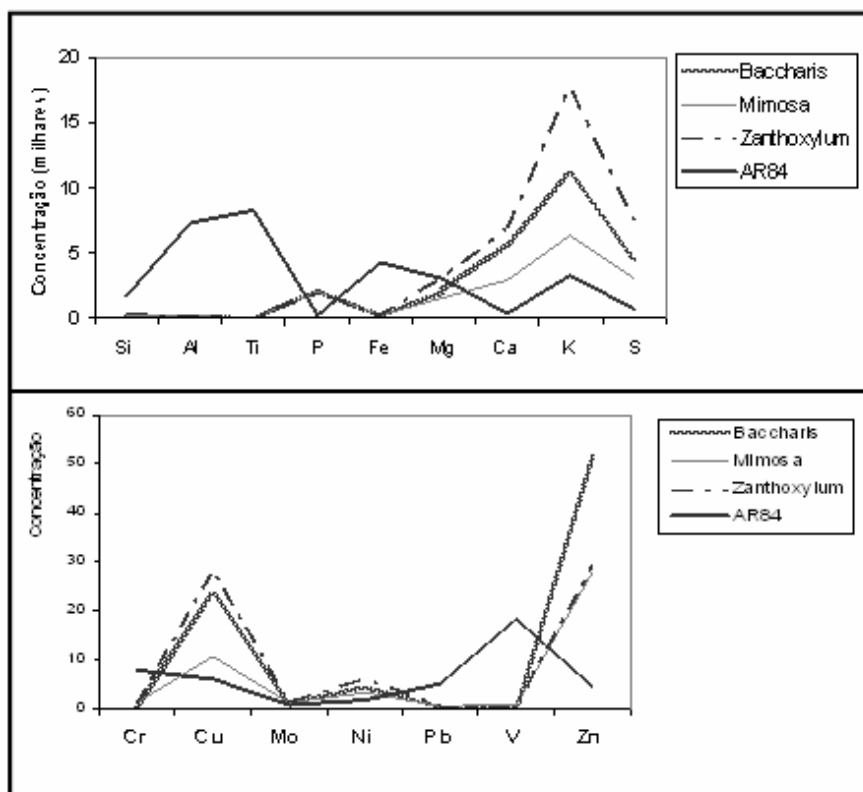


Figura 1. Diagramas comparativos das concentrações dos elementos químicos indicados ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) em espécies vegetais selecionadas (folhas, base seca) em relação à área recuperada com implantação de floresta em 1984 – AR84.

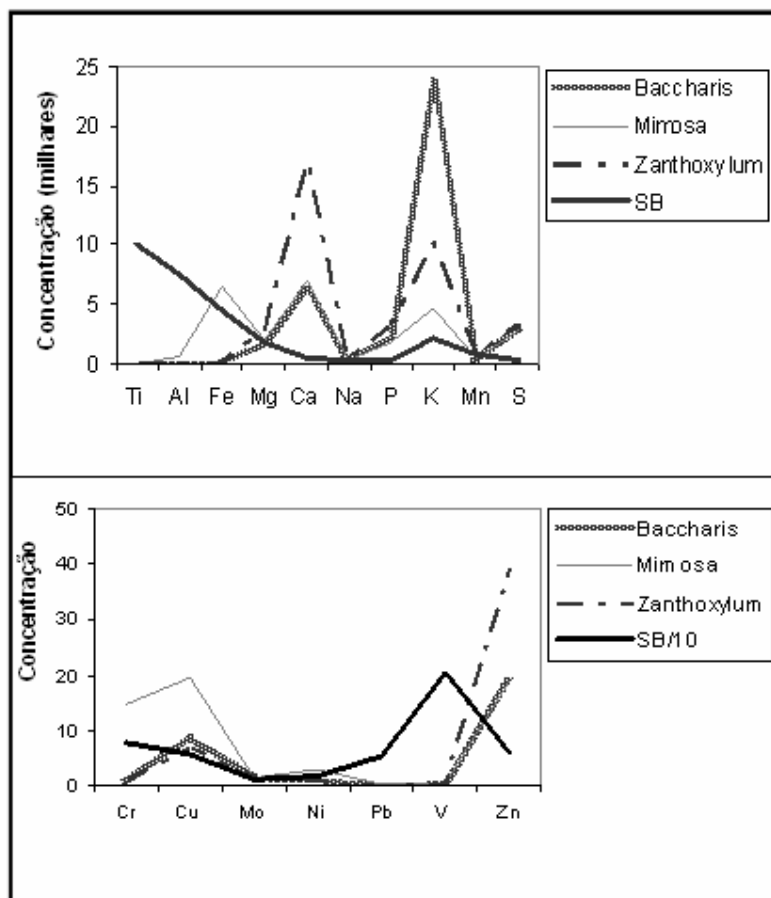


Figura 2. Diagramas comparativos das concentrações dos elementos químicos indicados ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em espécies vegetais selecionadas (folhas, base seca) em relação ao solo derivado de basalto – SB.

Agradecimentos

Ao Dr. Clenio N. Pillon (Embrapa Clima Temperado). À Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária Edmundo Gastal.

Referências bibliográficas

- Casarini D., Dias C. & Lemos M., 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 73p.
- Kabata-Pendias A.; Pendias H., 1984. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, CRC Press, 365 p.
- Porto Alegre H.K. 1995. *Aspectos Hidroquímicos em área reabilitada na mineração do xisto em São Mateus do Sul - PR, Brasil*. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 192p. (Tese de doutorado em Geociências).
- Wilson D.E., Cole F.R., Nichols J.D., Rudran R., and Foster M.S. (Ed.) 1996. *Measuring and monitoring biological diversity: standard methods for mammals*. Washington, Smithsonian Institution Press, 480 p

Perspectivas de aplicação de estudos geoquímicos em agricultura: Os pós de rocha

José Maria Filippini Alba¹, Clenio Nailto Pillon¹ e Sebastião Pinheiro².

¹ Embrapa Clima Temperado, BR 392 km 78, Caixa Postal 403, CEP Pelotas – RS, Brasil, fili@cpact.embrapa.br; pillon@cpact.embrapa.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rua Coronel Corte Real, 735, apto. 201, 90630-080, Porto Alegre- RS. juquira@yahoo.com

Abstract

Dust of rock can represent a revolution in agriculture because the use of external fertilizers can be minimized. Anyway, efficiency of agronomic process, environmental impact studies and security of food must be assessed. Partial extractions, biodisponibility and new forms of application appear as solutions for those problems in the future.

Keywords: Agriculture, geochemistry, fertilizers

Introdução

No século 19 aconteceu um confronto particular na história da ciência contemporânea, centralizado nas figuras de Justus von Liebig, alemão, professor de química e pesquisador, com contribuições em síntese orgânica e agricultura (NPK), considerado precursor da agricultura moderna; e seu compatriota Julius Hensel, que previu o desequilíbrio derivado do uso de agroquímicos (plagas). Por um lado a *Lei do mínimo* (Liebig 1843): *O crescimento dos vegetais é limitado pelo elemento essencial de concentração mínima no solo...*; em oposição, os injustamente penalizados princípios de Hensel, que considerava os *pós de rocha* com potencial equivalente para mineralizar o solo, sem deteriorar o ambiente (*apud* Pinheiro 2003). Possivelmente Vernadsky inseriu a geoquímica nesses debates (*apud* Langmuir, 1998), sendo que Goldmischdt (1958) destacou a importância dela nas ciências agrárias, medicina e veterinária, fato posteriormente documentado por Thornton (1983) e Bowie & Thornton (1985). Assim, incorporando a concepção ambientalista do mundo induzida pela Conferência de Estocolmo (*apud* Freire Dias 1992), se alcançou a década de 90 com uma tentativa fracassada para elaborar um mapa geoquímico da Terra (Darnley *et al.*, 1995).

A concepção ambientalista continua vigente, envolvendo a indústria e a mineração, como nos seus primórdios, mas também a produção animal e vegetal. Assim, os conceitos de Hensel ressurgiram, com base na atenuação dos impactos ambientais e na contenção de despesas, em função da possibilidade de redução de insumos importados para a agricultura. Diversos empreendimentos vêm analisando a potencialidade dos *pós de rocha*, destacando-se a mistura biotitaxisto-serpentinó explorada comercialmente (Barreto, 2006) e um derivado de folhelho processado por uma indústria do setor energético (Pereira & Vitti, 2004).

Nesse contexto, no presente trabalho, se discute a eficiência agrônômica, os riscos ambientais e a segurança alimentar dos *pós de rocha*, sob o ponto de vista da transferência de macro e micro-nutrientes para o ambiente e a biota.

Eficiência agrônômica

Uma avaliação consistente deverá envolver produtos agrícolas de várias safras com locais de procedência diferenciados, de maneira a estabelecer uma gama de condições de solo e clima características. Os principais macronutrientes para as plantas são Ca, K, Mg, N e P. Os conteúdos desses elementos, com exceção do N associado à matéria orgânica, e alguns micronutrientes, expressados como porcentagem do folhelho genérico (Govett 1983), em rochas ou derivados, são apresentados na Tabela 1. O basalto apresenta, em geral, uma composição enriquecida em relação ao granito e também, mais próxima a do PRC. O DF destaca pelo conteúdo de S e parcialmente Cu e Zn.

Outro aspecto importante se relaciona à decomposição intempérica dos minerais. Nesse sentido, a composição mineralógica do basalto favorece a transferência de nutrientes, em função da maior fragilidade dos minerais componentes ao intemperismo de acordo com a série de Goldich (Gomes 1988). A situação contrária ocorre com o granito. No caso de rochas sedimentares, como o DF, as condições leves de pressão e temperatura da diagênese também favorecem a transferência. O PRC representa uma situação intermediária, entre a composição mineralógica favorável do serpentinó e as condições moderadas do metamorfismo.

As condições climáticas, o relevo e a composição do solo original afetarão, sensivelmente, a eficiência dos pós de rocha.

Segurança ambiental

É comum adotar teores de referência para o conteúdo de substâncias potencialmente prejudiciais no ar, na água, em efluentes, solos e fertilizantes, considerando os riscos para a saúde pública e a biota (Cairney 1993). No caso dos solos, não se dispõem ainda de limiares para todos os elementos (Tabela 1). Observa-se que o basalto, o PRC e o DF apresentam em ocasiões teores acima dos limiares (Mg, Co, S...). Considerando uma camada de 1 mm de *pó de rocha* de densidade 2 aplicada sobre uma camada de 20 cm de solo de densidade 1,5 ocorre uma diluição de 150 vezes. Assim, existe uma clara dependência com a dose aplicada.

As leis brasileiras estão em estágio prematuro em relação a fertilizantes e biossólidos. Em junho de 2006, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicou a Instrução Normativa 27, que estabelece limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos para substratos e fertilizantes. Entretanto, diversos compostos orgânicos e inorgânicos presentes em muitos subprodutos industriais, agrícolas ou de mineração ainda carecem de estudos básicos para definição de seus limites máximos em insumos para uso agrícola.

Um elemento traço pode ocorrer no solo sobre diferentes arranjos atômico-moleculares, variando seu estado de oxidação, formando complexos orgânicos ou inorgânicos (RITCHIE; SPOSITO, 1995). Essa propriedade afeta a maneira como os elementos traços se mobilizam no ambiente e como são absorvidos pelos seres vivos, origem da expressão “biodisponibilidade”.

Tabela 1. Valores médios de macro e micro-elementos em rochas selecionadas: basalto e granito genéricos (Govett 1983); PRC = pó de rocha comercial (Barreto 2006); DF = derivado de folhelho (Fonseca *et al.* 1989; Pereira & Vitti 2004) e limiar para solos contaminados - LSC (Cairney 1993; Casarini *et al.* 2001*), expressados como porcentagem de folhelho genérico (Govett 1983).

Elemento	Basalto	Granito	PRC	DF	LSC
Si	101	136	78	104	
Ti	200	51	249	10	
Al	84	74	36	24	
Fe	240	76	134	129	
Mg	336	42	802	72	7
Ca	266	62	167	57	
Na	294	420	166	227	
K	36	146	31	75	
P	200	100	47	156	
Co	225	25	1450	125	175*
Cu	175	35	509	139	351
Mn	299	90	86	65	149
S	10	13	60	1233	17
Zn	163	75	375	286	625

Segurança alimentar

A Organização Mundial da Saúde realizou estudos sobre a essencialidade dos elementos traços na dieta humana, sendo recomendadas variações de ingestão para diferentes grupos populacionais em função da quantidade de elementos traço da sua dieta (OMS, 1998). Houve avanços em relação à importância dos elementos traço, tanto na nutrição quanto na saúde humana. Por exemplo: (i) o aprimoramento das técnicas analíticas conduziu à revisão de dados pretéritos sobre os elementos traço presentes nos alimentos, em tecidos e fluídos humanos; (ii) muitos alimentos processados são enriquecidos com elementos traços considerados essenciais, tais como **Cu, I, Fe e Zn**; (iii) a comunidade científica internacional reconhece hoje que os elementos traço podem se tornar limitantes não apenas devido às deficiências ambientais, mas também por desequilíbrio das dietas, que no passado foram aceitas como adequadas.

Por outro lado, foi constatado que a deficiência de **I** e as suas consequências patológicas têm sido seriamente subestimadas, já que alguns milhões de pessoas perigam apresentar distúrbios pela deficiência do elemento. Durante o mesmo período, a descoberta do papel central do **Se** na etiologia da doença de Keshan na China (UNESCO, 1995), estimulou imensamente as pesquisas sobre a necessidade e o metabolismo do **Se** na alimentação humana. Progressos imensos têm sido obtidos na compreensão dos fatores químicos e fisiológicos que interferem na biodisponibilidade dos

elementos traço, enfatizando, desta forma, que as interações podem ter uma profunda influência sobre a interpretação de dados da ingestão de alguns elementos traço.

Alguns novos conceitos foram incluídos, por exemplo, um elemento traço, para ser considerado significativo do ponto de vista nutricional, deve ter uma interferência essencial nos processos fisiológicos ou ter potencial de toxicidade quando presente em concentrações baixas em tecidos, alimentos ou água potável. Desta forma, um elemento é considerado *essencial* quando a sua concentração, a partir de um certo limite, resulta na redução de uma função fisiologicamente importante ou quando tal elemento é parte integrante de uma estrutura orgânica que desempenha uma função vital no organismo. Por isso, quando se considerou a resistência à cárie dentária uma função fisiologicamente importante, o **F** transformou-se em elemento essencial. Nesse sentido, desde que a enzima glutatona peroxidase foi considerada uma estrutura que desempenha uma função vital, o **Se**, um dos seus constituintes, também foi considerado como essencial, no entanto sua deficiência em humanos não tem sido demonstrada.

Os elementos traços foram classificados em três grupos, segundo sua importância nutricional em humanos:

(1) Elementos essenciais: **Cr, Cu, I, Mo, Se e Zn**.

(2) Elementos provavelmente essenciais: **B, Mn, Ni, Si e V**.

(3) Elementos potencialmente tóxicos, alguns dos quais podem, todavia, ter algumas funções essenciais em baixos níveis: **Al, As, Cd, F, Li, Hg, Pb e Sn**.

Considerações finais

Os *pós de rocha* apresentam potencial para aplicação na agricultura, de maneira a reduzir os insumos agrícolas importados, porém existem ainda dificuldades tecnológicas a serem resolvidas. Por exemplo, os baixos teores de P apresentados pelas rochas, a disponibilização dos micronutrientes e as restrições devidas a fatores pedogenéticos. A redução do tamanho de partícula e a introdução de novas formas de aplicação aparecem como possíveis soluções.

A utilização de valores de referência para o conteúdo de substâncias potencialmente prejudiciais no ar, em águas, solos, efluentes e fertilizantes significa, sem dúvidas, uma atenuação dos impactos ambientais, reduzindo os riscos à saúde humana e à biota. No entanto, será necessário avançar nas pesquisas sobre biodisponibilidade e especiação, de maneira a aprimorar as regulamentações vigentes. Nesse sentido, deverá ser avaliada a natureza sinérgica ou antagônica da matéria orgânica no processo de transferência dos micronutrientes, pois existe pouca informação sobre o assunto.

Os avanços em relação a segurança alimentar evidenciam o comportamento dual dos elementos traços, corroborando a necessidade de sistema de qualidade adequados, envolvendo técnicas analíticas sofisticadas, fiscalização rigorosa e procedimentos de gestão eficientes.

Assim, a geoquímica parece oferecer subsídios no relativo a decomposição intempérica dos grãos minerais, estudos com extratores seletivos desenvolvidos para aplicações ambientais e prospectivas, descoberta de novos materiais geológicos de interesse e a análise de fração orgânica e sua interação com os macro e micronutrientes.

Referências bibliográficas

- Barreto, S.B., 2006. *A farinha de rochas MB-4 e o solo*. Disponível em: <http://www.mibasa.com.br/>. Acesso em: 5 Out 2006.
- Bowie, S.; Thornton, I., 1985. *Environmental geochemistry and health*. Dordrecht: Reidel. 140 p.
- Casarini, D.; Dias, C.; Lemos, M., 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB. 247 p.
- Cairney, T., 1993. *Contaminated land: problems and solutions*. London: Blackie. 351 p.
- Darnley, A.; Björklund, A.; Bölviken, B.; Gustavsson, N.; Koval, P.; Plant, J.; Steenfelt, A.; Tauchid, M.; Xie Xuejing, 1995. *A global database for environmental and resource management*. Paris: UNESCO. 122 p. (Final report of the International Geological Correlation Program – Project 259).
- Fonseca M. V. A.; Costa-Neto C.; Santos O. S.; Nascimento, R. S. V., 1989. Xisto retornado: estudos fundamentais com vistas a seu aproveitamento (Parte 1). *Boletim Técnico da Petrobras*, 32 (1/2): 35-39.
- Freire Dias, G., 1992. *Educação ambiental: princípios e práticas*. São Paulo: Gaia, 399 p.
- Goldschmidt, V., 1958. *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press. 730 p.
- Gomes, C.F. 1988. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 457 p.
- Langmuir, D. B. (trad.), 1998. *The biosphere*. New York: Copernicus. 192 p.
- Liebig, J., 1843. *Chemistry in its application to agriculture and physiology*. London: Taylor and Walton 400 p.
- Organização Mundial da Saúde – OMS, 1998. *Elementos traço na nutrição e saúde humanas*. São Paulo: Roca, 297 p.
- Pereira, H.S.; Vitti, G.C., 2004. Efeito do uso de xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. *Horticultura Brasileira*, 22: 317-322.
- Pinheiro, S. (trad.), 2003. *Pães de pedra*. Porto Alegre: Fundação Juquira Candiru. 79 p.
- Ritchie, G.; Sposito, G. Speciation in soils. In: Ure, A.; Davidson, C. (Eds.). *Chemical Speciation in the Environment*. London: Chapman&Hall, 1999. p. 200–233.
- Thornton, I., 1983. *Applied environmental geochemistry*. London: Academic Press. 501 p.

RECONSTRUÇÃO DE PALEOTEMPERATURAS PARA A REGIÃO DE CABO FRIO DURANTE OS ÚLTIMOS 4300 ANOS CAL AP ATRAVÉS DA TÉCNICA DO ANÁLOGO MODERNO EM FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS.

Silva-Oliveira, A.C.C.¹; Albuquerque, A.L.S.¹; Turcq, B.J.^{1,2}; Sifeddine, A.²; Correa, E.C.C.¹; Souto, D.D.¹; Leal, M.D.¹; Andrade, M.M.¹

¹ Universidade Federal Fluminense ² Institut de Recherche pour le Devellopement (IRD)-França

Abstract: It was drilled one marine sedimentary profile in Cabo Frio coastal shelf – RJ (23°11' S and 42°47' W) with the aim to reconstruct the sea surface temperatures (SST) during the last 4000 cal yrs BP, using planktonic foraminifera. The core lithology homogeneous and radiocarbon chronology showed that the period between 700 and 4300 cal yrs BP was recovered. Planktonic foraminifera were analyzed in 70 samples along the core. It was identified 24 species. However, *Globigerina bulloides* (Gb) and *G. ruber* (Gr) were the most abundant species, representing ca. 60-90% of total relative frequencies. The Modern Analog Technique (PaleoAnalog 2.0) was performed using a present data-set with 275 samples of surface sediments. The general results showed that past SST were lower than present. The Gb/Gr ratio was also used to evaluate the variability of the upwelling. Some similarities were observed especially to the period between 4300-2800 cal yrs BP. The best fit between these techniques should be better understood.

Key words: planktonic foraminifera, upwelling, paleoceanography.

Introdução

Devido à sua sensibilidade às variações climáticas, os foraminíferos planctônicos, tornaram-se uma ferramenta confiável em estudos de reconstrução paleoambientais e paleoceanográficas. Indicadores de flutuações de temperatura (Boltovskoy, 1973), os foraminíferos planctônicos também têm sido uma boa ferramenta em estudos de áreas de ressurgência (Huang *et al.*, 2002; Peeters *et al.*, 2002) seja pela composição da fauna, seja pela composição isotópica das testas.

A temperatura da superfície do mar (TSM) é um dos mais importantes dados paleoclimáticos utilizados em modelos climáticos. Uma das formas de obter uma estimativa de paleotemperaturas é através da comparação entre assembléias de foraminíferos planctônicos atuais e fósseis, e sua relação com os dados da TSM, a partir do método da Função de transferência no qual podem ser aplicadas diferentes técnicas.

Baixas TSMs são observadas em Cabo Frio (23°11' S e 42°47' W) durante condições de ressurgência, que ocorrem principalmente, na primavera-verão, quando há o fortalecimento dos ventos alíseos de nordeste. A ressurgência confere à região um microclima peculiar do tipo semi-árido quente, com baixas precipitações e altas taxas de evaporação anuais (Barbieri, 1984). No entanto, durante o inverno com o aumento da frequência das passagens de sistemas polares ocorre a modificação do padrão dos ventos regionais, enfraquecendo ou cessando os eventos de ressurgência.

A ressurgência de Cabo Frio tem sido estudada sob seus aspectos biológicos e físico-químicos. No entanto, os estudos sobre a sua ocorrência e intensidade ao longo do tempo geológico são muito recentes (Silva, 2004). Assim, este trabalho propõe o estudo da flutuação da TSM de Cabo Frio baseada na fauna de foraminíferos planctônicos ao longo dos últimos 4.300 anos cal AP.

Área de Estudo

Características oceanográficas da Região de Cabo Frio

A plataforma continental sudeste do Brasil, entre 22° - 28° S, é dominada pelas águas da Corrente do Brasil (CB). Formada a partir de um ramo da Corrente Sul-Equatorial, a CB apresenta águas com temperatura superiores a 20° C, podendo atingir 29°C no verão, salinidade elevadas (>36,40) e muito pobres em nutrientes. As águas da CB fluem para o sul-sudoeste, acompanhando o contorno da plataforma continental. Na altura de Cabo Frio (RJ), a brusca mudança na orientação da costa para E-W, provoca um desvio da CB em direção para oeste-sudoeste, provocando uma região de baixa pressão, a qual, em conjunto com a ação dos ventos alíseos de nordeste, possibilita a ascensão da Água Central do Atlântico Sul (ACAS). Esta massa de água fria é formada na altura do Rio da Prata, onde a CB encontra-se com a Corrente das Malvinas (CM), formando a Convergência Subtropical. A ACAS apresenta temperaturas inferiores a 20°C, baixa salinidade (<36,40) e altas concentrações de nutrientes dissolvidos.

Metodologia

Em agosto de 2002 foi coletado na plataforma continental de Cabo Frio, profundidade de 115 m, o testemunho CF02-01B com auxílio de um “Gravity corer” (figura 1). Este testemunho recuperou uma coluna de 268 cm, o qual foi fracionado a cada centímetro. Sete amostras de matéria orgânica foram selecionadas para cronologia através do método do ¹⁴C (Laboratoire de Sanclair, França). Para o estudo do conteúdo de foraminíferos

planctônicos foram analisadas 70 amostras de 10 cm³ de sedimentos úmidos. A preparação das amostras seguiu as etapas de lavagem com auxílio de peneiras de malhas 500, 125 e 63 µm, secagem à 60°C/24h, quarteamento e triagem. Foram contabilizados aproximadamente 300 indivíduos.

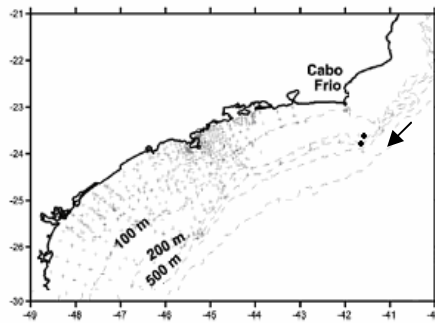


Figura 1 – Plataforma continental de Cabo Frio. A seta indica a localização da coleta do testemunho CF02-01B..

As paleotemperaturas da superfície do mar estimadas foram calculadas através da técnica do análogo moderno (TAM) no programa PaleoAnalog 2.0. Esta técnica é baseada em matrizes de dissimilaridade e para este estudo utilizou-se o algoritmo “square chord”, com um máximo de 5 melhores análogos e nível de corte de 25% . Para tal, utilizou-se um “training-set”, ou seja uma base de dados de contagem de foraminíferos planctônicos e dados de TSM média anual, verão(JFM) e inverno(JAS) do ano de 1998, referente à 275 amostras sedimentos superficiais marinhos do Atlântico (<http://homepages.uni-tuebingen.de/michal.kucera/Medweb/Data.htm>). A função de transferência construída empregou 18 espécies, as quais eram compartilhadas entre o banco de dados (“training-set”) e o testemunho CF 02-01B.

Resultados e Discussão

As idades obtidas mostram que o testemunho CF02-01B cobriu o período entre 700 e 4.300 anos cal AP, apresentando uma litologia homogênea (argila orgânica), com uma taxa de sedimentação em torno de 0,078 ± 0,18 cm/ano.

A análise do conteúdo de foraminíferos planctônicos permitiu a identificação de 24 espécies: *Globigerinita* sp., *G. glutinata*, *Globigerina bulloides*, *G. falconensis*, *G. rubescens*, *G. úvula*; *Globigerinoides ruber*, *G. sacculifer*, *G. conglobatus*, *G. tenellus*, *G. trilobus*, *Neoglobobulimina dutertrei*, *Globigerinella siphonifera*; *G. calida*; *Globobulimina menardii*; *G. truncatulinoides*, *G. hirsuta*, *G. anfracta*; *G. túmida*; *Orbulina universa*; *Pulleniatina obliquiloculata*; *Tenuitella ambitacrena*; *Turborotalita humilis*; *T. quinqueloba*. A abundância relativa de cada espécie é apresentada na figura 2.

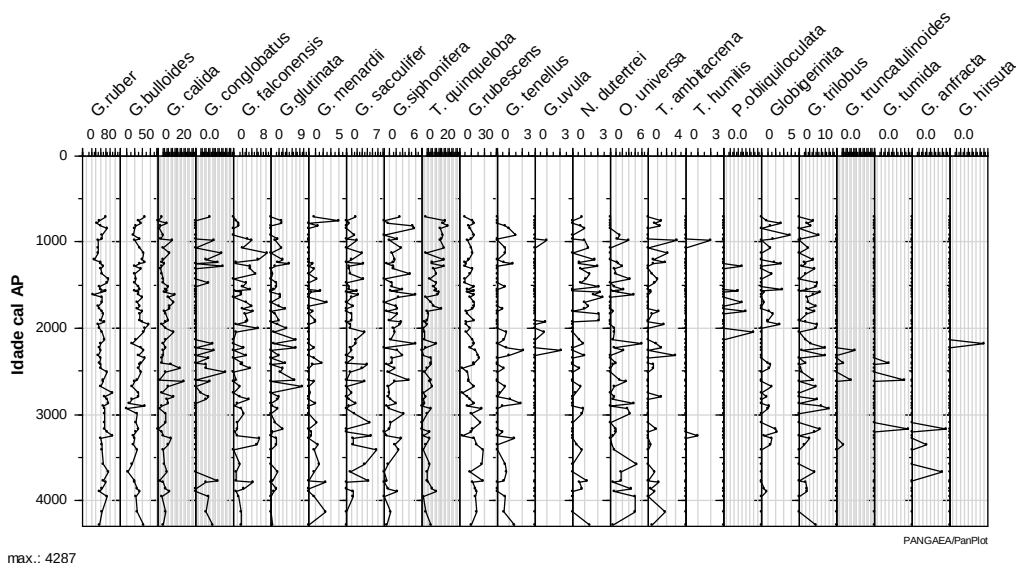


Figura 2 – Abundância relativa das espécies de foraminíferos planctônicos no testemunho CF02-01B.

Reconstrução da Temperatura

A reconstrução das paleotemperaturas ao longo dos últimos 4.300 anos cal AP em Cabo Frio mostrou uma média anual de temperaturas mais frias que o presente em torno de $19,3 \pm 0,51^\circ\text{C}$. No período do verão a temperatura média foi de $15,4 \pm 0,39^\circ\text{C}$ e para o inverno a média esteve em torno de $24,0 \pm 0,67^\circ\text{C}$, caracterizando um gradiente sazonal em torno de 9°C (figura 3). A TSM mais durante o verão reflete as condições de ressurgência na região. A comparação das reconstituições de TSM anual com a média da TSM do período entre 1971-1980 registrou anomalias negativas entre $-0,36^\circ\text{C}$ e $-2,50^\circ\text{C}$, sugerindo um fortalecimento da ressurgência durante o período estudado.

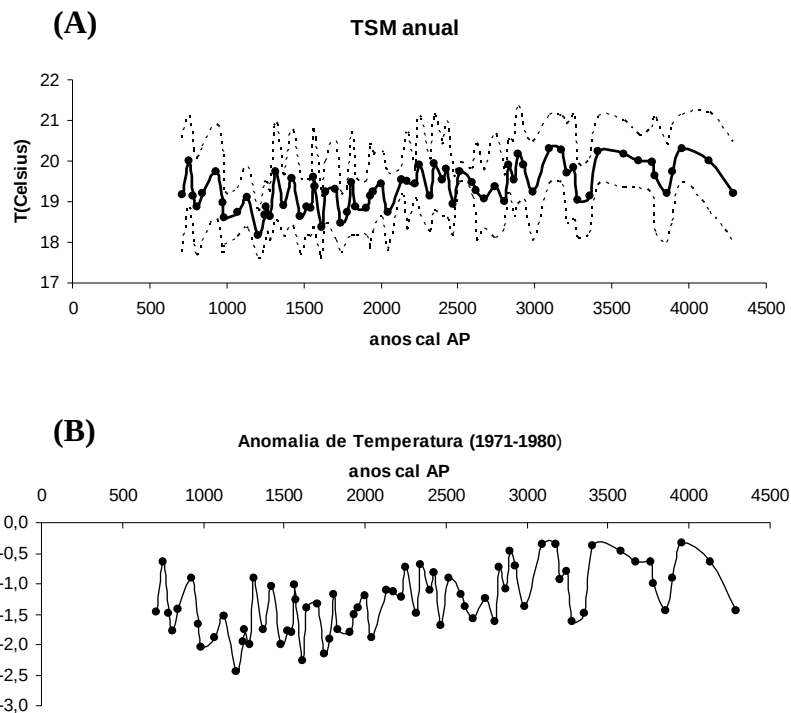


Figura 3 – (A) - Média anual das paleotemperaturas reconstruídas para os últimos 4.000 anos cal AP. As linhas pontilhadas indicam os erros das reconstituições. (B) – Anomalia das TSM relativa ao período entre 1971-1980.

Análise da abundância relativa das espécies identificadas mostrou a dominância de duas espécies: *G. ruber* e *G. bulloides*, as quais estiveram presentes em todas as amostras analisadas no perfil. Além disso, juntas estas espécies representaram cerca de 60-90% da abundância relativa da fauna de foraminíferos planctônicos. Segundo Boltovskoy (1959), *G. ruber* é uma espécie típica de águas subtropicais e tropicais, quentes e oligotróficas. Esta espécie esteve representada principalmente pela variedade *pink*, a qual apresenta coloração avermelhada devido à presença de endossimbiontes que permitem a sua boa adaptação (Peeters *et al.*, 2002) e proliferação em águas oligotróficas, como as da CB. Por isso é uma espécie muito bem representada ao longo do testemunho, e presente na região de Cabo Frio indistintamente as condições oceanográficas.

Por outro lado, a espécie *G. bulloides* é típica de águas superficiais frias e enriquecidas em nutrientes (Mücke e Oberhänsli, 1999). Segundo Peeters *et al.* (2002), esta espécie se reproduz duas vezes mais durante a ressurgência. Assim, *G. bulloides*, em particular, é frequentemente usada como um indicador da ressurgência em várias partes do mundo (Farmer *et al.*, 2002, Naidu *et al.*, 1992), já que prefere massas d'água superficiais frias e enriquecidas em nutrientes; sua variação é geralmente usada como um indicador da intensidade da ressurgência. Portanto, se a produção de *G. bulloides* está relacionada ao afloramento da ACAS, durante os eventos de ressurgência, sua abundância pode ser usada como indicador da intensidade da ressurgência de Cabo Frio.

Com base nestas premissas, assumimos que a relação quantitativa entre as abundâncias de *G.bulloides* (*Gb*) e *G.ruber* (*Gr*), produzindo a razão *Gb:Gr*, a qual representa índice de ressurgência, como também proposta por Bé e Tolderlund (1971). Segundo este índice, os maiores valores da razão *Gb:Gr* indicam o predomínio da presença de águas com temperaturas mais baixas, enquanto os menores valores desta razão representam o predomínio de águas com temperaturas mais altas (Figura 4).

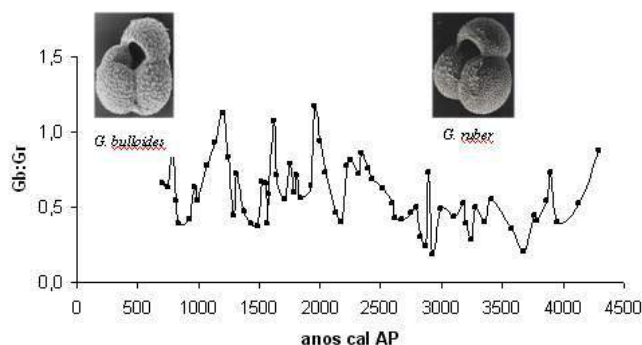


Figura 4 – Variação da razão *Gb:Gr* no testemunho CF0201B de Cabo Frio.

O confronto entre os marcadores utilizados, ou seja, a reconstituição das paleotemperaturas através da Técnica do Análogo Moderno (TAM) e da variabilidade da ressurgência através da razão *Gb:Gr*, indicam similaridades em especial entre 4300 e cerca de 2800 anos cal AP, quando por ambas técnicas empregadas observa-se o registro de temperaturas mais elevadas. A partir de 2800 anos cal AP observa-se um aumento na variabilidade tanto da razão *Gb:Gr*, quanto das paleotemperaturas reconstituídas. A completa coerência entre estas técnicas aplicadas neste estudo deverá ser melhor analisada.

Referências bibliográficas

- Barbieri, E. B.1984. Cabo Frio e Iguaba Grande, dois microclimas distintos a um curto intervalo espacial. In: Lacerda, L.D; et al. (ed.). *Restingas: origem, estrutura e processos*. Niterói: CEUFF, pp: 459-475.
- Bé, A.W.H., Tolderlund, D.S. 1971.Distribution and ecology of living planktonic foraminifera in surface waters of the Atlantic and Indian Oceans. In: Funnel, B.M.; Riedel, W.R. – *The micropaleontology of oceans*. London: Cambridge, Univ. Press, pp. 105-49.
- Boltovskoy, E.1959. La corriente de Malvinas (un estudio en base a la investigación de foraminíferos). Buenos Aires: *Servicio de Hidrografia Naval*, 84p.
- Farmer, F.C., deMenocal, P.B., Marchitto, T.M. 2002. Holocene variability in Benguela upwelling: implications for tropical atmospheric circulation. *Conference on The Hadley Circulation: Present, Past and Future*. Hawaii.
- Huang, B., Jian, Z., Cheng, X., Wang, P.2002. Foraminiferal responses to upwelling variations in the South China Sea over the last 220.000 years. *Marine Micropaleontology*, **47**:1-15.
- Peeters, F.J.C., Brummer, G-J.A., Ganssen, G. 2002. The effect of upwelling on the distribution and stable isotope composition of *Globigerina bulloides* and *Globigerinoides ruber* (planktic foraminifera) in modern surface waters of the NW Arabian Sea. *Global and Planetary Change*, **34**: 269-291.
- Naidu, P.D.; et al. 1992. The upwelling record in the sediments of the western continental margin of India. *Deep-sea Research*. **39**(3/4): 715-723.
- Mücke, S.K-V., Oberhänsli, H. 1999. Distribution of living planktic foraminifera in relation to Southeast Atlantic Oceanography. In: Fischer, G.; Wefer, G (eds.). *Use proxies in Paleoceanography : examples from de South Atlantic*. Berlin Heidelberg: Springer- Verlag, pp: 91-115.
- Silva, A.C.C. 2004. Paleoc oceanografia da região de Cabo Frio-RJ:variabilidade da ressurgência com base nas associações de foraminíferos planctônicos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal fluminense, 92 p.

Lead isotope and experimental fluorine geochemistry applied to the petrogenesis of peraluminous pegmatoids at the Seridó Fold Belt, Northeastern Brazil.

Ricardo Sallet ¹, Robert Moritz ², Jonathan Price ³, Massimo Chiaradia ², Regina Baumgartner ²

1Department of Geology, UFRN, Brazil - sallet@geologia.ufrn.br

2Department of Mineralogy, University of Geneva, Switzerland

3Earth and Environmental Sciences, Rensselaer Polytechnic Institute, NY, USA

Abstract

Lead isotope composition and experimental fluorine geochemistry permit an evaluation of an anatetic origin for the Seridó Fold Belt pegmatoids and the zoned Nb-Ta-Be-U pegmatites. Experimental water-saturated partial melt of Seridó micaschist produced peraluminous melts with high F contents (F=0.11wt%). Naturally and experimentally determined F partition coefficients $K_d^{bio/mus} = 3.0$ and $K_d^{mus/melt} = 1.87$ are used to predict prograde muscovite dehydration producing peraluminous melts with low fluorine contents (F=0.06wt%). Electron microprobe analyses has shown that the micaschists were regionally equilibrated with F-poor fluids with ($\log fH_2O/fHF = 4.5$ to 5.0) and locally reset by F-rich pegmatoid fluids with ($\log fH_2O/fHF = 3.8$ to 4.3). The F-enrichment of the pegmatoids can be related to (i) fractional crystallization and/or (ii) melting of F richer rocks from the basement as suggested by the Pb isotopes.

Keywords: lead isotopes, fluorine, pegmatoids

Introduction

The Seridó Fold Belt contains vast exposures of Neoproterozoic micaschists (zircon U-Pb age < 600Ma; Van Schmus et al., 2003). Shortly following metamorphism these rocks were intruded by the calc-alkaline Acari pluton (zircon U-Pb age 555Ma, Legrand et al., 1991) and later by weak to strong peraluminous pegmatoid bodies (monazite U-Pb age 528Ma, Baumgartner et al., 2006) and their associated zoned Nb-Ta-Be-U pegmatite veins (columbo-tantalite U-Pb ages 510-515Ma, Baumgartner et al., 2006). Thermobarometry of the schist (T=550-650°C and P= 4 to 5Kb, Lima, 1992) and Rb-Sr systematic of the pegmatoids (Baumgartner, 2001) suggest a possible anatexis origin of the peraluminous intrusions.

We present data to assess the partial melting of micaschists as an important process for the origin of the pegmatoid melts based on (i) Pb isotope data on the micaschists of the Seridó Formation and Jucurutú gneiss(ii) experimental data on the fluorine behaviour during partial melting of the Seridó micaschist and biotite+muscovite mixtures.

Results and Discussion

Lead isotope compositions of five representative samples of the Seridó micaschist and one sample from the Jucurutú gneiss were analysed (Table 1). At the time of pegmatoid intrusion (510Ma) the Pb isotope compositions overlap the upper crust composition based on the lead-growth curves of Zartmann and Doe (1981). Previous lead isotope data obtained on alkali-feldspars from pegmatoids and zoned pegmatoids showed significant scatter ranging from mantle to upper crust and old crust Pb-sources (Baumgartner et al., 2006). The measured Pb in the Seridó micaschists and pegmatoids is likely inherited mainly during partial melting and possibly by fluid exchange with the country rocks. The Pb isotope data suggest that micaschist anatexis could be an important process in the generation of the pegmatoids and the zoned pegmatites. The mantle and old-crust lead in pegmatoid feldspars was likely inherited by partial melting of Paleoproterozoic rocks of the Caico Complex (Legrand et al., 1991). The zone which experienced partial melting also includes the discordance between the Seridó Fold Belt and the Caicó Complex.

Table 1 – Lead isotopes composition of the Seridó micaschists and Jucurutú gneiss (juc1)

Sample	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
Gran1	19.758	15.700	38.742
StAnd1	19.127	15.610	38.586
Pcnw2	19.676	15.639	39.018
pac25	18.521	15.638	38.628
Ppl15	18.859	15.580	38.555
juc1	18.511	15.600	38.527

Fluorine contents obtained by electron microprobe analyses of schist biotites have shown the presence of a regional background with F=0.30 to 0.40wt% (Sallet et al., 2007). At the prevailing high-amphibolite metamorphic conditions (500 - 600°C) the biotites should equilibrate with fluorine poor fluids with $\log fH_2O/fHF = 4.5$ to 5.0. At the contact with pegmatoid intrusions schist biotites are enriched at different levels F= 0.5 to 2.5wt%, similar to those observed in the pegmatoid biotites F = 0.5 to 1.5wt%. The micaschist biotites were reequilibrated at near solidus temperatures (600°C) with pegmatoid F-enriched fluids with $\log fH_2O/fHF = 3.8$ to 4.3. The microanalyses of several concentrates of coexisting muscovite and biotite from the micaschists and from a pegmatoid plug have shown a constant ratio for the F contents, suggesting that equilibrium was attained with a partition coefficient $Kd^{bio/mus} = 3.0$ (Table 2).

Table 2 – Electron microprobe analyses of representative biotite and muscovite from micaschists and pegmatoid. F analysed with 150ppm detection limit and precision better than 3,5 %.

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	K ₂ O	F	Cl	Total
StAnd1	35.63	1.79	19.56	17.95		9.48	8.07	0.31	< 0.01	93.37
peg 49	34.96	3.25	17.30	23.10	0.68	6.57	9.38	0.54	0.02	95.81
pppl 18	36.73	1.96	17.59	18,00	0,78	10.13	7.71	2.49	0.01	95.39
pppl 18mu	46.34	0.74	33.28	1.42	0.05	1.27	9.69	0.76	0.01	93.55

StAnd1 -regional biotite; peg49 – pegmatoid biotite; pppl 18 - coexisting biotite and muscovite at pegmatoid contact

Piston-cylinder muscovite dehydration experiments (750°C, 4Kb) produced melt on two contrasting starting mixtures of biotite+muscovite: (i) coexisting F-rich muscovite (F=0.8wt%) and F-rich biotite (F=2.5wt%) and (ii) the same muscovite with a F-poor biotite (F=0.3wt%). The biotites have similar Mg-numbers 0.36 and 0.38. The quenched glasses are peraluminous (ASI = 1.7 and 2.0) with contrasted F contents: F=0.26wt% in the F-poor mixture and F=0.43wt% in the F-rich mixture (Table 3). The experiment with the F-rich biotite+muscovite pair showed a muscovite-melt F partition coefficient $Kd^{mus-melt} = 1.87$ similar to previous published data (Icenhower and London, 1995; Price, 2007) suggesting that equilibrium was reached. However, the experiment with the F-poor biotite has shown a higher $Kd^{mus-melt} = 3.0$ suggesting that equilibrium was not attained and that F-OH interdiffusion between the two micas was faster than between muscovite and melt.

Table 3 – Piston cylinder experimental conditions. Melt ASI and F analyses by electron microprobe. ASI = $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$.

Sample	P(Kb)	T (°C)	H ₂ O(wt%)	Time (h)	ASI	Fwt%
PM03	4	700	10	24	2,4	0.11
MF06 F-rich	4	700	Dry	72	2.0	0.46
MF06 F-poor	4	700	Dry	72	1.7	0.26

PM03 = StAnd 1 rock sample; MF06 F rich = pppl 18 biotite + pppl 18 muscovite mixture and MF06 F-poor = StAnd1 biotite + pppl 18 muscovite mixture

Micaschist anatexis could take place in dry or wet conditions to produce the pegmatoids. The hypothesis of dehydration melt of prograde muscovite can be constrained applying the obtained $Kd^{bio/mus} = 3.0$ to the background biotite mean composition F=0.35wt%. The dehydrated muscovite should thus have F=0.12wt%. Applying available $Kd^{mus/melt} = 2.0$ the produced melt should have F=0.06wt%. which compares to the composition of the less evolved granitoids of peraluminous associations (Sallet, 2000). In the case of retrograde muscovite stabilized after anatexis deeper high-temperature biotite dehydration could produce F-enriched melts with F= 0.17wt%. Piston-cylinder water-saturated (10wt%) partial melting (700°C, 4Kb) experiments were performed on samples of the Seridó micaschist and Jucurutú gneiss. They produced peraluminous glasses (ASI=2.4) with F=0.11wt% typical for crustal F-rich peraluminous magmas (Sallet, 2000).

Conclusions

Lead isotope compositions from the Seridó micaschists permit an evaluation of an anatetic origin for the Seridó Fold Belt pegmatoids. Mantle and felsic old crust Pb sources previously detected are likely related to the melting of amphibolite lenses within the micaschists and older basement rocks. The H₂O-saturated partial melt of Seridó micaschist and Jucurutú gneiss produced peraluminous melts with relatively high F contents (F=0.11wt%). On the other hand hypothetical dehydration of the regional muscovite should produce peraluminous F-poor melts (F=0.06wt%). At the Seridó Fold Belt the micaschist were regionally equilibrated with F-poor fluids with ($\log fH_2O/fHF = 4.5$ to 5.0). Fluorine-rich pegmatoid related fluids locally reset the regional composition to values similar to the ones measured in their biotites ($\log fH_2O/fHF = 3.8$ to 4.3). Considering the hypothesis of the partial melting of the micaschists at the origin of the Seridó pegmatoids the observed F-enrichment of the pegmatoids can be related to (i) fractional crystallization and/or (ii) melting of F-enriched rocks from the basement as suggested by Pb the isotope data.

References

- Baumgartner, R. 2001. Genèse des pegmatites à colombo-tantalita et béryl de la province pegmatitique Seridó (Rio Grande do Norte, Brésil). DEA en Sciences de la Terre. University of Geneva. 91 p.
- Baumgartner, R, Romer R., Moritz, R., Sallet R., Chiaradia, M. 2006. Columbite-Tantalite-bearing granitic pegmatites from the Seridó Belt, Northeastern Brazil: Genetic constraints from U-Pb dating and Pb isotopes. *The Canadian Mineralogist*, 44, 69-86.
- Icenhower J.P., and London D. 1997. Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 Mpa H₂O. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 127, 17-29.
- Legrand, J.M., Liegeois J.P, Deutsch, S. 1991. Datação U-Pb et Rb-Sr das rochas pré-cambrianas da região de Caicó: re-avaliação da definição de um embasamento arqueano. In: 14th Simp. Geol. Nordeste. Soc. Bras. Geol., Abstr. 12, 276-279.
- Lima E.,S.,1992. Metamorphic conditions in the Seridó region of northeastern Brazil during the Brazilian cycle (Late Proterozoic). *Journal of South American Sciences* 5, 265-273.
- Price J.D. 2007. Fluorine distribution during partial melting of quartz+muscovite. In: GSA, Paper No 6-2, Northeastern Section – 42nd Annual Meeting.
- Sallet R. 2000. Fluorine as a tool in the petrogenesis of quartz-bearing magmatic associations: applications to an improved F-OH biotite-apatite thermometer grid. *Lithos* 50, 241-253.
- Sallet R., Price J.D., Moritz, R., Wark D.A. 2007. Natural and experimental multiscale F diffusion profiles in biotites from the Seridó micaschists, Northeastern Brazil. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Goldschmidt Conference Abstracts 2007, A869.
- Van Schmus W.R., de Brito Neves, B.B., Williams, I.S., Hackspacher P.C., Fetter, A.H., Dantas, E.L., Babinski, M. 2003. The Seridó Group of NE Brazil, a late Neoproterozoic pre-to-syn collisional basin in west Gondwana: insights from SHRIMP U-Pb detrital zircon ages and Sm-Nd crustal residence (TDM) ages. *Precambrian Research*, 127, 287-327.
- Zartmann, R.E. & Doe, B.R, 1981. Plumbotectonics – the model. *Tectonophysics* 75, 135-162.

PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS EM DRENAGEM ÁCIDA TRATADA COM CaO EM MINERAÇÃO DE CARVÃO, FIGUEIRA (PR)

Veridiana Polvani Campaner

Wanilson Luiz-Silva

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal: 6152 – CEP: 13083-970, Campinas – SP.
veripc@ige.unicamp.br; wanilson@ige.unicamp.br

Abstract

This study investigated geochemical characteristics of the acid mine drainage in a coal mining from Figueira city, Paraná State, Brazil, before and after the treatment with CaO. The results showed an increase in the water pH (from 3.22 to 4.59) after the treatment and a reduction in the concentration of most of the analysed constituents. The dilution of acid mine drainage due to the distance from the discharge point in a natural stream allowed an increase in pH (6.4) and higher precipitation rates of the chemical elements. The levels of Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn and SO_4^{2-} were lower in the natural streams with a significant increment in pH (10.81). Iron predominantly dissolved in acid pH occurs as Fe^{2+} , and in alkaline pH levels, Fe^{3+} . The predominance of divalent iron in acid pH levels inhibited the precipitation of manganese, which remained in solution in very alkaline pH levels.

Key words: acid mine drainage, coal mine, treatment with CaO.

Introdução

Drenagens ácidas de minas (DAM) representam a maior fonte de poluição de águas superficiais e subterrâneas, e solos em áreas de mineração. A mineralogia das rochas exploradas e outros fatores físico-químicos que influenciam na formação de DAM são específicos de cada ambiente. Para Akcil & Koldas (2006), estas descargas são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de Fe, Al e Mn que auxiliam na acidez das drenagens, uma vez que podem sofrer reações de hidrólise que produzem H^+ . A contaminação por metais associados à DAM depende do tipo e da quantidade do mineral sulfeto oxidado, bem como dos tipos de minerais presentes nas rochas. Dentre os sulfetos que podem produzir drenagens ácidas a pirita (FeS_2) é o mais comum. Segundo Borma & Soares (2002), a velocidade da oxidação da pirita pelo oxigênio depende da sua superfície exposta à concentração de oxigênio no ambiente e da temperatura. Akcil & Koldas (2006) acrescentam que os íons Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ , resultantes desta reação, representam um aumento no total de sólidos dissolvidos (TDS) e na acidez da água. Dependendo das concentrações de O_2 , do pH e da ação bacteriana no ambiente circundante, o Fe^{2+} pode ser oxidado a Fe^{3+} . Segundo Apello & Postma (1994), a cinética da oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), além de depender do pH, é afetada também pela ação de bactérias do tipo *Thiobacillus Ferrooxidans* que, segundo Nordstrom (1982), podem acelerar a produção de Fe^{3+} em mais de cinco vezes em relação aos sistemas puramente abióticos. Porém, este efeito é observado somente para baixos valores de pH. Assim, para valores de pH acima de 4 a velocidade de oxidação do Fe^{2+} aumenta proporcionalmente ao pH, precipitando a maior parte do Fe^{3+} na forma de hidróxido de ferro [$\text{Fe}(\text{OH})_3$]. Como resultado o íon Fe^{3+} não estará disponível para oxidação da pirita. Entretanto, para pH inferior a 4,5 a velocidade de oxidação do íon ferroso é mais lenta.

No Brasil, poucos estudos foram realizados sobre drenagens ácidas e são focados especialmente em regiões carboníferas no sul do país. Pampêo *et al.* (2004), por exemplo, demonstraram a diminuição do pH e elevação dos teores dos níveis de condutividade, Eh, sólidos dissolvidos, SO_4^{2-} , Al, Ca, Fe^{2+} e Fe total, Mg e Mn em águas fluviais da bacia hidrográfica Fiorita (Siderópolis – SC). Essas mudanças foram atribuídas, à exposição de rejeitos de mineração e formação de lagos ácidos. Soares *et al.* (2006) discutiram a possibilidade de utilização de cinzas da combustão do carvão, em combinação com carbonato de cálcio (CaCO_3), para correção da drenagem ácida decorrente da oxidação da pirita em estêreis na mineração de Candiota (RS). Na região de Figueira (PR), Flues *et al.* (2003), discutiram a presença de chuvas ácidas em decorrência das atividades carboníferas na região, enquanto Fungaro & Izidoro (2006) estudaram a descontaminação de drenagens ácidas pelo processo de troca iônica. Estes últimos utilizaram zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão da própria região. Em adição, Shuqair (2002) discutiu a contaminação do solo e da água subterrânea por elementos tóxicos de rejeitos das minas de carvão de Figueira. Em geral, os trabalhos realizados no entorno de minerações carboníferas no Brasil têm avaliado pouco a eficiência dos processos de tratamento de DAM e as consequências físico-químicas no ambiente. Este tipo de abordagem é muito importante para o conhecimento do comportamento de DAM em clima tropical.

Os objetivos deste estudo foram avaliar o comportamento físico-químico de DAM, decorrente da mineração de carvão em Figueira (PR), antes e após o tratamento com CaO.

Área de estudo e sistema de neutralização de DAM

A área de estudo localiza-se no município de Figueira, nordeste do Estado do Paraná. As jazidas de carvão da região têm sido explotadas desde a década de 1940, as quais proporcionaram a instalação da Usina Termelétrica Figueira (UTELFA) na área em 1959. A atual e única mina de carvão em atividade (subterrânea) foi acessada por um plano inclinado (denominado 07), com o início do processo de lavra em 2001. O carvão é caracterizado como betuminoso, alto volátil A e com elevado poder calorífico. Os leitos de carvão da mina 07, como ficou conhecida, pertencem à Formação Rio Bonito (Permiano Médio), Bacia Sedimentar do Paraná. Estão dispostos horizontalmente em três camadas intercaladas com camadas de siltito, atingindo uma profundidade média de 38 m. Cada camada de carvão não ultrapassa 0,5 m de espessura, mas o minério (carvão e siltito) pode alcançar 1,42 m.

Sobre os siltitos, encaixantes do carvão, ocorrem camadas de arenito responsáveis pelo aporte de água subterrânea que infiltra continuamente para o interior da mina. Um sistema de bombeamento drena a água para a superfície, onde recebe tratamento com CaO (agente neutralizante). Para a efetivação do processo de neutralização da acidez, e a conseqüente precipitação das espécies químicas dissolvidas, a água, ao receber o CaO, é conduzida por canaletas para dois tanques de decantação interligados. Estes tanques contêm argila em suas paredes como impermeabilizante. O tempo de residência da água em cada tanque é aproximadamente 24 h. Ao final desse processo, a água flui por gravidade para uma drenagem natural, tributária do rio Laranjinha que é o principal rio da região de Figueira. Este rio é a principal fonte de abastecimento de água do município. O material precipitado nos tanques de decantação (lama) é transportado e depositado em galerias desativadas no interior da mina 07. Este sistema, já aplicado em outras minas atualmente desativadas na região de Figueira, foi colocado em prática em 1991 (Campaner 2005).

Materiais e métodos

As amostragens foram realizadas em setembro de 2006 (estação seca). Foram coletadas amostras de água, com garrafas PET, em quatro pontos: no interior da mina 07 (ANA1), imediatamente após o sistema de tratamento (ANA2) e água de drenagem natural coletada a ~200 m (ANA8) e a 700 m (ANA6) do ponto de descarga de drenagens ácidas, no tributário do rio Laranjinha. Durante a amostragem, parâmetros físico-químicos, como pH, Eh e condutividade das amostras de águas, foram medidos com equipamentos Horiba U110, pHmetro Digimed DM-3 e condutivímetro Digimed DM-2. Imediatamente após a coleta, a água foi filtrada em membrana de acetato de celulose Millipore com poros de 0,25 μm , para posteriores análises de cátions e ânions. Apenas as amostras para análises de cátions foram imediatamente estabilizadas, de acordo com Chon & Hwang (2000), utilizando HNO_3 (pH 0,2). Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C até às análises em laboratório. Os cátions foram determinados por ICPAES e os ânions por cromatografia de íons. A modelagem geoquímica elaborada a partir das condições físico-químicas das amostras ANA1, ANA2, ANA8 e ANA6 (programa PHREEQC INTERACTIVE 2.6) proporcionou calcular as espécies aquosas e a estabilidade das fases sólidas com respeito aos constituintes dissolvidos. Para o controle da qualidade analítica das amostras de águas, replicatas e brancos foram analisadas.

Resultados e discussão

Características físicas e constituintes químicos das amostras de águas são mostrados na Tabela 1. A amostra ANA1 (água do interior da mina) apresentou pH de 3,22, Eh de 422 mV e elevada condutividade em decorrência da alta carga de metal/metaloide dissolvida, características típicas de DAM (Concas *et al.* 2005). As altas concentrações de Fe (631 mg L^{-1}) e SO_4^{2-} (2969 mg L^{-1}) nesta amostra devem ser resultados da reação de oxidação de sulfetos comumente contidos em minérios de carvão (Chon & Hwang 2000). A amostra da DAM (ANA2) pós-tratamento com CaO apresentou substancial incremento no pH (4,59) e decréscimo no Eh (237 mV), condição sob a qual ocorreu diminuição nas concentrações de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn e SO_4^{2-} (Tabela 1). É importante destacar que no momento em que a DAM (pH original = 3,22) recebeu a dosagem de CaO (início do processo de tratamento) foi medido na mesma um pH de 11,07 (não mostrado na Tabela 1), o qual diminuiu significativamente para 4,59 (amostra ANA2) após o tempo de residência da DAM nos dois tanques de decantação (~24 h em cada tanque). Estes resultados revelam que o processo de tratamento avaliado se mostrou ineficiente para neutralizar o pH da drenagem. O limitado tempo de residência da drenagem ácida nos tanques de decantação e a quantidade de CaO utilizada em sua neutralização podem ser fatores agravantes. A cinética da oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , e a conseqüente precipitação de oxi-hidróxido de Fe (e co-precipitados), deve ocorrer em taxa lenta e gradual (Akcil & Koldas 2006). Em meio a este processo, os níveis de concentração de alguns constituintes podem continuar elevados. Isso pode estar acontecendo neste estudo de caso, como sugerem a persistência de valores de concentração significativos de Al ($21,3 \text{ mg L}^{-1}$), Fe (294 mg L^{-1}), Mn ($9,55 \text{ mg L}^{-1}$), Zn ($12,6 \text{ mg L}^{-1}$) e SO_4^{2-} (2592 mg L^{-1}) na amostra ANA2. Em adição, o excesso de íons sulfato observado nesta amostra pode ser um indicativo de insuficiência de CaO no processo de neutralização da DAM, considerando que as concentrações de SO_4^{2-} são afetadas pelo sistema de neutralização de DAM apenas quando a solubilidade de CaSO_4 é excedida pela adição de cálcio (Akcil & Koldas 2006).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos de água (mg L⁻¹) no entorno de mina de carvão

	Águas			
	ANA1	ANA2	ANA8	ANA6
pH	3,22	4,59	6,4	10,81
Eh (mV)	422	237	109	85
Cond. (μS/cm)	4850	4130	2740	1770
Al	95,5	21,3	0,07	1,7
As	0,33	0,002	<0,0006	0,0007
Ca	335	525	446	256
Cd	0,11	0,06	0,014	0,005
Cr	0,07	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	0,08	0,03	<0,01	<0,01
Fe	631	294	20,3	12,4
Mn	12,8	9,55	23	0,05
Ni	1,13	0,86	0,16	<0,08
Zn	22,3	12,6	3,8	3,6
SO ₄ ²⁻	2969	2592	1587	773

Águas: ANA1) interior da mina; ANA2) após o tratamento; ANA8) ~200 m e ANA6) 700 m do ponto de descarga.

O aumento do pH na drenagem natural (amostra ANA8) que recebe a DAM tratada com CaO pode ser explicado pela diluição das águas em função da distância do ponto de descarga da corrente ácida (Chon & Hwang 2000). A amostra ANA8 foi coletada a ~200 m à jusante deste ponto e o aumento do pH de 4,59 para 6,4 permitiu maior taxa de precipitação de constituintes químicos dissolvidos, como indicam os baixos valores de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn, além da diminuição da condutividade (Tabela 1). Na amostra ANA6, a 700 m à jusante do ponto de descarga, os níveis destes constituintes são ainda menores, com um incremento significativo no pH (10,81). Este aumento súbito no pH pode ser resultante de reações entre a corrente ácida e os sedimentos da drenagem natural, como por exemplo, as reações de hidrólise em minerais silicáticos, onde há consumo de H⁺ com conseqüente aumento no pH da solução.

Na Tabela 1 observa-se um aumento significativo na concentração de Mn na amostra ANA8 (23 mg L⁻¹ contra 12,8 mg L⁻¹ na DAM original – ANA1). Esse incremento pode ser residual em função da precipitação de outros constituintes diluídos na água. Kaires *et al.* (2005) acrescentam que o íon Fe²⁺ inibe a oxidação do Mn²⁺ a Mn³⁺, condição necessária para sua precipitação ou incorporação na estrutura de oxi-hidróxidos de ferro. O Mn²⁺ pode ser removido e oxidado somente após a remoção de Fe²⁺ e isso não ocorre comumente em pH < 9. Em pH alcalino (10,81) ocorre condições para oxidação de manganês, pois a amostra ANA6 apresenta concentração desse metal muito baixa (0,05 mg L⁻¹). A Tabela 2 mostra as espécies de Fe e Mn em cada amostra de água, e as fases precipitadas, obtidas com a modelagem geoquímica. Nas amostras ANA1, ANA2 e ANA8 a espécie de ferro dissolvida predominante é Fe²⁺, e o Mn é bivalente, enquanto os sólidos ocorrem apenas nas amostras ANA2, ANA8 e ANA6. Os precipitados são inibidos na amostra ANA1 em virtude da elevada acidez. Por outro lado, na amostra ANA6 predomina Fe³⁺, com conseqüente incremento nos níveis de precipitados de oxi-hidróxidos de ferro e manganês. O pH e Eh da amostra ANA6 (10,81 e 85mV, respectivamente) proporcionaram cinética de oxidação mais rápida do Fe²⁺, possibilitando também a oxidação do manganês e a conseqüente precipitação.

Tabela 2. Espécies esperadas de Fe e Mn e minerais esperados nas amostras de águas

Amostra	Espécies	Conc. (mg/l)	Sólidos I.S.>0 Índice de saturação
ANA1	Fe ²⁺	428,03	
	FeSO ₄	554,93	
	FeHSO ₄ ⁺	4,59	
	Mn ²⁺	5,83	
	MnSO ₄	8,79	
ANA2	Fe ²⁺	190,45	Goethita [FeOOH] (1,10)
	FeSO ₄	284,38	Hematita [Fe ₂ O ₃] (4,21)
	Mn ²⁺	5,83	
	MnSO ₄	8,79	
ANA8	Fe ²⁺	13,52	Fe(OH) ₃ (0,13)
	FeSO ₄	17,7	Goethita [FeOOH] (5,95)
	Mn ²⁺	15,57	
	MnSO ₄	20,55	
ANA6	Fe(OH) ₃	24,3	Goethita [FeOOH] (8,83)
	Mn ²⁺	0,03	Hausmannita [Mn ₂ O ₃] (7,44)
			Hematita [Fe ₂ O ₃] (19,67)
			Manganita [MnOOH] (2,15)

Referências

- Akcil A. & Koldas S. 2006. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, **14**: 1139-1145.
- Apello C. A. J. & Postma D. 1994. Geochemistry, groundwater and pollution. *Geochim. Cosmochim.*, **58**: 1212.
- Borma L. S. & Soares P. S. M. 2002. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. In: R. B. E. Trindade & O. Barbosa Filho (Coords.). *Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente*. Rio de Janeiro, pp.: 253-276.
- Campaner V. P. 2005. *O carvão no município de Figueira/Pr: da mineração à utilização*. Monografia (Bacharelado em Geografia), Departamento de Geociências, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 80 p.
- Chon H. T. & Hwang J. H. 2000. Geochemical characterists of the acid mine drainage in the water system in the vicinity of the Dogye coal mine in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, **22**: 155-172.
- Concas A., Ardaul C., Cristini A., Zuddas P., Cao G. 2006. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*, **63**: 244-253.
- Flues M., Hama P., Fornaro A. 2003. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão (Figueira, Pr-Brasil). *Química Nova*, **26**: 479-483.
- Fungaro D. A. & Izidoro J. de C. 2006. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, **29**: 735-740.
- Kaires C. L., Capo R.C., Watzlaf G. R. 2005. Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous Region of Pennsylvania and Maryland. *Applied Geochemistry*, **20**: 1445-1460.
- Nordstrom D. K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals in acid sulphate weathering. In: J. A. Kittrick, D. S. Fanning, L. R. Hossner (Eds). *Acid sulfate weathering*. Soil Sci. Soc. Amer. (Special Publications), **10**: 37-56.
- Pampêo M. L. M., Moschini V. C., Alexandre N. Z., Santo E. 2004. Qualidade da água em região alterada pela mineração de carvão na microbacia do rio Fiorita (Siderópolis, Estado de Santa Catarina, Brasil). *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, **26**: 125-136.
- Shuqair S. M. S. 2002. *Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná*. Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- Soares E. R., Mello J. W. V. de, Schaefer C. E. G. R, Costa L. M. da. 2006. Seção IX-poluição do solo e qualidade ambiental: cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **30**: 171-181.

OCORRÊNCIA DE FLÚOR EM ÁGUA E PREVALÊNCIA DE FLUOROSE NO BRASIL

Sérgio H. Komati & Bernardino R. Figueiredo
Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP
(sergiokomati@ige.unicamp.br, berna@ige.unicamp.br)

Abstract

Fluorine is an beneficial element to human health due to its well-recognized action in caries prevention. However, as several other beneficial elements, it can cause harm to humans exposed to excessive doses. One of the most studied adverse effects of fluorine ingestion is the disease called fluorosis that can be dental or skeletal. The main exposure route for humans is the ingestion of drinking water with excessive fluorine content. The presence of fluorine in surface and groundwater can derive from natural processes or as a result of industry or agriculture pollution. Additionally, fluorine is frequently added to drinking water during water treatment in several places in the country. Thus, it is extremely important to know and to control the fluorine content in water as a matter of public health. The purpose of this paper is to highlight the modes of occurrence of fluorine in water and the current prevalence of fluorosis in Brazil on the basis of published data and governmental statistics.

Keywords: Fluorine, fluorosis, medical geology, human health

Introdução

Os fluoretos tornaram-se, desde a última década de quarenta, a pedra fundamental do esforço humano na prevenção da cárie dentária. Porém o excesso deste íon pode acarretar uma doença conhecida como fluorose, que afeta as estruturas mineralizadas do corpo humano (dentes e ossos). O flúor não é considerado um elemento essencial à saúde humana; contudo pelo seu uso na prevenção à cárie dentária recebeu a designação de “elemento benéfico” à saúde humana (Smith & Huych 1999).

O principal meio de ingestão de flúor se dá por meio do consumo de água. A relação da geoquímica do fluoreto em águas com a saúde dental e óssea das comunidades, particularmente aquelas dependentes da água subterrânea para consumo, é uma das mais estudadas e conhecidas do mundo. No Brasil vários estudos abordam a presença de flúor em água subterrânea (Diniz & Velásquez 2006, Panagoulas & Silva Filho 2006). Alguns têm relacionado as ocorrências de flúor em água subterrânea aos casos de fluorose dentária (Velásquez *et al.* 2006, Toassi & Abegg 2005, Pinese *et al.* 2002 e Licht *et al.* 1996).

Cangussu *et al.* (2002), através de revisão da literatura, observou que mesmo com alta prevalência a proporção de indivíduos que apresentam as formas moderada e severa ainda é pequena, só aumentando significativamente nos locais onde a fluorose é endêmica e deve-se à alta concentração do fluoreto nas fontes naturais de água.

No Brasil, 15,6% dos domicílios utilizam exclusivamente água subterrânea, 77,8% usam rede de abastecimento público de água e 6,6% usam outras formas de abastecimento (IBGE 2002). Entre os usuários de rede pública, uma parte significativa utiliza água subterrânea, alguns como complemento dos mananciais superficiais (ANA 2005). Segundo a CETESB (2003), 72% dos municípios do Estado de São Paulo são abastecidos total ou parcialmente por águas subterrâneas. O Brasil ainda apresenta uma deficiência séria no conhecimento do potencial hídrico de seus aquíferos, seu estágio de exploração e a qualidade das suas águas; os estudos regionais são poucos e encontram-se defasados (ANA 2005).

Este artigo explorará os casos de fluorose e concentrações de flúor em água no Brasil, a partir de consulta às bases de dados governamentais e casos relatados na literatura.

Geoquímica do Flúor

O flúor é o mais eletronegativo e reativo de todos os elementos, devido ao seu pequeno raio atômico; por isso raramente é encontrado em sua forma elementar na natureza. A sua abundância crustal aproximada é de 500 ppm, em basalto 400 e em granito 735 ppm (Smith & Huych 1999). O seu modo de ocorrência principal é na forma de fluorita (CaF_2), fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) e criolita (Na_3AlF_6). Sua ocorrência está relacionada comumente aos processos ígneos, como na atividade vulcânica, em fluídos hidrotermais e em rochas graníticas (Bell 1998). O teor de flúor nos diferentes carbonatitos do mundo varia de 200 à 5600 ppm. Fluorapatita, biotita, flogopita, pirocloro, minerais de elementos terras raras, sellaita e fluorita são os principais compostos de flúor dos carbonatitos (Allmann & Koritning 1972).

O flúor passa às soluções aquosas supergênicas na forma do íon fluoreto livre dissolvido, em consequência da ação do intemperismo nos minerais. Apambire *et al.* (1997) relata que entre os fatores que controlam a concentração de fluoreto nas águas naturais estão a temperatura, pH, presença de íons e colóides complexantes, solubilidade dos minerais que contém flúor, capacidade de troca iônica dos materiais do aquífero (OH^- por F^-), tamanho e tipo das formações geológicas percoladas pelas águas e o tempo em que as águas permanecem em contato com uma formação particular.

O teor de flúor, para consumo de água potável, é fixado em função da temperatura da região, pois esta afeta o volume consumido pelo indivíduo, e deve levar em conta também as outras fontes de ingestão (WHO 1996). Segundo a Organização Mundial da Saúde o teor máximo de flúor em água potável não deve exceder 1,5mg/L.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece para água doce classe 1, 2 e 3, o máximo de 1,4 mg/L F. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária determina, por meio da Portaria Nº 518, o valor máximo de 1,5 mg/L F em água potável (ANVISA 2004).

Em São Paulo, as Resoluções SS - 250/95 e 293/96 definem critérios de classificação da qualidade da água dos sistemas de abastecimento público e definem como água adequada para consumo humano – dentre outros parâmetros - aquela que apresenta teor de flúor entre 0,6 – 0,8 mg/L.

Flúor e Saúde

O flúor, quando utilizado em níveis ideais, tem efeitos altamente positivos na prevenção e controle da cárie. Em doses excessivas pode causar danos à saúde, que podem ser por intoxicação aguda, com sinais e sintomas variados, descritos por Heifetz & Horowitz (1984) ou crônica, que envolve a ingestão de pequenas doses diárias, podendo afetar os tecidos mineralizados, causando deformidades nos dentes (Cury 2001) e/ou ossos. É importante salientar que a presença de flúor em água, alimento, ar, medicamentos, géis e enxagüatórios bucais, dentifrícios, entre outros tem significado importante na somatória total ingerida.

Os benefícios do flúor e seu mecanismo de ação no controle da cárie dentária são vastamente descritos na literatura como apontado por Larsen & Bruun (2001). O flúor importante é aquele que permanece constantemente na cavidade bucal, este é o consenso que vigora atualmente, o qual é capaz de interferir com a dinâmica do processo de cárie, reduzindo a quantidade de minerais perdidos quando do fenômeno da desmineralização e ativando a quantidade reposta quando da remineralização salivar (Cury 2001).

Não há dúvida que a fluoretação de água seja o procedimento profilático de massa mais eficaz em termos de custo na prevenção da cárie dentária, porém comunidades que optam pela fluoretação artificial em suas fontes de água como medida de saúde pública (0,7-1,2 mg/L F), têm apresentado prevalência de fluorose em torno de 30-40% (Thylstrup & Ferjerskov 2001).

A dose de 0,05 a 0,07 mg F/Kg de peso corpóreo/dia tem sido considerada clinicamente aceitável como limiar em termos de risco de fluorose dental (Burt 1992 *apud* Lima 2000). Para o desenvolvimento da fluorose esquelética é necessário a ingestão; por tempo prolongado, de doses equivalentes à 10-20mg/dia (equivalentes à 5-10mg/L na água para uma pessoa que ingere 2L/dia), durante 10 anos (ATDRS 2003).

Fluorose e Anomalias de Flúor no Brasil

No estado de Minas Gerais, Velásquez *et al.* (2006) descreveram a ocorrência de flúor natural em água subterrânea derivado de minerais com flúor que ocorrem disseminados em rochas do Grupo Bambuí e, especialmente, em fluorita que ocorre disseminada em fraturas e veios calcíticos nos calcários. Nos poços estudados constatou-se variação de fluoreto de zero a 3,9mg/L e background de 0,45 mg/L. Estudos epidemiológicos estabeleceram relação dessas anomalias com a incidência de fluorose dentária na área, encontrando índices de prevalência de 81,5 a 97,7%, com 30% dos dentes em estágio severo de agravo.

A partir do Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade do Paraná (MINEROPAR 2001), tornou-se conhecida uma área flúor-anômala no norte do estado relacionada à elevada incidência de fluorose dentária em crianças em idade escolar da região. As águas das bacias hidrográficas apresentaram teores de até 0,9 mg/L F e as dos poços tubulares profundos até 2,2 mg/L F. No município de Itambaracá foram encontrados teores de 0,15 a 1,9 mg/L F e a prevalência de fluorose dentária em escolares foi de 60,9%, com mais severidade no distrito de São Joaquim do Pontal, onde 71,7% dos escolares apresentaram fluorose dentária (Cardoso *et al.* 2001).

Na região do Vale do Ribeira, no Estado do Paraná, Andreazzini *et al.* (2005) determinaram a qualidade da água superficial e da água fornecida à população, na região dos depósitos de fluorita Volta Grande e Mato Preto, município de Cerro Azul. Os resultados mostraram teores de flúor superiores aos limites permitidos, nas drenagens próximas à mina Mato Preto, definindo uma zona de risco de exposição da população. Na água, distribuída para consumo da cidade de Cerro Azul e nas utilizadas pelas residências do povoado de Mato Preto, as concentrações de F foram inferiores ao estabelecido pela legislação, concluindo-se que estas populações não se encontram sob risco de exposição.

A CETESB (2003) em seu relatório 2001-2003, detectou alterações para fluoreto em alguns poços das Unidades de Recursos Hídricos nºs. 5 e 10, correspondentes aos Aquíferos Cristalino e Tubarão, apontando que essas alterações podem ser resultantes de ação antrópica. Em um poço de água subterrânea, localizado no Município de Amparo-S.P., e pertencente a uma indústria de papel, foram encontrados valores variando de 9,1 a 16,1mg/L F. Esses resultados levaram a CETESB a indicar a necessidade de estudos complementares para averiguação da origem dessas anomalias.

Contaminação antrópica por fluoreto também é relatada no pólo industrial de Cubatão-S.P., tendo como fontes poluidoras as indústrias de fertilizantes (Klumpp *et al.* 1998).

O Projeto “SB Brasil 2003”, organizado pelo Ministério da Saúde, é um levantamento epidemiológico de

âmbito nacional na área de saúde bucal. No período de maio de 2002 à outubro de 2003 foram coletados dados de 50 municípios de cada macro-região do país, definidos por sorteio. Observa-se que os índices de prevalência de fluorose mais elevados foram encontrados nas regiões sudeste e sul do país (**Tab.1**). A distribuição de municípios com água fluoretada por região é a seguinte: Norte 6%, Nordeste 16%, Sudeste 66%, Sul 88% e Centro-Oeste 54%. Esses números sugerem uma correlação positiva entre regiões servidas com água de abastecimento fluoretada e a prevalência de fluorose dental no Brasil, suscitando discussão em vários estudos publicados (Cangussu *et al.* 2002).

Tabela 1. Distribuição da fluorose no Brasil (maio de 2002 à outubro de 2003).

			Norte		Nordeste		Sudeste		Sul		Centro-Oeste		Brasil	
			nº	%	nº	%	nº	%	nº	%	nº	%	nº	%
12 anos	Total de Examinados		6.085	100,0	7.174	100,0	8.008	100,0	7.072	100,0	5.804	100,0	34.143	100,0
	Níveis de Fluorose	Muito leve	525	8,63	172	2,40	715	8,93	528	7,47	161	2,77	2.101	6,15
		leve	57	0,94	70	0,98	219	2,73	181	2,56	44	0,76	571	1,67
		moderada	8	0,13	19	0,26	94	1,17	45	0,64	19	0,33	185	0,54
		severa	4	0,07	3	0,04	49	0,61	6	0,08	2	0,03	64	0,19
	Total com Fluorose		594	9,76	264	3,68	1007	13,45	760	10,75	226	3,89	2.921	8,56
15 a 19 anos	Total de Examinados		3.770	100,0	3.779	100,0	2.916	100,0	3.784	100,0	2066	100,0	16.314	100,0
	Níveis de Fluorose	Muito leve	260	6,90	74	1,96	122	4,18	125	3,30	35	1,69	616	3,78
		leve	40	1,06	33	0,87	42	1,44	36	0,95	13	0,63	164	1,01
		moderada	7	0,19	4	0,11	23	0,79	5	0,13	5	0,24	44	0,27
		severa	3	0,08	0	0,00	9	0,31	1	0,03	1	0,05	14	0,09
	Total com Fluorose		310	8,22	111	2,94	196	6,72	167	4,41	54	2,61	838	5

Fonte: SB Brasil 2003.

Conclusões

O Brasil utiliza intensamente os mananciais subterrâneos, visto o exemplo de São Paulo, concentrações elevadas de flúor são encontradas em certas regiões do país, contudo o conhecimento deste recurso ainda é precário, escasso e defasado, revelando-se um risco à saúde, pois as formas moderada e severa da fluorose dentária estão relacionadas a concentrações elevadas de flúor, principalmente, nas águas subterrâneas. No Brasil, alguns trabalhos relatam a ocorrência de flúor em água, outros a prevalência de fluorose e alguns poucos contêm resultados de estudos integrados do meio físico e saúde pública, inclusive com a indicação da necessidade de remediação. Da análise dos dados de fluorose no Brasil, indicados na tabela, observa-se que as maiores prevalências são registradas nas regiões Sudeste e Sul, regiões com maiores índices de fluoretação de água, sugerindo uma correlação positiva, embora o valor da região Norte mereça uma análise mais detalhada.

Referência Bibliográficas:

- Allmann R. & Koritning S. 1972. *Fluorine*. In: K.H. Wedepohl (ed.) *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg, 1972. 66p.
- ANA 2005. Agência Nacional de Águas. Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/pnrh_novo/documentos/02b%20Panorama%20da%20Qualidade%20%C1guas%20Subterr%20neas/VF%20Qualidade%20AguasSubterraneas.pdf>. Acessado em: abril 2007
- Andreazzini M.J. 2005. Geoquímica do flúor em águas e sedimentos fluviais da região de Cerro Azul, Estado do Paraná. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Campinas, 114p.
- ANVISA 2004. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, Brasília. 15p.
- Apambire W.B., Boyle D.R., Michael F.A. 1997. *Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana*. *Environmental Geology*. **33**(1): 13-24.
- ATDRS 2003. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine*. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp11.pdf>>. Acessado em: abril 2007.
- Bell F.G. 1998. *Environmental Geology. Principles and Practice*. 594p.
- Cangussu M.C.T., Narvai P.C., Fernandez R.C., Djehizian V. 2002. A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. *Cad. Saúde Pública*, **18**(1): 7-15.
- Cardoso L., Morita M.C., Alves J.C., Licht O.A.B. 2001. Anomalia hidroquímica e ocorrência de fluorose dentária em Itambaracá-Pr. SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, VIII, Curitiba. CD-ROM.
- CETESB 2003. Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo-2001-2003. Disponível em:

- <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/agua_geral.asp> . Acessado em abril de 2006.
- CONAMA 2005. Resolução CONAMA nº 357, de 17 março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em maio de 2006.
- Cury J.A. 2001. Uso do flúor e controle da cárie como doença. In: L.N. Baratieri (ed.) Odontologia restauradora Fundamentos e possibilidades. 1º ed. São Paulo. Santos & quintessence. pp.: 33-68.
- Diniz L.G. & Velásquez L.N.M. 2006. O Flúor nas águas subterrâneas do Estado de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 205p.
- Heifetz S.B. & Horowitz H.S. 1984. *The amounts of fluoride in current fluoride therapies: safety considerations for children. Dent. Children.* **51**(4): 257-269.
- IBGE 2002. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - 2000. Rio de Janeiro, 397p.
- Klumpp A., Domingos M., Moraes R.M.de, Klumpp G. 1998. *Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic Rain Forest near Cubatão, Brazil. Chemosphere.* **36**(4-5): 989-994
- Larsen M.J. & Bruun C. 2001. A química da cárie dentária e o flúor-mecanismo de ação. In: A. Thylstrup & O. Ferjerskov (eds.) Cariologia Clínica. 3ª ed. São Paulo, Livraria Santos Editora Ltda, pp: 231-257.
- Licht, O.A.B., Morita, M.C., Tarvainen, T. 1996. A utilização de dados de prospecção geoquímica de fluorita no primeiro planalto paranaense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública. Uma abordagem preliminar. *Geochim. Brasil.* **10**(1): 57-69.
- Lima Y.B.de O. 2000. Dose de risco de fluorose dental a que são submetidas crianças em região de água fluoretada: Avaliação do efeito da temperatura ambiental e da exposição a dentifrícios fluoretados. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, 141p.
- Minerais do Paraná S.A. 2001. Atlas geoquímico do estado do Paraná. Curitiba: MINEROPAR.
- Panagoulas, T.I. & da Silva Filho, E.V. 2006. Estudo hidrogeoquímico do flúor nas águas subterrâneas das bacias dos rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro. In: C.R da Silva, B.R. Figueiredo, E.M. de Capitani, F.G. da Cunha (eds.) Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, pp.: 126-129.
- Pinese, J.P.P., Alves, J.C., Licht, O.A.B., Pires, E.O., Marafon, E. 2002. Características geoquímicas naturais da água de abastecimento público da porção extremo norte do estado do Paraná, Brasil. *XLI Congresso Brasileiro de Geologia*. João Pessoa Set/2002. p. 249-250.
- Projeto SB Brasil 2003: Condições de saúde bucal da população brasileira 2002-2003: resultados principais / Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. – Brasília: Ministério da Saúde, 2004.
- Smith K.S. & Huyck H.L.O. 1999. *An overview on the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. Reviews in Economic Geology,* **6A**: 29-64.
- Thylstrup A. & Ferjerskov O. 2001. Cariologia Clínica. 3ª ed. São Paulo, Livraria Santos Editora Ltda, pp: 259-281.
- Toassi R.F.C. & Abegg A. 2005. Fluorose dentária em escolares de um município da Serra Gaúcha, Rio Grande do Sul, Brasil. *Caderno Saúde Pública.* **21**(2) pp: 652-655.
- Velásquez L.N.M., Fantinel L.M., Ferreira E.F., Castilho L.S.de, Uhlein A., Vargas A.M.D., Aranha P.R.A. 2006. Fluorose dentária e anomalias de flúor na água subterrânea no município de São Francisco, Minas Gerais, Brasil. In: C.R da Silva, B.R. De Figueiredo, E.M. De Capitani, F.G. da Cunha (eds.) Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, pp.: 110-117.
- WHO 1996. *Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality*. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/fluoride.pdf> Acessado em: maio de 2006.

ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA FOZ DO RIO GUAMÁ E DA BAIÁ DO GUAJARÁ, BELÉM – PA.

Nascimento, S.M.¹, Lafon, J.M.², Corrêa, J.A.M.³, Babinski, M.⁴

¹Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Caixa Postal: 8608. CEP: 66075-110. e-mail: engsuzy@yahoo.com.br;

²Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências. Laboratório de Geologia Isotópica - Pará-Iso. Caixa Postal: 8608. CEP: 66075-110. E-mail: lafonjm@ufpa.br;

³Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências. Caixa Postal: 8608. CEP: 66075-110. E-mail: jamc@ufpa.br;

⁴Universidade do Estado de São Paulo - Centro de Pesquisas Geocronológicas. Instituto de Geociências, CEP: 05508-900, e-mail: babinski@usp.br

ABSTRACT

Isotope composition and concentration have been obtained on 33 samples of stream sediments from the Guamá river and Guajará bay at Belém – PA, in an attempt to identify geogenic and anthropogenic contributions for Pb in the sediments. Samples from the Guamá river display homogeneous distribution of Pb contents ($16\text{--}23\text{ mg Kg}^{-1}$) and isotopic composition ($1.194 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb} < 1.200$). These values are considered as the regional background for lead in the sediments as well as the geogenic isotope composition. Some lower values for Pb concentrations ($11\text{--}13\text{ mg Kg}^{-1}$) and slightly anthropogenic isotopic signatures ($1.186 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb} < 1.193$) are considered as reflecting the influence of a small tributary affected by waste deposits. Samples from the stream sediments of the Guajará Bay display higher Pb contents ($28\text{--}46\text{ mg Kg}^{-1}$) and lower isotopic composition ($1.172 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb} < 1.188$). The correlation established between the increase in Pb concentrations and the decrease of the Pb isotopic compositions is considered as an evidence of an anthropogenic contribution in the Guajará bay, rather than a consequence of hydrodynamic processes between the Guamá river and Guajará bay.

Key Words: stream sediments, Belém hydrographic system, Pb isotopes.

INTRODUÇÃO

Belém lança uma quantidade significativa de efluentes domésticos *in natura* e efluentes industriais na foz do rio Guamá e baía do Guajará (Carvalho, 2002; Moura et al. 2004). Estudos anteriores sugerem que os sedimentos depositados nas margens do rio Guamá e da baía do Guajará tenham a sua composição química influenciada por esses *inputs* antropogênicos (Pereira, 2001; Carvalho, 2002). Este trabalho teve como objetivo a caracterização da assinatura isotópica de Pb atual associada ao estudo da distribuição da concentração de Pb em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico de Belém (rio Guamá e baía do Guajará), visando avaliar as variações regionais e evidenciar possíveis contribuições antropogênicas ligadas às atividades industrial e urbana da cidade de Belém.

AMOSTRAGEM E MÉTODOS

A área de estudo está compreendida entre os paralelos $01^{\circ}10'41''$ – $1^{\circ}32'06''$ S e $48^{\circ}37'20''$ – $48^{\circ}13'30''$ W. Foram coletadas, em pontos georeferenciados, 33 amostras de sedimentos de fundo ao longo do rio Guamá e na baía do Guajará, utilizando-se de uma draga de Petersen de aço inox, com capacidade de amostrar os 10 primeiros cm do fundo lamoso. Quatorze amostras são provenientes da margem esquerda do rio Guamá, incluindo as ilhas (Ilha do Cumbu e Ilha Grande), até a sua desembocadura na baía e nove amostras da margem direita, na orla da cidade. Na baía de Guajará, foram coletadas nove amostras de sedimentos de fundo da margem das diversas ilhas e uma amostra da orla de Belém. No laboratório, as amostras foram secas em uma estufa (50°C), desagregadas em gral de ágata e peneiradas em peneiras de aço inox com $63\text{ }\mu\text{m}$ de abertura de malhas, para a separação da fração fina (silte + argila).

Metais

Para a determinação das concentrações de Pb foram realizadas duas extrações ácidas diferentes na fração fina dos sedimentos:

Uma extração ácida total, que consiste em uma dissolução com uma combinação multi-ácida de H_2O - HF - HNO_3 - HClO_4 , seguida de dissolução com HCl . As soluções das amostras foram encaminhadas para o Laboratório comercial da Acme Ltda, para serem analisadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-

MS). Uma extração ácida parcial, utilizando os procedimentos experimentais descritos em Šulcek & Povondra (1992), que consiste em determinar a concentração dos metais adsorvidos (fração biodisponível ou trocável) nos sedimentos. A extração é realizada a quente com HNO₃ concentrado e, em seguida, com HCl. Para a análise de concentração, utilizou-se um espectrômetro de emissão ótica com Plasma indutivamente acoplado (ICP OES), de marca Varian, do Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas, em Belém.

Composição isotópica.

A determinação das composições isotópicas de Pb foi realizada em amostras lixiviadas no Laboratório Pará-Iso do Centro de Geociências da UFPA (amostras da margem direita do rio Guamá), utilizando HNO₃ e no Laboratório de Geocronologia do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP (amostras da margem esquerda do rio Guamá e da baía de Guajará), com uma mistura HNO₃ + HCl. A separação e purificação do Pb foram realizadas por cromatografia em resina de troca iônica (Dowex AG1x8 200-400 mesh) em colunas de Teflon, segundo os procedimentos experimentais descritos em Lafon et al. (1993) e Gioia (2004). As composições isotópicas do Pb foram determinadas por TIMS com espectrômetros de massa por termoionização VG Isomass 54E com monocoletor, no Laboratório da UFPA, e VG354 equipado com multicoletores, no laboratório da USP.

RESULTADOS

Distribuição dos teores de Pb.

As análises de metais pesados mostraram que nas frações finas dos sedimentos, as amostras da margem direita do rio Guamá apresentaram concentrações de Pb total e parcial no intervalo de 11 mg Kg⁻¹ a 23 mg Kg⁻¹, e de 9 mg Kg⁻¹ a 18 mg Kg⁻¹, respectivamente. Para as amostras da margem esquerda do rio as concentrações totais e parciais variaram entre 16 mg Kg⁻¹ e 20 mg Kg⁻¹ para Pb total e entre 13 mg Kg⁻¹ e 19 mg Kg⁻¹ para Pb parcial (figuras 1 e 2).

Na margem direita, as variações de teores de Pb foram bastante acentuadas enquanto que na margem esquerda a distribuição de Pb é bem mais homogênea. As concentrações de Pb total e de Pb parcial tiveram um comportamento similar nas amostras de ambas as margens. Os diagramas de correlação do Pb com a matéria orgânica e com os elementos Al e Fe indicam uma boa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,83$), e excelentes correlações com o alumínio ($r = 0,97$) e com o ferro ($r = 0,98$) para as amostras da margem direita do rio Guamá. Para as amostras da margem esquerda, não foi encontrada nenhuma correlação do Pb com a matéria orgânica ($r = 0,24$), porém identificou-se excelentes correlações com o alumínio ($r = 0,95$) e com o ferro ($r = 0,94$).

Nas amostras da baía do Guajará, as concentrações de Pb total foram significativamente maiores que nas margens do Rio Guamá com valores variando de 28 mg Kg⁻¹ até 46 mg Kg⁻¹. Na figura 3, é apresentada a distribuição do Pb total de todas as amostras do rio Guamá e da baía de Guajará.

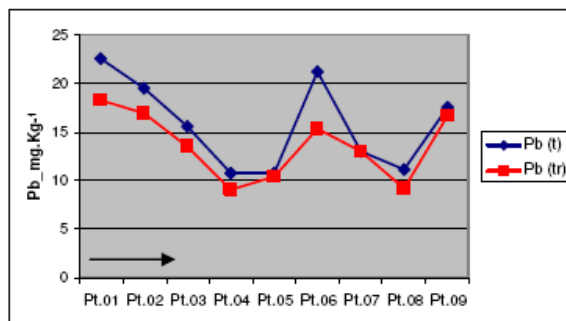


Figura 1 – Diagrama de distribuição de Pb na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos de fundo da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

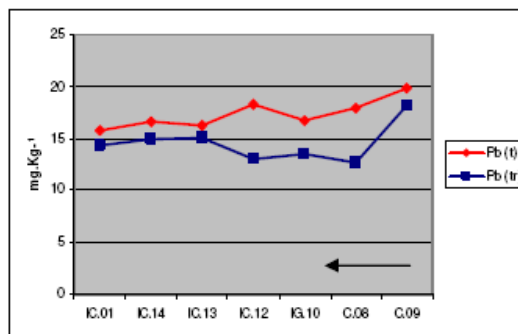


Figura 2 – Diagrama de distribuição de Pb na fração total (t) e trocável (tr), em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

Análises isotópicas de Pb

Os resultados isotópicos dos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará foram lançados em um diagrama ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb vs. concentração do metal Pb total (figura 4). Consta também no diagrama uma amostra de sedimento de fundo, proveniente do rio Mocajutuba, em uma área de Belém considerada contaminada (Moura et al., 2004), que deságua no furo Maguari e que apresentou teor de Pb de 89 mg.Kg⁻¹ e razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb de 1,162, com assinatura antropogênica marcante. As amostras de sedimentos de fundo do rio Guamá, apresentaram uma composição

isotópica bastante homogênea no intervalo de 1,200 -1,194, para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Entretanto, quatro pontos da margem direita do rio Guamá, que possuem os menores valores de concentração de Pb entre 11 a 13 mg Kg^{-1} , mostraram também uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ um pouco mais baixa ($1,186 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,193$). Para as amostras de sedimentos coletadas na baía do Guajará, as composições isotópicas de Pb foram significativamente mais baixas, com valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,188 de 1,172, e apresentaram uma nítida correlação negativa com as concentrações de Pbtotal.

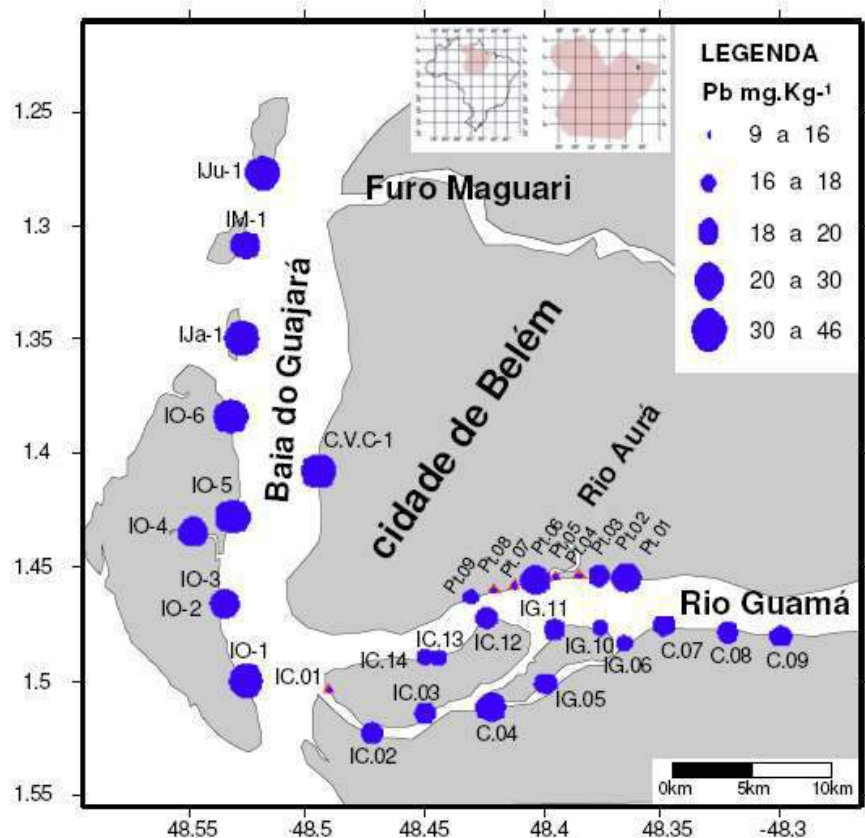


Figura 3: Distribuição do Pb total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará (Google Earth 2006, modificado).

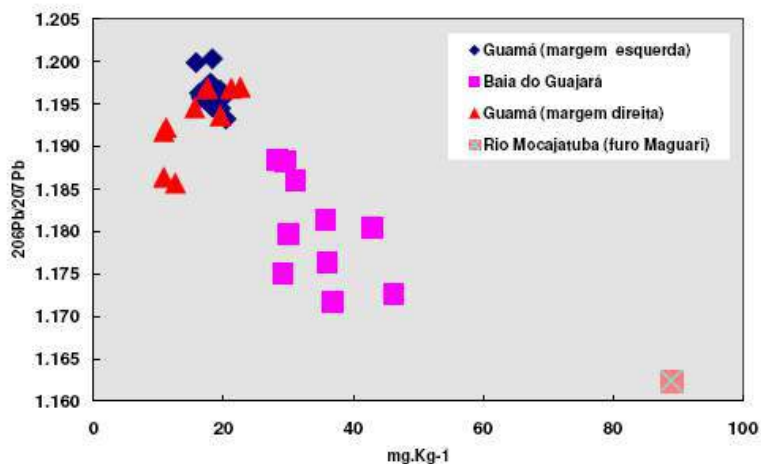


Figura 4: Diagrama razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) vs. Concentração de Pb, para sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os valores de concentração de Pb encontrados no rio Guamá são inferiores ao valor TEL (*Threshold effect level*) de 35 mg Kg⁻¹, estabelecido pela EPA-NOAA com guia de qualidade de sedimentos e que define o nível abaixo do qual os efeitos biológicos adversos ocorrem raramente (<http://www.epa.gov>). Dessa forma, os sedimentos do rio Guamá, embora estejam em contato com efluentes domésticos, não representam nenhum risco, no momento, para o ecossistema aquático. Tanto nos sedimentos da margem direita quanto naqueles da margem esquerda, o Pb encontra-se principalmente adsorvido nas estruturas dos argilominerais e associado aos oxi-hidróxidos de ferro. No caso dos sedimentos da margem direita o Pb está também complexado com a matéria orgânica, o que poderia indicar uma contribuição do rio Aurá que recebe uma quantidade significativa de efluentes do aterro sanitário da região metropolitana de Belém e que deságua no rio Guamá na área de coleta (pontos Pt.04-Pt.06, figura 3).

A assinatura isotópica bastante homogênea encontrada para os sedimentos do rio Guamá, associada aos baixos teores de Pb indicam uma origem geogênica desse metal e permite estabelecer um valor par o “*background*” regional da concentração Pb em torno de 18-23 mg Kg⁻¹. Permitem também considerar uma assinatura isotópica de 1,200-1,194 para a razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb do Pb de origem natural, confirmando os valores encontrados por Moura et al. (2004). Os valores mais baixos dos teores de Pb encontrados em alguns pontos da margem direita do rio Guamá (11-13 mg Kg⁻¹), associados a uma assinatura isotópica levemente antropogênica (1,193-1,186) são interpretados com sendo o reflexo, nos sedimentos do rio Guamá, da influência do rio Aurá, afetado pelo aterro sanitário.

O aumento significativo dos teores de Pb nos sedimentos de fundo da baía do Guajará, é um indicio de possíveis riscos biológicos futuros no sistema hidrográfico de Belém. A correlação estabelecida entre o aumento dos teores de Pb (de 28 até 46 mg Kg⁻¹) e a diminuição da razão isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (de 1,188 até 1,172), descarta a possibilidade desse aumento na baía de Guajará ser de origem geogênica e das diferenças de teor com o rio Guamá serem resultado apenas de processos hidrodinâmicos distintos.

REFERÊNCIAS

- Carvalho, Z.L. 2002. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do Distrito de Icoaraci - PA. 2002. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de Mestrado). 75p.
- EPA. Environmental Agency Protection. 2006. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso: maio, 2006.
- Gioia, S.M.C.L. 2004. Caracterização da assinatura isotópica do Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia-Go. 2004. Brasília-DF. Universidade de Brasília - UnB. (Tese de Doutorado). 146p.
- Google Earth. 2006. Disponível em: <<http://www.googleearth.com>>. Acesso: março/2006.
- Lafon, J.M.; Rodrigues, E., Scheller, T. 1993. Geocronologia Pb-Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: CONG. BRAS. GEOQ., 4, Anais...Brasília, vol. resumos expandidos, p.242-244.
- Moura, C.A.V.; Gaudette, H.E.; Carvalho, M.C.; Morales, G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém-PA. *Terrae*, 1 (1): 16 - 25.
- Pereira, K.R.B. 2001. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo do estuário Guajará (Orla de Belém). Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de Mestrado). 87p.
- Šulcek, Z.; Povondra, P. 1992. Methods of decomposition in inorganic analysis. Second Printing. 325p.

SEDIMENTAÇÃO MINERALÓGICA E ORGÂNICA DO LAGO PRETO, RIO SOLIMÕES, AMAZONAS

Castro, M.C.A.^{1,2}; Moreira-Turcq, P.F.^{1,3}, Cordeiro, R.C.¹, Moreira, L.S.¹; Turcq, B.^{1,4}

¹ Departamento de Geoquímica- UFF; ² Departamento de Engenharia Química – UFF;

³ Institute de Recherche pour le Développement (IRD-LMTG-HYBAM), -França.

⁴ Institute de Recherche pour le Développement (IRD-PALEOTROPIQUE), -França.

Abstract

Organic and mineralogical characteristics were used to understand the recent sedimentation of the Lake Preto near Solimões River. Two cores were collected in the central region of the lake. Carbon and nitrogen contents were analyzed by an elemental C/H/N analyzer. Organic compounds were also identified by FTIR. Mineralogical quantification and identification were also realized using FTIR. Bulk density and water contents were also determined.

The cores point out different sedimentary environments characterized always by a important presence of vegetal fragments and a rich organic clay. A significant layer of charcoal is present at 0,76cm related to dry events.

Keywords: sedimentation, organic matter, Amazonia

1.Introdução

A interpretação e identificação das mudanças no sistema fluvial através do tempo – paleohidrologia - é um importante indicador paleoambiental. Como o clima é um dos principais fatores que controlam o comportamento dos rios, alterações na sua dinâmica fluvial indicam mudanças climáticas ocorridas na região, que podem ficar registradas nos depósitos sedimentares fluviais (Suguio e Bigarella, 1979). Portanto, a análise de determinadas características de um rio, como alterações na sua profundidade, largura e curso e a análise da natureza de seu material sedimentar são indicadores paleohidrológicos que revelam as condições ambientais à que o rio esteve sujeito.

A bacia Amazônica, com aproximadamente $6,1 \times 10^6$ km², é a maior bacia hidrográfica do planeta. A precipitação média anual na bacia é de 2000mm e o regime de águas é caracterizado por períodos de altas e baixas águas, ocorrendo entre Maio e Agosto, e entre Setembro e Dezembro, respectivamente (Moreira Turcq *et al.*, 2003). 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 principal rio, o Amazonas, é formado pela confluência do rio Solimões, originário da confluência dos rios Ucayali e Marañon, no Peru, nascidos nos Andes, com o rio Negro, vindo das Guianas.

Os rios da Bacia Amazônica são acompanhados ao longo de seus cursos por inúmeros sistemas de lagos de varzea que atuam como testemunhas das variações passadas sofridas pelos Rios.

Este estudo teve como objetivos:

- a compreensão dos principais processos que regem a sedimentação hidrodinâmica dos sedimentos de um lago de varzea;
- e a determinação da natureza (orgânica e mineralógica) do material sedimentar a qual será relacionada à capacidade de transporte e as variações sazonais que possam ocorrer ao longo de um ciclo hidrológico.

2. Materiais e Métodos

Área de estudo

Esse trabalho foi realizado no Lago Preto (-3,35232746 S e -60,62782205 N), localizado na margem direita do Rio Solimões, Amazonas em frente a cidade de Manacapuru (Figura 1). O Lago Preto é periodicamente conectado ao Rio Solimões durante o período de enchente (janeiro a junho) do mesmo. Esta conexão pode ocorrer de duas maneiras: através de outro Lago (situado ao sul do L.Preto) este permanentemente conectados ao Rio Amazonas por pequenos igarapés ou por debordamento do Rio. O lago Preto é um lago de águas pretas, caracterizado por altas concentrações de substâncias húmicas e baixas concentrações de material em suspensão.



Figura 1 – Localização da área de estudo.

Amostragens e Metodologias

Dois testemunhos foram coletados para a realização deste estudo. O primeiro LPTO1 tem 1,08m de comprimento e o segundo LPTO2 tem 0,48 m. Os testemunhos foram coletados manualmente com um tubo de PVC de 10 mm de diâmetro. Os testemunhos foram transportados para o laboratório e abertos com o auxílio de uma serra elétrica, em seção transversal. Em seguida foram fotografados e descritos de acordo com suas variações de cor (Tabela de Munsell) e textura. Assim, foi possível descrever as diferentes unidades litológicas e realizar as sub-amostragens.

A descrição do testemunho, segundo suas características sedimentológicas macroscópicas (textura, cor), é realizada com auxílio da tabela de Munsell, imediatamente após a abertura, com o intuito de evitar que os registros sofram alguma alteração devido a reação do sedimento com o ar.

As análises desenvolvidas nos testemunhos LPTO 1 e LPTO2 compreendem dados de: densidade aparente, teor em água, granulometria, mineralogia, % carbono e nitrogênio orgânicos totais. As amostras destinadas às análises mineralógicas foram maceradas e colocadas numa prensa para confecção de pastilhas de KBr. Estas foram analisadas em espectrofotômetro de infra-vermelho Perkin Elmer do Departamento de Geoquímica - UFF. Para a composição elementar da matéria orgânica (C e N) as amostras foram condicionadas em pequenos tubos, e analisadas em um analisador automático CHNS na França (IRD-Bondy). Não foi necessária uma descarbonatação prévia das amostras devido à ausência de carbonatos nas mesmas. Foi também realizada a análise granulométrica de 50 amostras do sedimento estudado, previamente tratadas com H_2O_2 a fim de eliminar a matéria orgânica.

A descrição granulométrica foi realizada por meio da utilização do Analisador de Partículas a Laser, da marca Cilas, modelo 1064. Com a finalidade de evitar problemas na leitura do aparelho, causados por agregados de partículas, em todas amostras foram adicionadas hexametáfosfato de sódio, com concentração de 40mg/L. Após a adição deste dispersante, as amostras foram agitadas em mesa agitadora por 24h e logo após passadas no analisador. Os dados obtidos neste aparelho foram tratados com o uso de um programa específico (GRADISTAT).

3. Resultados e Discussão

A descrição geral dos testemunhos (Tabela 1 e 2) mostra a presença de inúmeros fragmentos vegetais (macrorestos) e a presença de uma camada de carvões em 0,76 e 0,77 cm. O testemunho LPTO1 foi caracterizado por um alto teor em água (90%) na superfície (0-15cm) e uma lenta redução deste teor com a profundidade até alcançar em torno de 35% na base. Sendo que o LPTO2 acompanha as mesmas variações do LPTO1. A densidade demonstrou um comportamento inverso ao do teor de água ao longo dos dois testemunhos, ou seja, as menores densidades (0,1 g/cm³) foram observadas na camada superficial e lentamente aumentaram até a base.

A análise granulométrica do sedimento do testemunho LPTO1 e LPTO2 apresenta uma predominância de sedimentos finos (silte e argila). Até os primeiros 60 cm, a percentagem de argila varia entre 40 e 50%. Na faixa de 60-90 cm, há o maior percentual de argila (60-88%). A partir dessa faixa até o fim do testemunho, o percentual granulométrico é quase constante (~70% de argila).

A análise dos diferentes picos de absorvância (Figura 2) através do uso da espectroscopia de transformada de Fourier permitiu a identificação e quantificação dos principais minerais presentes nos testemunhos como: esmectita, clorita, caolinita e sílica amorfa. A quantificação mineralógica permitiu identificar a esmectita como sendo o mineral mais representativo nos sedimentos do Lago. Sendo que a principal fonte deste mineral para o Rio Solimões são os Andes. Também foi possível identificar a presença dos principais grupos orgânicos presentes nas amostras (ácidos carboxílicos, alcanos, aminas,...).

Profundidade (cm)	Descrição	Cor
0-21	Argila rica em matéria orgânica.	Black
21-34	Sedimento mais argiloso e rico em fragmentos orgânicos.	Very dark grayish brown
34-51	Argila com pequenos restos vegetais.	Very dark grayish brown
51-67	Argila com pequenos fragmentos de carvão.	Black
67-76	Argila com macro restos vegetais.	Very dark gray
76-77	Camada de pequenos carvões e argila.	Very dark gray
77-108	Argila acinzentada com uma camada de carvões em 92,5cm.	Gray

Tabela 1- Descrição do testemunho LPTO1.

Profundidade (cm)	Descrição	Cor
0-25	Argila com fragmentos vegetais.	Dark grayish brown.
25-46	Argila com contato irregular com outro tipo de argila.	Dark gray
46-48	Argila.	Dark grayish brown.

Tabela 2- Descrição do testemunho LPTO2.

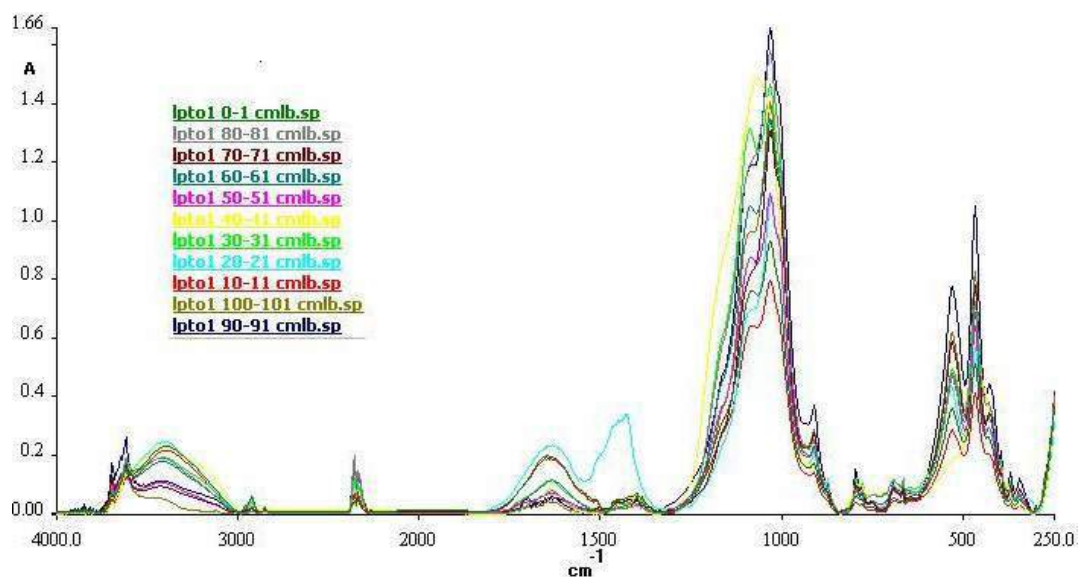


Figura 2 - Análise dos diferentes picos de absorbância (LPTO 1).

4. Conclusão

De uma maneira geral a sedimentação do Lago Preto apresenta variações ao longo do perfil sendo caracterizado por camadas extremamente ricas em restos orgânicos e fases mais pobres em matéria orgânica. Estas fases mais ricas poderiam estar associadas a períodos mais úmidos com o nível do Rio Solimões mais alto. A presença de uma camada de carvões é relacionada a incêndios. A análise dos dados granulométricos (frequência acumulada) dos perfis sedimentares indica um ambiente pouco dinâmico com uma sedimentação provavelmente lenta.

5. Referências :

MOLLINIER, M.; GUYOT, J. L.; CALLEDE, J.; GUIMARAES, V.; OLIVEIRA, E.; FILIZOLA, N. Hydrologie du basin amazonien. Belin: Paris, 1997. 24-41 p.

MOREIRA-TURCQ, P.; SEYLER, P.; GUYOT, J. L.; ETCHEBER, H. Characteristics of organic matter in the mixing zone of the Rio Negro and Rio Solimões of the Amazon River. Hydrological Processes, v.17, p.1393-1404, 2003.

SUGUIO, K. e BIGARELLA, J.J. Ambiente fluvial. Curitiba. Editora Universidade Federal do Parana 1979. 183p.

GEOQUÍMICA DE ROCHAS E EVOLUÇÃO MAGMÁTICA DE UM SILL DE DIABÁSIO NA REGIÃO DE LIMEIRA (SP)

Camila Antenor Faria¹ & Valdecir de Assis Janasi²

Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

1.camilaaf@gmail.com 2.vajanasi@usp.br

Abstract

The diabase occurrence at the Cavinatto Quarry, Limeira (State of São Paulo) exposes a wide rock variety with structural and textures that are not common in the Serra Geral Formation.

The compositional variation is apparently continuous from cooling top border aphanitic basalt to inner coarse-grained quartz monzodiorite. Rocks with rhyolite composition occur filling thin cm-sized veins that cut the gabbros and quartz monzodiorite, and point to the existence of an important compositional gap within the sill.

The silica contents vary from ~50 wt% in the basalt to ~60 wt% in the quartz monzodiorite. Oxides such as TiO₂, Fe₂O₃, MnO, MgO and CaO decrease continuously with differentiation, reflecting extraction of plagioclase, pyroxene and Fe-Ti oxide. Some trace elements, on the other hand, show a typical incompatible behavior: Zr, Hf, U and Th, while Sr behaves compatibly, reflecting extraction of plagioclase. The MREE contents decrease with fractionation, reflecting the extraction of pyroxene.

Magma evolution by crystal settling was not operative after the magmas reached quartz monzodiorite composition; further fractionation was only possible when a mineral framework was formed, and residual melts were extracted by filter pressing generating the rhyolites, with 70 wt% SiO₂.

Keywords: rhyolite, Paraná Magmatic Province, magma evolution

Introdução

A ocorrência de diabásio da Pedreira Cavinatto, em Limeira, SP, expõe uma grande variedade de rochas e feições estruturais e texturais, incomuns em sills associados à Fm. Serra Geral (Província Magmática do Paraná, ~138-127 Ma; Stewart *et al.*, 1996)).

Existe uma ampla variação composicional, aparentemente contínua, entre basalto afanítico (~50% SiO₂), na borda de resfriamento superior, e quartzo monzodiorito muito grosso (~60% SiO₂) na parte central do sill. Esparsos veios centimétricos de riolito (~70% SiO₂) cortam os gabros e os quartzo monzodioritos, configurando um importante salto composicional.

A exposição da Pedreira Cavinatto

O sill se expõe em uma “janela” em meio a rochas sedimentares do Subgrupo Itararé pouco a sul de Limeira (SP), e é explorado em duas pedreiras ativas, para a obtenção de brita. A cava atual da pedreira Cavinatto (Fig. 1), onde se encontram as feições de interesse, tem cerca de 70 m de profundidade; expõe uma seção contínua desde o topo do sill, intrusivo através de contato subhorizontal bastante irregular em arenitos, até, provavelmente, uma região próxima ao seu centro.

No contato superior do sill ocorre uma rocha afanítica, de cor cinza escuro, um basalto, correspondente à margem resfriada do sill, de espessura inferior a 1 m; pouco abaixo do contato, o basalto passa a apresentar amígdalas. Logo abaixo, a granulação da rocha é de um típico diabásio (~1 mm), ainda amigdaloidal, e também rico, em algumas porções, em ocelos claros subcentimétricos que se distinguem das amígdalas por sua composição quartzo-feldspática. Essas estruturas desaparecem logo nos primeiros metros de profundidade do sill, onde o diabásio passa a ocorrer sem ocelos, e em maior profundidade passam a predominar termos de granulação mais grossa, gabros, passam a ocorrer, em contatos difusos com o diabásio. Na porção mais profunda atualmente exposta ocorre um quartzo monzodiorito muito grosso, heterogêneo, com índice de cor mais baixo (~25).

Veios subverticais, pouco espessos (1-10 cm), constituídos de riolito fino com baixo índice de cor (<7), ocorrem de modo esparsos, desde as porções mais profundas até níveis próximos ao topo do sill. Com frequência esses veios mostram-se zonados, com a porção central preenchida por venulações de origem hidrotermal.

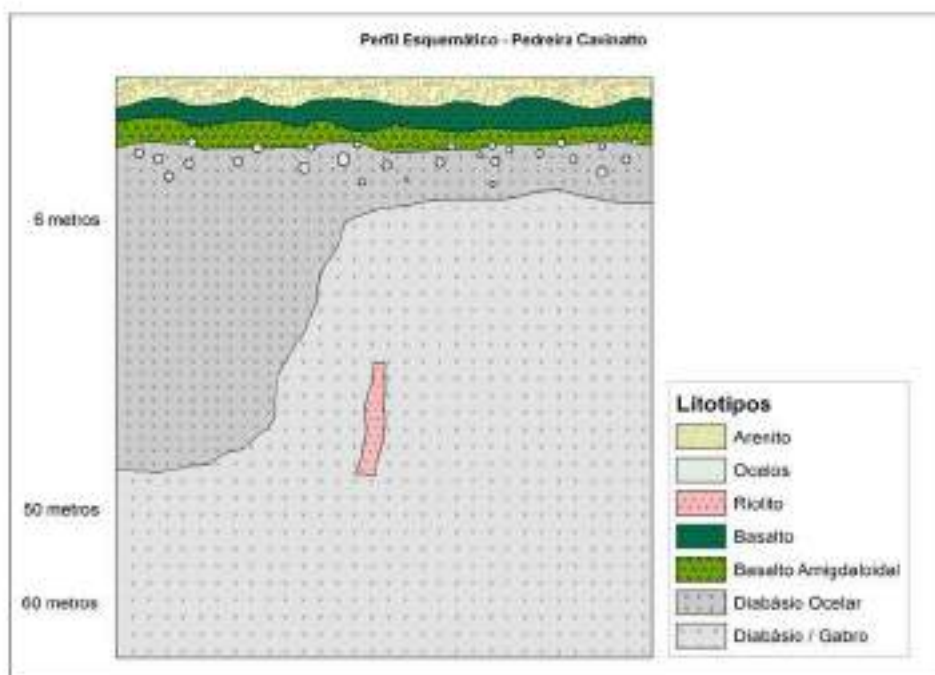


Figura 1 – Perfil esquemático do sill na cava da Pedreira Cavinatto.

Geoquímica de Rocha Total

Os dados geoquímicos mostram que existe uma variação composicional contínua, com aumento com aumento nos teores de sílica entre cerca de 50% nos basaltos do topo do sill e ~60% nos quartzos monzodioritos da porção central.

Entre os óxidos dos **elementos maiores** (Fig. 2), observa-se que o aumento no teor de SiO_2 é acompanhado pela diminuição no teor dos elementos constituintes de minerais máficos como CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , MgO , o que pode ser atribuído à extração de plagioclásio, piroxênios e óxidos de Fe-Ti.

Existe um grande salto composicional entre o quartzo monzodiorito e o riolito, principalmente em relação ao teor de sílica, que chega a 71% no riolito.

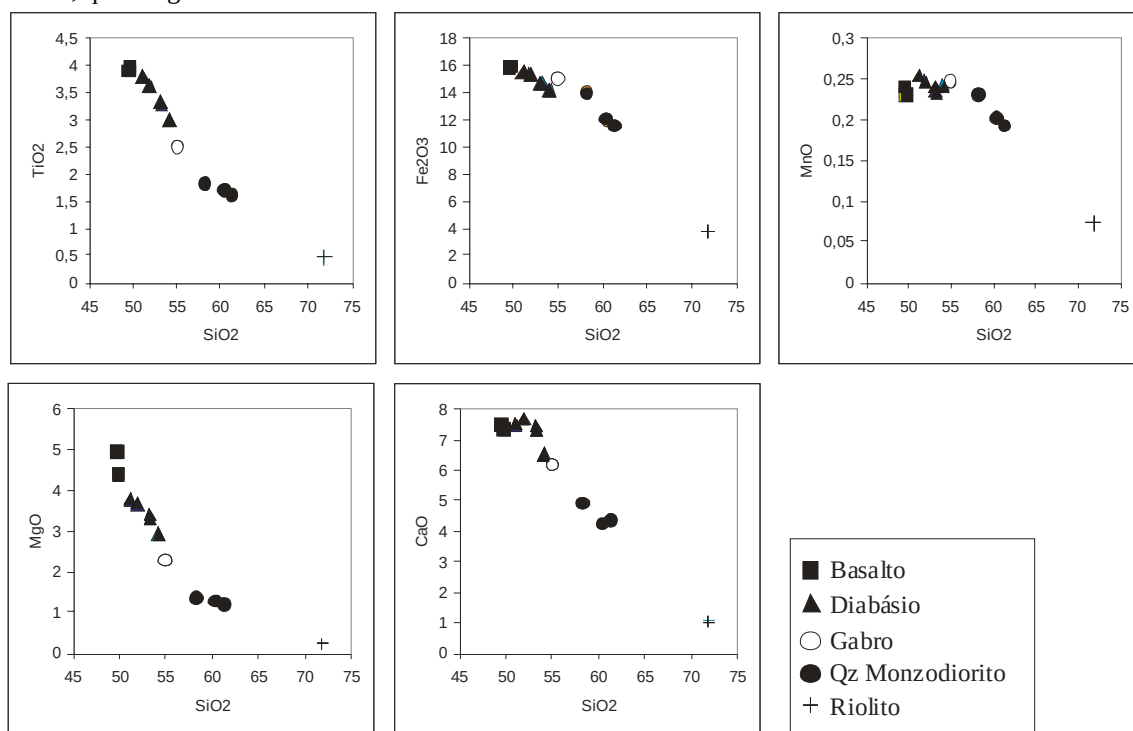


Figura 2 – Diagramas de variação para os óxidos dos elementos maiores (em %) das rochas do sill de Limeira utilizando da sílica como índice de diferenciação.

Entre os **elementos traços**, cujas análises foram obtidas por FRX e ICP-MS nos laboratórios do Instituto de Geociências da USP, é possível distinguir elementos com comportamento incompatível ao longo de toda a variação composicional, com destaque para o Ba, cujo teor aumenta com o fracionamento de 500 a 1150 ppm, e também Ce, La, Zr, Hf, Pb, Ta, Rb, U e Th. Comportamento compatível é mostrado por Sr, Co e Cr que sofrem diminuição de teor de 514 a 227, 35 a <3 e de 23 a <2 ppm, respectivamente, do basalto ao riolito. Outros elementos (Nb, Ce, La, Rb) apresentam um comportamento mais complexo, pois seus teores aumentam até o quartzo monzodiorito, e diminuem sensivelmente no riolito.

Os padrões de **elementos terras raras** (Fig.3) mostram enriquecimento em ETR leves ($La_N/Yb_N \sim 12$), e revelam comportamento incompatível ao longo de toda a evolução composicional. Uma anomalia negativa de Eu se desenvolve nos riolitos, refletindo um fracionamento importante de plagioclásio na evolução a partir do quartzo monzodiorito. Empobrecimento em ETR médias, já esboçado no quartzo monzodiorito, torna-se bem evidente nos riolitos, e parece refletir principalmente o fracionamento de piroxênio.

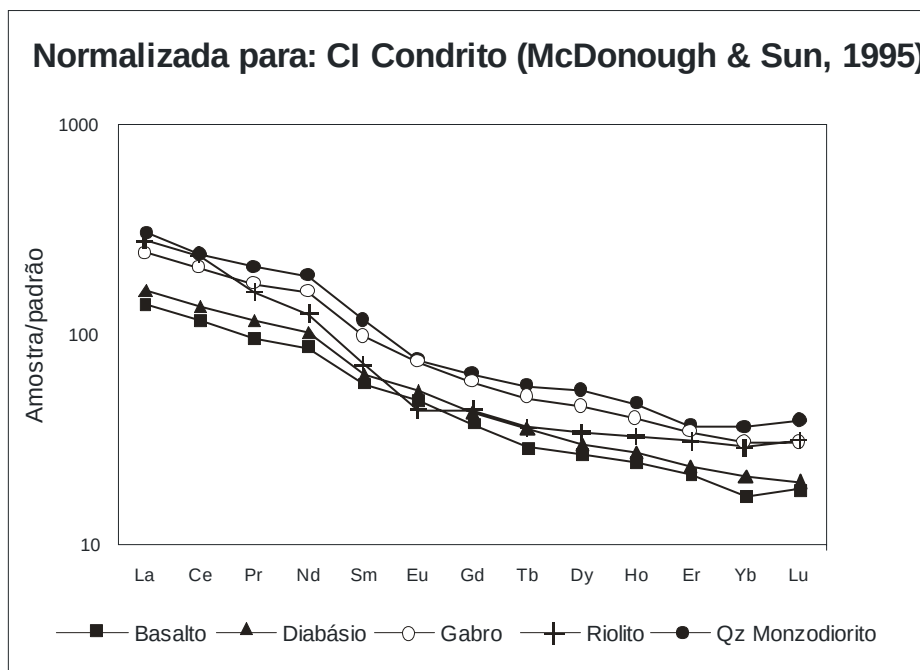


Figura 3 – Diagrama dos Elementos Terras Raras, obtidos por análise de ICP-MS, normalizados para C1 Condrito.

Considerações Finais

As rochas do sill de Limeira possuem variação composicional ampla e aparentemente contínua, no intervalo composicional entre o basalto bastante fino e escuro da borda de resfriamento até o quartzo monzodiorito na parte mais central atualmente exposta. Veios de riolito ocorrem em veios, principalmente na porção central do sill, invadindo os gabros e quartzo monzodioritos, e representam um salto composicional em relação às demais rochas.

Esse comportamento fica evidente ao analisar os diagramas gerados, principalmente o salto em relação ao teor de sílica, que varia entre o basalto e o quartzo monzodiorito de ~50% a ~60%, e salta para ~71% no riolito.

Análises químicas de minerais por microsonda eletrônica são também indicativas dessa mesma tendência evolutiva (Faria & Janasi, 2006): os piroxênios mostram aumento praticamente contínuo no teor de ferro, enquanto o plagioclásio variando desde labradorita, no basalto e diabásio, até oligoclásio no quartzo monzodiorito, alcançando composições albiticas no riolito. Algumas feições texturais sugerem desequilíbrio químico entre cristais precoces e a mesóstasis das rochas gabróides e quartzo monzodioríticas, tais como cristais de pigeonita corroídos e sobrecrecidos por augita mais rica em Fe, e cristais de plagioclásio (An50-30) com sobrecrecimento de albita e feldspato potássico.

A evolução magmática do sill entre o basalto de borda e o quartzo monzodiorito central parece típica do processo de cristalização fracionada, mas esse mecanismo não parece ter atuado a partir do quartzo monzodiorito. O salto composicional observado poderia resultar da ineficiência da separação de cristais do “mush” quartzo monzodiorítico, de modo que fracionamento adicional só seria possível quando a cristalização avança a ponto de os cristais formarem uma trama. A partir daí, pelo mecanismo de *filter pressing* esse líquido residual (mais silicático e viscoso), poderia ser expulso, gerando os riolitos (cf. Eichelberger *et al.* 2006).

Uma possibilidade alternativa para a geração dos riolitos seria o processo de imiscibilidade líquida, identificado em corpos intrusivos toleíticos (Philpotts, 1982), que poderia responder pela ocorrência de um nível de ocelos quartzo-feldspáticos no topo do sill..

Referências Bibliográficas

- Eichelberger, J.C.; Izbekov, P.E.; Browne, B.L. 2006. Bulk chemical trends at arc volcanoes are not liquid lines of descent. *Lithos*, **87**: 135-154.
- Faria, C.A. 2005. *Evolução petrológica de um sill de diabásio na região de Limeira (SP): petrografia e geoquímica*. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 47pp.
- Faria, C.A. & Janasi, V.A. 2006. Evolução magmática de um sill de diabásio na região de Limeira (SP): petrografia e geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. Anais... Aracaju: *Sociedade Brasileira de Geologia*, 2006, p.72.
- McDonough, W.F. & Sun, S.S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**: 223-253.
- Philpotts A.R. 1982. Compositions of Immiscible Liquids in Volcanic Rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **80**:201-218.
- Stewart K.; Turner S.; Kelley S.; Hawkesworth C.; Kirstein L.; Mantovani M., 1996. 3-D, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology in the Paraná continental flood basalt province. *Earth and Planetary Science Letters*, **143**: 95-109.
- Sun S.S. & McDonough W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A.D. & Norry M.J.(eds.), *Magmatism in Ocean Basins*. Geol. Soc. London. Spec. Pub., **42**:313-345.

Mudanças Paleoambientais na Amazônia Sul (Alta Floresta/MT, São Benedito/PA). Resultados Preliminares.

Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues¹; Renato Campello Cordeiro¹; Marcela Cardoso Guilles Conceição¹; Débora Duran dos Santos¹; Bruno Jean Turcq¹⁻², José Carlos Sícólli Seoane³.

1- Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Programa de Pós Graduação em Geoquímica Ambiental.

2- IRD, Bondy, França

3- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia.

INTRODUÇÃO

A fragilidade dos ecossistemas em que vivemos só agora começa a ser percebida e assimilada pelo senso popular, apesar dos conhecimentos científicos apontarem há décadas para intensas modificações ambientais. O entendimento dos processos de mudanças que vivemos hoje necessita de modelos comparativos com processos ligados a eventos passados. As populações humanas foram, nos últimos milhares de anos, influenciadas por mudanças climáticas drásticas que marcaram fluxos migratórios diversos, interrupção na sequência cultural de várias populações e ascensão cultural de outras. Hoje, em várias partes do mundo, populações sofrem sérias influências das condições climáticas que até há pelo menos duzentos anos eram governadas por processos geosféricos. Estes processos foram governados por alterações na dinâmica dos grandes ciclos de insolação e da concentração de CO₂ atmosférico. Entretanto, hoje os processos antropogênicos estão superando os processos naturais.

O interesse crescente da comunidade científica mundial pelos assuntos referentes às mudanças climáticas globais incrementa a necessidade do desenvolvimento de estudos paleoecológicos em regiões tropicais e equatoriais, já que não se compreende perfeitamente como os ecossistemas tropicais reagiram às mudanças no clima passado e como reagirão às mudanças climáticas atuais e futuras (CORDEIRO, 2002).

A avaliação da relação entre a deposição de partículas de carvões em registros sedimentares Holocênicos e a ocorrência e dimensão de incêndios recentes na Amazônia terá fundamental importância para calibração das estimativas de transferência de carbono para a atmosfera associada aos eventos paleoclimáticos amazônicos e será uma contribuição importante para o entendimento da dinâmica entre floresta, clima e ciclo do carbono ao longo do tempo.

A determinação de parâmetros orgânicos e inorgânicos em registros paleoambientais e, a comparação com outras áreas, em estudos já feitos pelo mesmo grupo de pesquisa, permitirá entender o processo de deposição destes elementos em função de mudanças paleoambientais e mudanças das matrizes sedimentares.

De outra forma, os dados obtidos, suas relações, assim como os fluxos dos elementos estudados fornecerão subsídio ao entendimento dos processos ambientais relacionados à evolução ambiental da área de estudo e principalmente propiciará o entendimento da dinâmica dos ciclos climáticos e dos distúrbios relacionados a mudanças paleoclimáticas.

Incêndios florestais no Holoceno foram documentados por fragmentos de carvão encontrados em diversos sítios da Amazônia (TURCQ et al, 1998; CORDEIRO, 1995; CORDEIRO, 2000). A hipótese que os eventos holocênicos estejam relacionados a uma alteração no ciclo global do carbono se faz notar através da conexão destes eventos com registro de alta resolução de CO₂ em testemunho de gelo, durante os últimos 11000 anos (INDERMÜLHE et al., 1999). Neste estudo foi demonstrado que de 7000 a 1000 anos AP ocorreu um aumento na concentração de CO₂ de 25 ppm, isso provavelmente devido ao

lançamento de cerca de 260 Gt de carbono para atmosfera, associada provavelmente a mudanças na biomassa terrestre.

O padrão de queima de biomassa na América do Sul e Central varia com a localização. A área tropical norte (entre 1° S e 10°N) mostra pouca atividade de queima entre 11 e 9 ka, seguidos por 5 milênios de grande atividade de queima (7-3 ka) (CARCAILLET et al., 2002). O padrão de queima de biomassa na América do Sul e Central durante o Holoceno parece ser latitudinal, podendo estar conectado com movimentos da Zona de Convergência Intertropical (MARTIN et al., 1997). As hipóteses a serem testadas nesse trabalho são:- A fase seca do Holoceno se estendeu até o sul da Amazônia;- Existe uma interconexão entre essa fase seca com o registro de Taylor Dome.

OBJETIVOS

Gerais:

- Identificar a ocorrência e dimensão de incêndios em ecossistemas florestais em diferentes escalas temporais recriando o cenário ambiental e as condições climáticas nos quais ocorreram estes eventos;
- Comparar a deposição de partículas de carvões em registros de deposição atual com registros sedimentares Holocênicos a fim de elucidar a dimensão dos incêndios florestais identificados em registros sedimentares.

Específicos:

- Determinar parâmetros orgânicos e inorgânicos em registros sedimentares a fim de entender o processo de deposição em função de mudanças paleoambientais e mudanças das matrizes sedimentares visando à reconstituição paleoclimática e ambiental.
- Avaliar a relação entre a deposição de partículas de carvões em registros sedimentares milenares e a ocorrência e dimensão de incêndios recentes em Alta Floresta;

ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Alta Floresta (09°52'S; 56°06', 288m) localiza-se no Norte do estado de Mato Grosso, apresenta clima do tipo Am (classificação de Köppen), úmido com três meses de estação seca. As temperaturas variam entre 23°C e 37°C com precipitações médias anuais de 1800 mm. A região de Alta Floresta fica situada em região de ocorrência de Floresta Ombrófila Densa como vegetação dominante. O Lago do Saci, de onde foram retirados os dois testemunhos desse estudo situa-se a aproximadamente 100 km ao Norte de Alta Floresta, em área de floresta bem preservada.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta dos Testemunhos:

Os testemunhos que estão sendo utilizados nesse estudo foram coletados em uma expedição realizada em agosto de 2005, com recursos do Edital Universal, CNPq processo 477690/2003-(33).

Teor em água e densidade:

No momento da abertura dos testemunhos, foram retiradas alíquotas de sedimento para o preenchimento total de cubos de plástico de volume e peso conhecidos. Em seguida, os cubos com sedimento foram pesados e armazenados em estufa até atingir peso constante e, finalmente pesados novamente. Para o cálculo da densidade aparente foi utilizado a seguinte fórmula: $\text{Peso Seco} / \text{Volume do Cubo}$, e para o cálculo do teor em água: $((\text{Peso úmido} - \text{peso seco}) / \text{Peso úmido}) * 100$.

Granulometria e composição mineralógica do sedimento.

A análise granulométrica foi feita através de um analisador por difração a laser, modelo CILAS 1064. As análises mineralógicas foram realizadas na fração total do sedimento, permitindo determinar a proporção dos diferentes constituintes minerais por espectrometria de infravermelho com transformação de Fourier (BEARTAUX, 1998).

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO:

Os resultados de teor em água, densidade e granulometria permitem fazer algumas inferências e suposições a respeito do ambiente de sedimentação dos lagos de onde foram retirados os testemunhos. Os resultados de teor em água e densidade mostraram uma relação interessante com os resultados da granulometria, além de excelentes correlações entre eles. Entretanto, as condições paleo-ambientais e climáticas desses lagos só poderão ser melhor avaliadas com as demais análises que estão sendo feitas nesse estudo, como análises de partículas de carvão, determinação de metais, C, H, N, ^{13}C , ^{15}N , datações ^{14}C .

A interpretação do testemunho Saci 2 (figura 1) é complexa, por se tratar de um registro longo e antigo (± 30000 anos ^{14}C), onde foram observadas várias mudanças ambientais e climáticas, incluindo o Último Máximo Glacial (18000 anos ^{14}C). No gráfico da granulometria, foram registradas algumas fases com um maior aporte de sedimentos grossos, o que pode estar indicando a ocorrência de climas mais secos, onde é comum a ocorrência de chuvas torrenciais em eventos isolados, o que provoca uma maior erosão dos solos. Essas hipóteses só poderão ser confirmadas com a conclusão das demais análises, principalmente as análises microscópicas de partículas de carvão, presentes no sedimento, que indicarão a ocorrência de incêndios, e junto com o restante das análises, permitirão recontar as variações climáticas do local.

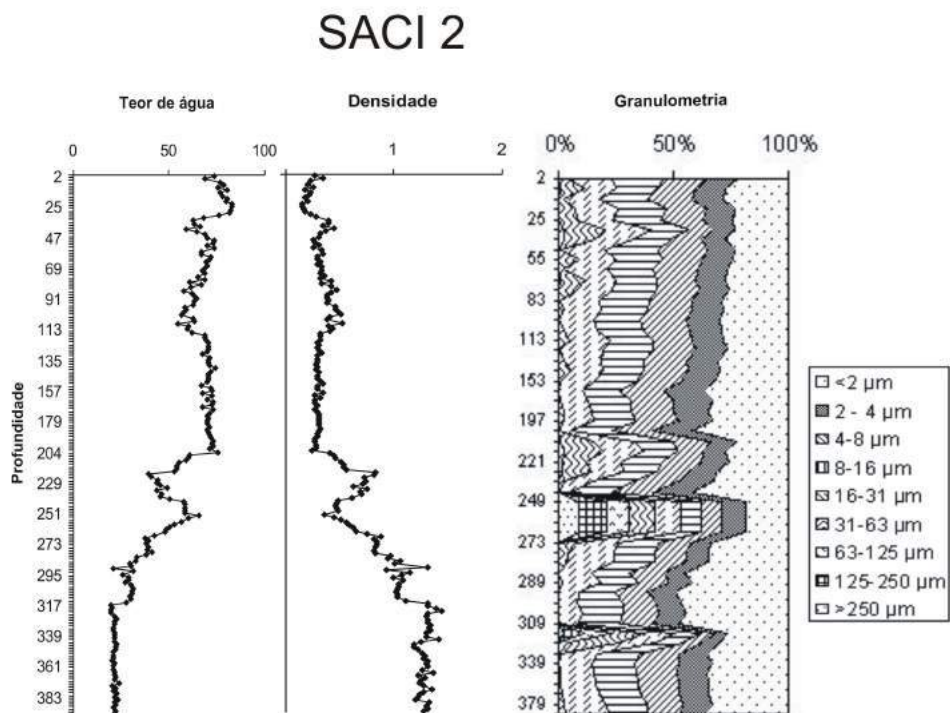


Figura 1: Resultados de Teor em Água (%), Densidade (g/cm³) e Granulometria (%) para o testemunho Saci 2.

Paleohidrologia do Rio Negro nos últimos 10.000 anos

R.Lima da Costa⁽¹⁾; B. Turcq^(1,2); A. Carneiro⁽³⁾; R.C.Cordeiro⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, 24020-007 Niteroi, RJ, Brazil – renatalc@gmail.com ; rcordeiro@yahoo.com

⁽²⁾ IRD/Bondy, 32 Avenue Henry Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France - bturcq@geoq.uff.br

⁽³⁾ INPA – carneiro@inpa.gov.br

Abstract

This work aims to reconstitute, through studies of lacustrine sediments, the paleoambiental scene and the operating hydrological conditions during the Holocene in the Acarabixi Lake, that is located in the Médio Rio Negro floodplain. The sedimentary records of both cores analyzed had shown the alternation between environments of greater and lesser energy hydrodynamics characteristics. The differences presented in the cores sedimentation are related with the lateral migration of the main channel of a Rio Negro arm that passes through Lago Acarabixi. These records had shown four phases of sedimentation: 9500-8100 ¹⁴C BP; 8100-7400 ¹⁴C BP; 7400-1600 ¹⁴C BP, and 1600 ¹⁴C BP-Present. Thus, the plain of sedimentation studied in the Médio Rio Negro demonstrated to be an environment where the sedimentation centers vary during the Holocene, relating with the lateral migration of the main channel of the rivers, and with its fulfilling during flood events.

Key-words: Paleohydrology; Rio Negro; Holocene.

Introdução

Estudos palinológicos mostram que, na Amazônia, há sítios, como por exemplo, a Lagoa da Pata, na região do Alto Rio Negro (Colinvaux et al., 1996; De Oliveira, 1996), e o Lago Calado, na Amazônia Central (Behling et al., 2002), em que as florestas tropicais semelhantes às atuais não apresentam indícios de abertura causada por mudanças climáticas. Porém, outros estudos indicam a ocorrência de abertura florestal em determinadas regiões da Amazônia, como por exemplo na Lagoa do Caçó, estado do Maranhão (Ledru et al., 2001), e no Pará, na Serra de Carajás (Absy et al., 1991). Além disso, a existência de paleodunas na bacia do Rio Negro corrobora com as teorias de que partes da Amazônia foram submetidas a importantes mudanças do clima durante o Holoceno, indicando um clima mais seco que o atual. Assim, o objetivo desse trabalho é buscar uma melhor cronologia dos acontecimentos paleohidrológicos ocorridos no Rio Negro durante o Holoceno. Para isso, foram realizados dois testemunhos em um lago de uma planície de inundação do Médio Rio Negro, onde a datação e a caracterização sedimentológica dos depósitos permitirá identificar diferentes fases paleo-hidrológicas no Holoceno.

O lago estudado é o Lago Acarabixi, que fica localizado na região amazônica, (S00°20'; W64°29'), numa área de planície fluvial à esquerda do Médio Rio Negro, AM, próximo a campos de dunas fósseis.

Metodologia

As coordenadas dos pontos de coleta dos dois testemunhos estão descritos na Tabela 1. A testemunhagem foi realizada com tubos de alumínio, introduzidos verticalmente no sedimento com o auxílio de um vibro-testemunhador. Os testemunhos foram abertos longitudinalmente em duas metades e, após a abertura, foram descritas as diferentes unidades litológicas, e feitas as sub-amostragens através do fatiamento de camadas sedimentares de 2cm, respeitando os contatos litológicos. As sub-amostras foram então condicionadas em refrigeração até o momento das análises.

Tabela 1: Coordenadas, tamanho da coluna d'água dos pontos de coleta, e tamanho dos testemunhos coletados no Lago Acarabixi.

Testemunho	Latitude (S)	Longitude (W)	Coluna d'água	Comprimento dos testemunhos
ACA 02/03	00° 20' 45,3"	64° 29' 56,0"	2,2m	3,40m
ACA 02/06	00° 20' 42,3"	64° 29' 48,8"	1,8m	3,20m

As análises de sedimentologia e datação foram realizadas para ambos os testemunhos, já as análises de mineralogia, caracterização da matéria orgânica, petrografia e microscopia, foram realizadas apenas no testemunho ACA02/03. A densidade aparente e o teor em água foram obtidos através de método gravimétrico em balança analítica descrito em Hankanson e Jansson (1983). A granulometria foi realizada em um aparelho analisador de partículas. A composição elementar da matéria orgânica foi obtida em analisador automático CHN, e o teor isotópico (¹³C) em espectrômetro de massa acoplado ao analisador automático CHN. As datações radiocarbônicas foram realizadas por AMS (espectrometria de massa por aceleração), e corrigidas através do programa Calib 5.0.2 (<http://radiocarbon.pa.qub.ac.uk/calib/>). Para a quantificação e identificação da matéria orgânica presente nas amostras, foram preparadas lâminas onde o material residual a ataques ácidos sucessivos (HCl36%, HF50%, HCl36%) foi observado em microscópio ótico.

As análises mineralógicas foram realizadas em espectrofotômetro de infra-vermelho, e as quantificações dos minerais foram realizadas com base em padrões minerais utilizando o software SPECTRUM FOR WINDOWS. Para a identificação do material mineral argiloso presente no perfil ACA 02/03, duas amostras compostas (topo/meio, e base) foram analisadas em difratometria de raios-X.

Resultados e Discussão

Os registros sedimentares de ambos os testemunhos analisados mostraram a alternância entre ambientes de características deposicionais de maior e de menor energia hidrodinâmica. As diferenças apresentadas na sedimentação dos testemunhos estão relacionadas com a migração lateral do canal principal de um braço do Rio Negro que formou o atual Lago Acarabixi (Fig 1).

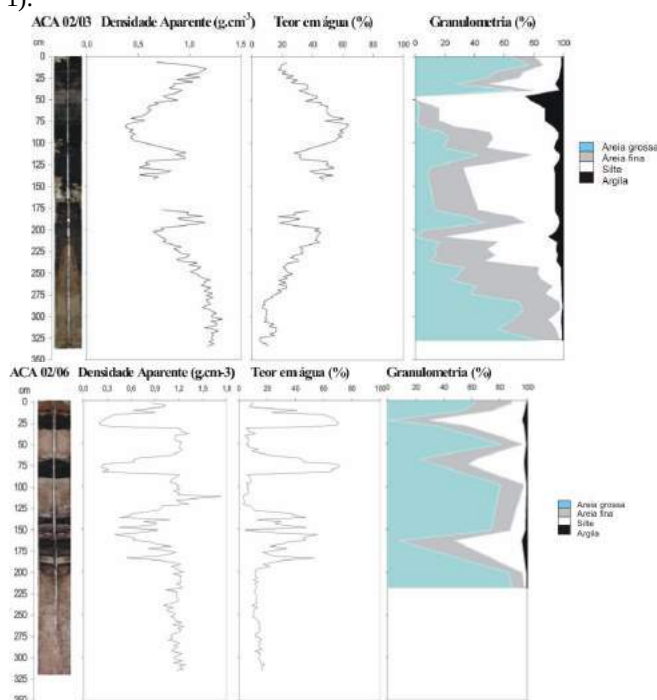


Figura 1: Perfis de Densidade Aparente, Teor em água e Granulometria dos testemunhos ACA 02/03 e ACA 02/06.

Os parâmetros analisados mostraram quatro diferentes fases de sedimentação: 10600-8800 anos cal AP; 8800-5300 anos cal AP; 5300-1500 anos cal AP; e de 1500 anos cal AP até o Presente (Fig 2). A primeira caracterizando a fase de deslocamento do canal principal da corrente que atinge o lago. As segunda e terceira fase mostram períodos distintos de eventos de enchentes, sendo que na terceira fase esses eventos parecem ter sido bem mais fortes quando comparados aos da segunda fase. E a quarta fase de sedimentação mostra a fase atual, onde os sedimentos e a matéria orgânica são oriundos principalmente do entorno do lago, não apresentando tanto a influência do Rio Negro.

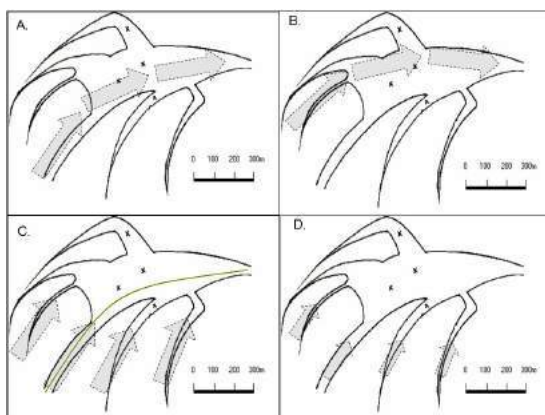


Figura 2: Representação esquemática das diferentes fases de sedimentação do Lago Acarabixi: As setas representam a direção e intensidade do fluxo hídrico, e o x representa os pontos amostrados. A. Fase 1 - 9500¹⁴C AP; B. Fase 1 - 9000¹⁴C AP; C. Fase 3, onde a linha representa o talvegue; D. Fase 4.

Paleohidrologia

Rasanen e colaboradores (1987) sugerem que a camada superficial dos sedimentos fluviais pobremente consolidada da região amazônica tem sido formada a partir de migração lateral dos rios durante o Pleistoceno-Holoceno. Essa migração lateral teria erodido sedimentos terciários e agregado seus canais e depósitos. Ela é registrada nos sedimentos do Lago Acarabixi, onde a diferença de sedimentação apresentada entre os dois testemunhos estudados parece estar relacionada com a distância entre o canal principal da corrente e a localização dos testemunhos, visto que esse lago sofre influência constante das águas do Rio Negro.

Segundo Latrubesse e Franzinelli (2005), durante seu desenvolvimento, o Rio Negro exibe uma gradação de sedimentos em bacias sucessivas e existe uma tendência ao equilíbrio entre as porções mais a jusante e mais a montante do rio. Essa gradação se dá através do preenchimento sucessivo de uma série de bacias sedimentares, depositando principalmente areia nas porções mais a montante, e sedimento mais fino nas porções mais a jusante. Esse comportamento progradação do Rio Negro reflete a resposta desse sistema às mudanças no nível de base e fornecimento de sedimentos durante o Quaternário Superior (LATRUBESSE e FRANZINELLI, 2005)

Os dados obtidos neste trabalho demonstram que a fase de preenchimento do canal foi rápida, e terminou por volta de 8000 anos ¹⁴C AP, e não em 4000 anos AP como sugerido por Latrubesse e Franzinelli (2005) para esta região. Porém, entre o período de 7400 e 1600 anos ¹⁴C AP, ausente no testemunho ACA 02/03, há “pacotes arenosos” no testemunho ACA 02/06, o que sugerem a atividade de fortes eventos de enchentes, que estariam carreando essas areias a jusante do rio.

O depósito deste pacote de aluvios situado na margem esquerda do Rio Negro realizou-se até 8000 anos na parte a montante e continua até agora na parte a jusante.

Carneiro Filho (2002), a partir de um estudo da dinâmica das paisagens no médio Rio Negro observou, em 8000 anos a tendência das vertentes a uma redução da atividade erosiva e um encaixamento dos cursos d'água, além de um estreitamento do leito do Rio Negro. De acordo com o autor, isso se deu em resposta às tendências climáticas regionais – aumento da umidade e reconquista florestal que teriam restringido a erosão dos solos e diminuindo a amplitude das enchentes. Nossos dados estão em pleno acordo com as observações de Carneiro Filho (2002). No Lago Acarabixi, a atividade erosiva e deposicional aluvial também permaneceu até 8000 ¹⁴C, e houve em seguida um abandono do canal pelo rio, o que corresponde bem ao estreitamento da faixa ativa do rio. É provável que, depois deste abandono, as taxas de deposição no pacote aluvial ficaram muito mais baixas, o que explica que ele não está ainda completamente preenchido.

Carneiro Filho e colaboradores (2002) também observam em 8000 anos o fim da atividade eólica nesta região. Em Carajás e em Roraima a atividade erosiva nas vertentes era mais importante no início do Holoceno. Esta atividade diminuiu a partir de cerca de 8000 anos ¹⁴C AP no Lago Caracaranã (RR), 9000 anos ¹⁴C AP no testemunho CSS2 da Serra Sul de Carajás, e 7000 no testemunho CSN 93/3 da Serra Norte de Carajás (TURCQ et al., 2002). O conjunto desses dados parece mostrar uma mudança paleohidrológica importante nesta data. Como essa mudança afeta bacias em diferentes regiões da Amazônia, e concerne ao mesmo tempo a erosão dos solos e a atividade eólica, a existência de uma mudança climática é a mais provável.

Nos últimos 1000 ¹⁴C anos foram depositadas espessas camadas de silte-argila no canal do rio Negro. Essa dinâmica de aluvionamento difere das pleniglaciares e da atividade sedimentar atual (Carneiro Filho, 2002). Nossos resultados também mostram uma alteração na sedimentação do Lago Acarabixi por volta de 1000 ¹⁴C anos, porém a deposição de finos é reduzida, enquanto que a deposição de grossos aumenta.

Conclusão

De modo geral, a planície de sedimentação estudada no Rio Negro demonstrou ser um ambiente em que os centros de sedimentação variam ao longo do tempo. Estes centros de sedimentação estariam relacionados ao deslocamento lateral dos canais principais de correntes dos rios, além de seu preenchimento pelas enchentes. Podem ser reconhecidos dois principais períodos de preenchimento: um de forte deposição com migração lateral dos canais até aproximadamente 8000 anos e outro de sedimentação mais lenta, com características mais lacustres após 8000 anos AP.

Referências

- Absy, M.L.; Cleef, A.; Fournier, M.; Martin, L.; Servant, M.; Sifeddine, A.; Ferreira da Silva, M.; Soubiès, F.; Suguio, K.; Turcq, B. and Van der Hammen, T. (1991). Mise en évidence de quatre phases d'ouverture de la forêt dense dans le sud-est de l'Amazonie au cours des 60.000 dernières années. Première comparaison avec d'autres régions tropicales. *Compte Rendu Académie Sciences Paris* 312 (II), 673-678
- Behling, H.; Arz, H.W.; Pätzold, J.; Wefer, G., 2002. Late Quaternary vegetational and climate dynamics in southeastern Brazil, inferences from marine core GeoB3229-2 and GeoB 3202-1. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 179, 227-243.

- CARNEIRO-FILHO, A., *Evolution des paysages dans le bassin moyen du Rio Negro (Amazonie brésilienne) depuis le Pleniglaciaire moyen. Apports des indicateurs morphogéniques des archives alluviales et éoliennes*. Strasbourg -França, 2002. 280 p. These de Doctorat de l'Université Louis Pasteur - UFR de Géographie. Centre d'Etudes et de Recherches Eco-Géographiques. Strasbourg -França
- _____, A., et al.2002, Amazonian paleodunes provide evidence for drier climate phases during the Late Pleistocene-Holocene. *Quaternary Research*, v.58, p.205-209.
- Colinvaux, P.A.; Moreno, J.E.; Bush, M.B. 1996. A long pollen record from lowland Amazonia: Forest and cooling in glacial times, *Science* ; v. 274 ; n: 5284, 85-88.
- Cordeiro, R.C.; Turcq, B.; Suguio, K.; Ribeiro, C.V.; Silva, A.O.; Sifeddine, A.; Martin, L., 1997. Holocene environmental changes in Carajás Region (Para, Brazil) recorded by lacustrine deposits. *Verh. Int. Verein. Limnol.* 26, 814-817.
- De Oliveira, P.E.1996. Glacial cooling and forest disequilibrium in western Amazônia. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.68, n.1, 130-138.
- Hankanson, L.; Jansson, M. 1983. *Principles of lake sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag, 1983, 316 p.
- Latrubesse, E.M.; Franzinelli, E. 2005. The late Quaternary evolution of the Negro River, Amazon, Brazil: Implications for island and floodplain formation in large anabranching tropical systems. *Geomorphology*, v.70, p.327-397.
- Ledru, M.P.; Campello, R.C.; Landim, D.; Dominguez, J.M.; Martin, L.; Mourguiart, P.; Sifedine, A. ; Turcq, B. 2001. Late-glacial cooling in Amazonia inferred from pollen at Lagoa do Caçó, Northern Brazil. *Quaternary Research*, 55, 47-56.
- Räsänen, M. E., Salo, J. S., and Kalliola, R. J., 1987, Fluvial perturbation in the western Amazon basin: Regulation by long-term sub-Andean tectonics: *Science*, v. 238, p. 1398–1401.
- Turcq, B., Albuquerque, Q.L.S. ; Cordeiro, R.C. ; Sifeddine, A. ; SimoesFilho, F.F.L.; Souza, A.G.; Abrão, J.J.; Oliveira, F.B.L.; Silva, A.O.; Capitâneo, J. 2002. Accumulation of organic carbon in five brazilian lakes during the Holocene. *Sedimentary Geology*, v.148, p.319-342

Acumulação de matéria orgânica recente no Rio Negro, AM, Brasil

R.Lima da Costa⁽¹⁾; B. Turcq^(1,2); M.C.Bernardes⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, 24020-007 Niterói, RJ, Brasil – renatalc@gmail.com; bernardes@geoq.uff.br

⁽²⁾ IRD/Bondy, 32 Avenue Henry Varagnat, 93143 Bondy Cedex, France - bturcq@geoq.uff.br

Abstract

Knowing that the hydrologic conditions of a fluvial system depends directly on the regional climate, and that the Holocene climatic changes reached several areas of Amazon in different ways, this work seeks to reconstitute, through studies of lacustrine survey, the paleoenvironmental active during Holocene in the lake Acarabixi, that is located in the sedimentary plain of medium Rio Negro. The organic matter analysis indicated pedogenic origin. This organic matter would be originating from the leaching of podzols of Rio Negro basin, and transported by Rio Negro and deposited with the sediment in the Lago Acarabixi.

Key-words: Organic matter; Amazon; Holocene

Introdução

As planícies de inundação de grandes rios tem grande importância no ciclo do carbono, visto que possuem alta produtividade (Junk, 1997). As planícies de inundação da Amazônia tem produtividade de cerca de $8,4 \cdot 10^6$ tCano⁻¹, e grande parte do carbono autóctone produzido é degradado ou sedimentado (Richey, 1983), acumulando no sedimento quantidades significantes de matéria orgânica ao longo do tempo.

O lago estudado é o Lago Acarabixi, que fica localizado na região amazônica, (S00°20'; W64°29') (Fig. 1), numa área de planície fluvial à esquerda do Médio Rio Negro, AM, próximo a campos de dunas fósseis.

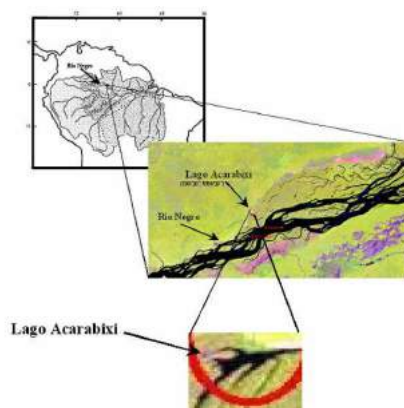


Figura1: Localização do lago Acarabixi.

Foram coletados dois testemunhos no Lago Acarabixi, ACA 02/03 (00° 20' 45,3"; 64° 29' 56,0") e ACA 02/06 (00° 20' 42,3"; 64° 29' 48,8"). A testemunhagem foi realizada com tubos de alumínio, introduzidos verticalmente no sedimento com o auxílio de um vibro-testemunhador. Após a abertura dos testemunhos, foram descritas as diferentes unidades litológicas, e feitas as sub-amostragens em camadas sedimentares de 2cm, respeitando os contatos litológicos. As sub-amostras foram então condicionadas em refrigeração até o momento das análises.

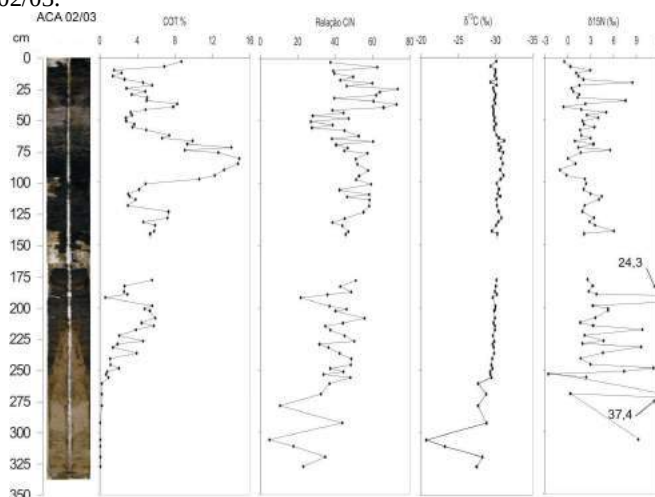
Tanto a sedimentologia quanto as datações foram realizadas para ambos os testemunhos. A mineralogia, caracterização da matéria orgânica, petrografia e microscopia, foram realizadas apenas no testemunho ACA02/03. Para o cálculo de densidade aparente e o teor em água foi utilizado o método gravimétrico em balança analítica descrito em Hankanson e Jansson (1983). A granulometria foi realizada em um aparelho analisador de partículas. A composição elementar da matéria orgânica e o teor isotópico (¹³C) foram obtidos em analisador automático CHN acoplado em um espectrômetro de massa. Para as datações radiocarbônicas foi utilizada a técnica AMS (espectrometria de massa por aceleração), e corrigidas através do programa Calib 5.0.2 (<http://radiocarbon.pa.qub.ac.uk/calib/>). A quantificação e identificação da matéria orgânica presente nas amostras foram obtidas através de lâminas onde o material residual a ataques ácidos sucessivos (HCl36%, HF50%, HCl36%) foi observado em microscópio ótico.

As análises mineralógicas foram realizadas em espectrofotômetro de infra-vermelho, e as quantificações dos minerais foram realizadas com base em padrões minerais utilizando o software SPECTRUM FOR WINDOWS. Para a identificação do material mineral argiloso presente no perfil ACA 02/03, duas amostras compostas (topo/meio, e base) foram analisadas em difratometria de raios-X.

Caracterização da Matéria Orgânica

Os valores de carbono orgânico variaram de 0 a 14% (Fig 2), apresentando comportamento correspondente ao comportamento mineralógico e granulométrico (teor de caulinita e, silte e argila, respectivamente). Esse padrão de comportamento evidencia as mudanças na hidrodinâmica do meio ao longo do tempo. Os valores da razão C/N (g/g) obtidos foram altos, variando basicamente entre 73 e 20, tendendo a diminuir com a profundidade (Fig 2). O $\delta^{13}\text{C}$ apresentou comportamento praticamente constante ao longo do perfil, oscilando pouco entre -30‰ e -31‰ (Fig 2).

Figura 2: Gráficos representativos dos teores percentuais de carbono orgânico total, relação C/N, e composição isotópica do testemunho ACA 02/03.



Cronologia

Tabela 1: Idades ^{14}C e calibradas dos testemunhos ACA02/03 e ACA02/06

ACA 02/03	Idade ^{14}C	Idade cal	Incerteza	ACA 02/06	Idade ^{14}C	Idade cal	Incerteza
10 cm	± 945	795	+110, -50	13cm	± 1560	1385	+30, -50
39 cm	± 1615	1415	+10, -100	30,5cm	± 1200	1060	+110, -90
46 cm	± 7410	8190	+100, -140	67cm	± 4230	4815	+10, -190
75 cm	± 8750	9600	+170, -60	83,5cm	± 4615	5300	+20, -240
98 cm	± 8810	9700	+190, -90	136cm	± 8300	9145	+250, -50
143 cm	± 9100	10220	+60, -260	156,5cm	± 8120	9000	+90, -220
200 cm	± 9370	10545	+110, -140	184cm	± 8160	9020	± 210
247 cm	± 9010	10180	+30, -250	-	-	-	-
327 cm	± 9480	10610	+140, -40	-	-	-	-

Discussão

A bacia do rio Negro possui, além de florestas, vegetação do tipo caatinga aberta e igapós. Os altos índices pluviométricos da região causam a lixiviação das partículas finas e os elementos dissolvidos nos solos, deixando um horizonte subsuperficial arenoso, formando um solo do tipo podzóil. Assim, os aluvios do rio Negro são compostos principalmente por areia branca quartzosa enquanto seus sedimentos finos, menos representados, são formados por caulinita (Latrubesse & Franzinelli, 2005). A presença de sedimento arenoso a longo de praticamente todos os dois perfis pode ser interpretado como resultado da constante influência das águas do Rio Negro sobre o Lago Acarabixi.

Os valores de C/N encontrado no Lago Acarabixi são muito altos, e podem corresponder a um aporte do material do rio Negro ou da vegetação florestal em volta do Lago. O ataque do sedimento com NaOH mostrou que o sedimento do lago continha bastante substâncias húmicas solúveis. Assim, esses valores podem ser consequência da grande quantidade de substâncias húmicas, lixiviadas dos podzóis, transportadas pelo Rio Negro e depositadas junto com o sedimento.

As análises microscópicas confirmam a origem pedogênica da matéria orgânica. As lâminas de material sedimentar bruto apresentaram elementos que geralmente provem da pedogênese. A leitura das lâminas petrográficas também apresentou elementos relacionados à pedogênese, tais como: cutículas; fragmentos ligno-celulósicos opacos, e matéria orgânica amorfa avermelhada. Dentre estes elementos o que mais se destacou, em quantidade, foram as cutículas vegetais, que é altamente resistente aos processos de degradação da matéria orgânica. Assim, sua presença, em destaque em relação aos outros elementos petrográficos, indica uma alta degradação da matéria orgânica.

Os perfis das características da matéria orgânica indicam uma sedimentação pobre em matéria orgânica até 9000 ^{14}C , consequência da alta taxa de sedimentação. Depois desse período, o aporte de matéria orgânica aumenta de forma

gradual, e respeitando as variações do fluxo mineral, sugerindo um abandono do canal. Em um terceiro momento, entre 7400 e 1600 anos ^{14}C AP, quando a taxa é muito reduzida, tanto o carbono orgânico quanto a relação C/N diminuem, possivelmente porque o ambiente estaria correspondendo a características sedimentares mais lacustres, apresentando assim menor fluxo mineral e maior influência de matéria orgânica rica em nitrogênio. No topo do testemunho ACA02/03 a relação C/N volta a aumentar, sugerindo uma diminuição dessas condições lacustres, reduzindo a contribuição da matéria orgânica rica em nitrogênio.

Acumulação de carbono orgânico recente.

As planícies de inundação da bacia Amazônicas são importantes reservatórios de carbono. Apesar de certas incoerências dos dados de ^{14}C no topo dos testemunhos, podemos tentar inferir valores da taxa de sedimentação que permite avaliar a ordem de grandeza da acumulação de carbono nesta planície de inundação.

Foram calculadas três diferentes taxas de acúmulo de carbono em razão das diferentes hipóteses de datação: 16 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, caso as idades da matéria orgânica sejam mais antigas do que sua deposição; 3 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ e 10 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, no mínimo e no máximo, respectivamente, caso das idades sejam as mesmas.

Moreira Turcq e colaboradores (2004) calcularam para a várzea Grande do Curuai uma taxa de acúmulo médio de carbono de 100 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$. Outras várzeas do Rio Amazonas apresentam taxa de acúmulo de carbono semelhantes: 44 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ no lago Jacaretinga (Devol et al., 1984), 137 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ no Lago Calado (Smith-Morrill, 1987), e 28 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ no Lago Cristalino (Devol et al., 1984). A taxa de acúmulo de carbono no Lago Acarabixi encontra-se entre 3 e 16 $\text{g.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$, valor abaixo dos demais comparados. Isso já era esperado uma vez que os demais lagos comparados são lagos de águas brancas, ricos em sais inorgânicos dissolvidos e alta concentração de sedimento em suspensão, enquanto o Lago Acarabixi é influenciado pelo rio Negro, que possui pouco sedimento em suspensão, e águas ácidas ricas em material húmico dissolvido. Isso sugere que a contribuição da matéria orgânica autóctone no Lago Acarabixi seja menor quando comparado aos outros lagos. Como o Lago Acarabixi, que possui influência de águas pretas, que são pobres em nutrientes e ácidas, sua produção é reduzida, fazendo com que a proporção de matéria orgânica alóctone seja maior.

Conclusões

Os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ mostram que o tipo de vegetação não apresentou grandes alterações durante os últimos 9500 anos ^{14}C AP para a área estudada, observando-se apenas aumento na influência de vegetação florestal (C_3) até sua estabilização, por volta de 9000 ^{14}C .

A matéria orgânica transportada pelo Rio Negro e depositada junto com o sedimento no Lago Acarabixi é rica em elementos relacionados à pedogênese (fragmentos ligno-celulósicos, matéria orgânica amorfa e, principalmente, cutículas vegetais), indicando um estado de degradação avançado da matéria orgânica, sobrando apenas as partes mais resistentes desta.

Os altos valores da razão C/N sugerem uma grande contribuição de ácidos húmicos e fúlvicos na matéria orgânica.

Essa matéria orgânica pode ser oriunda das águas que percolam os solos podzólicos da bacia do Rio Negro. A matéria orgânica pode ainda ser derivada da degradação do material florestal presente no entorno do lago, sendo transportada para o lago durante os eventos de enchente.

A menor taxa de acumulação de carbono apresentada pelo lago Acarabixi, quando comparada a outros lagos da Amazônia, mostra que a contribuição da matéria orgânica autóctone no Lago Acarabixi é menor, consequência da influência das águas pretas do rio Negro.

Referências

- Devol, A.H., Zares, T.M., Forsberg, B.R., 1984. Sedimentary organic matter diagenesis and its relation to the carbon budget of tropical Amazon floodplain lakes. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie* 22,1299-1304.
- Hakanson, L. ; Jansson, M. 1983. *Principles of lake sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag, 316 p.
- Junk, W.J. 1997, The Central Amazon floodplain: ecology of a pulse system. *Ecological Studies*, vol 126, Springer Verlag, Berlin, Germany. 525p.
- Latrubesse, E.M., et al. Grandes sistemas fluviais: geologia, geomorfologia e paleohidrologia. In: Celia Regina De Gouveia Souza, et al. (Ed.). *Quaternário do Brasil*. Ribeirão Preto: Holos, 2005, 382 p.
- Moreira-Turcq, P.F., et al. Reactive processes of organic matter in the Amazon river. In: L D Lacerda, et al. (Ed.). *Environmental geochemistry in tropical and subtropical environments*. New York: Springer, 2004, p.189-204
- Richey, J.R., 1982. The Amazon river system: a biogeochemical model. *Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Hamburg* 52, 365-378
- Smith-Morrill, L. 1987 The exchange of carbon, nitrogen and phosphorus between the sediment and water-column of an Amazon floodplain lake. PhD dissertation, University of Maryland, 209p

Geocronologia U-Pb de zircões detríticos do Grupo Aguapeí (Serras Ricardo Franco, Santa Bárbara e Salto do Céu): Implicações na evolução geológica do SW do Cráton Amazônico.

Gabriela Vargas-Mattos¹, Mauro César Geraldos², Renata da Silva Schmitt², Ramiro Matos³, Wilson Teixeira⁴, Victor Valencia⁵, Joaquín Ruiz⁵

1 Doutoranda do Programa de pós-graduação da Universidade do Rio de Janeiro (UERJ), Bolsa CAPES, e-mail gvargas_mattos@hotmail.com

2 Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, CEP: 20550-013, e-mail mcgeral@usp.br

3 Universidad Mayor de San Andrés (UMSA), Calle 27 de Cota Cota, Campus universitario, Pabellón Geología, La Paz Bolivia

4 Universidade de São Paulo (USP), Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, São Paulo-SP, Brasil.

5 University of Arizona, Department of Geosciences, Gould-Simpson Building 1040 East Fourth St Room 548, Arizona, USA

Abstract

New U-Pb detrital zircon data of metasedimentary rocks from the Aguapeí Group, SW border of the Amazonian Craton, is presented here. Three samples were analyzed by ICPMS laser ablation technique, in order to determine the source areas for the sediments and the maximum depositional age of the basin. The sample collected in the Salto do Céu area presented a significant zircon population of 1.79 Ga, older than the most representative population in the other two samples, which varied from 1.5 to 1.3 Ga, coinciding with the main magmatic arcs of the area. The occurrence of this older population is explained by the proximity of the Salto do Céu area to the Alto de Jauru region, formed by older basement rocks. Other smaller populations, older than 1.8 Ga, were also identified in all three samples, although it is not yet recognized source areas with this age in the region. The maximum depositional age for the Aguapeí sediments is interpreted to be 1.26 Ga, age of the youngest detrital zircon analyzed. Therefore, the basin was developed in the time interval between 1.26 Ga and 1.0 Ga comprised of Ar-Ar cooling age of the Sunsas Orogeny metamorphic event, which affected the Aguapeí sediments.

Key words: U-Pb geochronology, Grupo Aguapeí, detrital zircons

Introdução

A identificação e a definição temporal das unidades litoestratigráficas do SW do Cráton Amazônico apresenta dificuldades em função da extensa área de difícil acesso. A utilização do método U-Pb em zircão detrítico permite indiretamente a identificação das idades de formação do substrato rochoso que serviu de fonte para a formação de sedimentos. Desta forma este trabalho utiliza o método U-Pb em zircão detrítico para identificar as principais épocas de formação de crosta na região em estudo. Em adição, é notável a ausência de estudos sobre proveniência dos sedimentos, refletindo-se na dificuldade do estabelecimento de correlações regionais entre os territórios brasileiro e boliviano.

Este trabalho tem por objetivo estudar as idades das áreas-fontes dos sedimentos do Grupo Aguapeí a fim de indicar os principais períodos de formação dos terrenos paleo e mesoproterozóicos do SW do Cráton Amazônico. Para cumprir esse objetivo foram coletadas amostras da Formação Fortuna (base do Grupo Aguapeí) em três localidades: na Serra Ricardo Franco (continuidade da Serrania Huanchaca, na Bolívia), próxima à cidade Vila Bela da Santíssima Trindade; na Serra de Santa Bárbara próximo ao destacamento do exército Fortuna, na divisa entre Brasil e Bolívia; e na cachoeira da cidade do Salto do Céu. A distância entre os três pontos amostrados varia de 300 a 400 km e a correlação das unidades foi demonstrada no trabalho de Saes & Leite (1993).

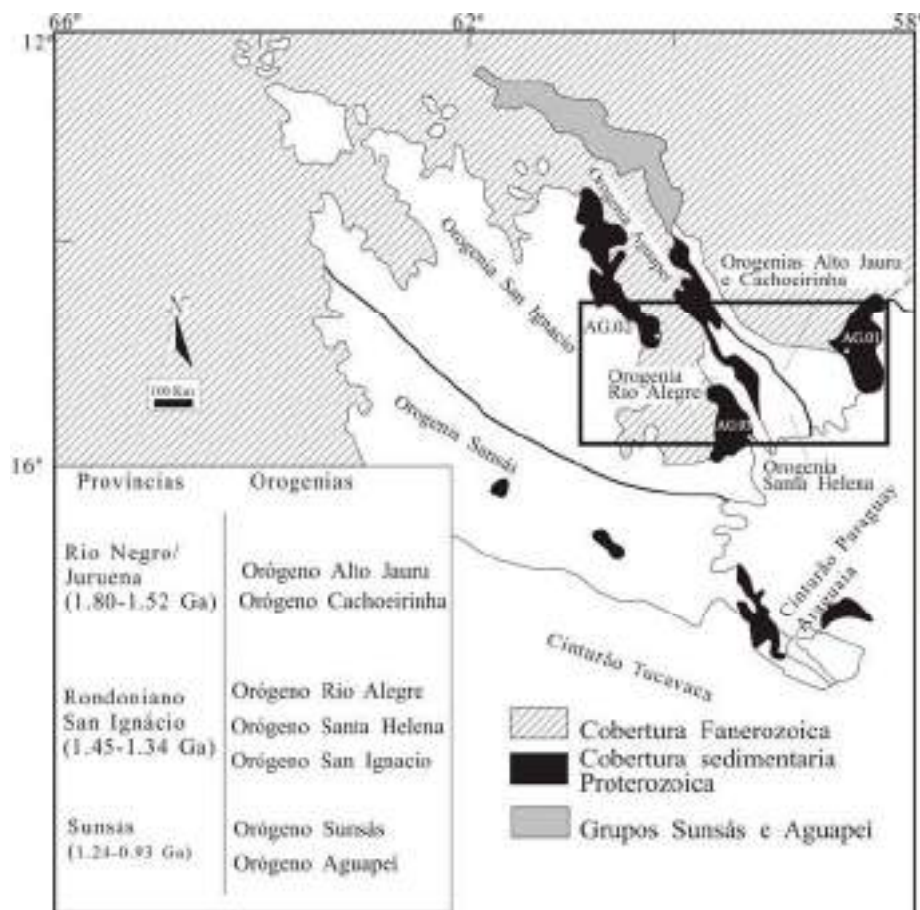


Figura 1. Mapa geológico regional com a localização das amostras coletadas.

Geologia Regional

No Estado de Mato Grosso, o embasamento regional foi originalmente descrito como composto por rochas vulcanossedimentares e gnaisses migmatíticos, denominado Greenstone Belt Alto Jauru (Fig.1). Idades U-Pb convencionais para rochas vulcânicas e intrusivas dessa unidade estão entre 1790 e 1740 Ma. Estas rochas apresentam idades modelo T_{DM} entre 1,92 e 1,86 Ga e valores de $\epsilon_{Nd(t)}$ entre + 2,8 e + 2,0 sugerindo uma origem mantélica. Os dados químicos indicaram uma composição calcioalcalina peraluminosa para rochas gnáissicas. Estes resultados sustentam a hipótese de que as rochas do Orógeno Alto Jauru foram geradas em ambientes de arco insular e de assoalho oceânico.

O Mesoproterozóico é caracterizado por pelo menos quatro importantes eventos magmáticos. Rochas intrusivas no Orógeno Alto Jauru são reportados na região de Jauru, a exemplo dos plútons Alvorada, Cachoeirinha, Aliança e Santa Clara. Foram obtidas idades U-Pb em zircão entre 1580 Ma e 1520 Ma para estas rochas, sugerindo um importante magmatismo neste período de tempo, provavelmente relacionado à evolução de um arco magmático (Orógeno Cachoeirinha) desenvolvido na borda continental pré-existente representada pelas rochas paleoproterozóicas do Orógeno Alto Jauru.

Um segundo evento magmático é representado pelas rochas do Orógeno Santa Helena, que ocorrem como um expressivo batólito de rochas granodioríticas e graníticas provavelmente geradas em ambiente de arco magmático. Granodioritos são encontrados no setor norte e oeste do batólito e mostram idades U-Pb em zircão entre 1449 e 1423 Ma. Idades modelo T_{DM} variam de 1,56 Ga a 1,49 Ga, com valores de $\epsilon_{Nd(t)}$ entre 2,9 e 4,0. Rochas graníticas apresentam homogeneidade de distribuição no batólito, com idades U-Pb em zircão entre 1444 e 1422 Ma.

Seguindo no tempo, outra acreção foi identificada no Mato Grosso, onde as rochas do Orógeno Rio Alegre ocorrem ao leste da Suíte Santa Helena e distinguem-se desta pelas associações litológicas. Anomalias geofísicas gravimétricas e cintilométricas apontam para uma zona de sutura reativada, que representou futuramente o depocentro da bacia Aguapeí. Idades entre 1510 Ma e 1500 Ma ($T_{DM} \sim 1,5$ Ga) são reportadas para rochas subvulcânicas e para rochas tonalíticas do Orógeno Rio Alegre.

Na Bolívia, está registrado o evento San Ignacio, de idade entre 1334 e 1320 Ma (idades U-Pb em zircão pelo método SHRIMP). O ambiente tectônico mais provável para a formação dos granitóides San Ignacio foi um arco magmático continental resultando na formação de volumosas unidades graníticas. Neste evento, também foram parcialmente metamorfisadas as rochas pré-existentes, incluindo fusões localizadas dos gnaisses da La Chiquitania como do Lomas Maneches, além de granulitização de parte do embasamento. As únicas unidades geradas no evento San Ignacio analisadas pelo método Sm-Nd são representadas pelos granitos Puerto Alegre/La Junta com T_{DM} de 1,99 Ga e 2,09 Ga com valores de ϵ_{Nd} negativos e os granitos Diamantina e Orobaya com T_{DM} entre 1,69 Ga e 1,73 Ga, e valores de $\epsilon_{Nd(t)}$ entre +1,0 e +1,4.

Após estes eventos, ocorreu a deposição dos sedimentos dos grupos Sunsás-Huanchaca/Aguapeí em uma margem passiva. O modelo paleogeográfico do Grupo Aguapeí, segundo Saes & Leite (1993), está representado por uma sequência de sedimentos marinhos acumulados com poucas influência de mares pouco profundos, passando a um contexto mais profundo controlado por ondas de tempestade. A estratigrafia resume-se em uma unidade basal areno-conglomerática (Formação Fortuna), um pacote intermediário pelítico (Formação Vale da Promissão) e uma unidade arenosa superior (Formação Morro Cristalina), a exceção da Serrania Huanchaca e Ricardo Franco.

A inversão desta margem passiva em ativa provocou a deformação destes sedimentos bem como a geração de importante granitogênese relacionada à Orogênese Sunsás. Um representante destas intrusões é o granito Casa de Piedra com uma idade modelo T_{DM} de 1,92 Ga e $\epsilon_{Nd(t)}$ -4. A única idade U-Pb em zircão (SHRIMP) para granitos desta orogenia é para o granito Taperas, cujo resultado é 1076 Ma.

Geocronologia U-Pb

As três amostras coletadas foram inicialmente tratadas no Laboratório de Processamento de Amostras Geológicas (LGPA) da UERJ. Os minerais pesados foram concentrados através do peneiramento, da separação com líquidos pesados e no separador eletromagnético Frantz. Ao final, três concentrados de zircão foram enviados ao Arizona LaserChron Center, na University of Arizona, Estados Unidos da América. As análises isotópicas U-Pb foram realizadas mediante o método ICPMS laser ablation (LA-MC). As idades $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ foram medidas com incertezas ao nível de 2 sigma. As análises com discordância acima de 30% (comparando-se as idades $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) e aquelas com discordância reversa acima de 5% foram desconsideradas. Os dados de cada amostra são apresentados a seguir no diagrama de concórdia e no diagrama de probabilidade de idade relativa de Ludwig (2003).

Amostra AG-01 (Salto do Céu)

Foram analisados 100 grãos de zircões detríticos. O principal intervalo de idades fica entre 1,9 e 1,5 Ga (Fig. 2a). No diagrama de probabilidade relativa observa-se quatro populações de zircões mais representativas a 1544 Ma, 1655 Ma, 1812 Ma e 2515 Ma. A primeira população tem a mesma idade das rochas representativas da Orogenia Cachoeirinha. A segunda população (1655 Ma) tem a mesma idade do embasamento granulítico Lomas Maneches aflorante na Bolívia. As outras duas populações representam unidades mais antigas ainda não identificadas na região.

Amostra AG-02 (Serra Ricardo Franco)

Foram examinados 60 grãos de zircões detríticos. O diagrama de probabilidade relativa mostra uma população preponderante com pico a 1417 Ma e um pico secundário a 1485 Ma (Fig. 2b). Duas outras populações menores foram destacadas a 1608 Ma e 2015 Ma. O principal intervalo de idade coincide com as idades das rochas formadas na Orogenia Rio Alegre, provavelmente principal área fonte. Os zircões da população de 1,6 Ga podem derivar da unidade boliviana Lomas Maneches. A potencial área-fonte para o grupo de 2,0 Ga não foi identificada ainda nesta região.

Amostra AG-03 (Serra da Santa Bárbara)

Foram analisados 112 grãos de zircões detríticos. O principal intervalo de idades fica entre 1,5 e 1,3 Ga (Fig. 2c). No diagrama de probabilidade relativa observa-se duas populações de zircões. A população mais representativa tem um pico de idade a 1411 Ma (Fig. 2c), que coincide com a idade das unidades litoestratigráficas formadas na Orogenia Santa Helena. Uma população menor de zircões detríticos com idade de 1897 Ma representa uma área-fonte não caracterizada nesta região.

Discussão e Conclusões

Comparando-se os dados obtidos nas três amostras, percebe-se que a amostra AG-01 apresenta um intervalo predominante de idades de 1,9 e 1,5 Ga, mais antigo do que as demais amostras. Estas últimas (AG-02 e AG-03) apresentam populações semelhantes com o principal intervalo de idade entre 1,5 e 1,3 Ga.

A amostra AG-01, coletada na região de Salto do Céu, fica a leste das principais exposições rochosas representativas das orogenias Alto Jauru e Cachoeirinha (1,79-1,74 Ga e 1,58 a 1,52 Ga, respectivamente). As duas outras amostras foram coletadas num domínio cercado por unidades litoestratigráficas dos orógenos Santa Helena, Rio Alegre e San Ignacio (1,45 a 1,42 Ga; 1,51 a 1,49, e 1,39 a 1,32 Ga, respectivamente). Portanto as rochas metassedimentares da região de Salto do Céu mostram uma população de zircões detríticos mais antiga em virtude da proximidade com a uma área-fonte mais antiga da região, o Orógeno Alto Jauru.

Todas as três amostras possuem populações de zircões menos importantes com idades mais antigas do que 1,8 Ga. Estas áreas-fontes potenciais ainda não identificadas na região.

A grande quantidade de zircões analisados para cada amostra ($n = 60-112$), a análise não randômica dos grãos e a identificação das prováveis áreas-fontes, são critérios que validam a determinação de uma idade máxima para a sedimentação de uma bacia (Andersen, 2005). Quanto à idade máxima de sedimentação do Grupo Aguapeí, conclui-se que é a idade do zircão detrítico mais novo das três amostras analisadas. A idade mais jovem detectada é de 1,26 Ga, na amostra AG-02.

Este novo dado limita a sedimentação da bacia para o intervalo entre 1,26 Ga e 1,0 Ga. Este limite inferior é a idade da Orogenia Sunsas nesta região, que deformou e metamorfoisou as rochas sedimentares do Grupo Aguapeí.

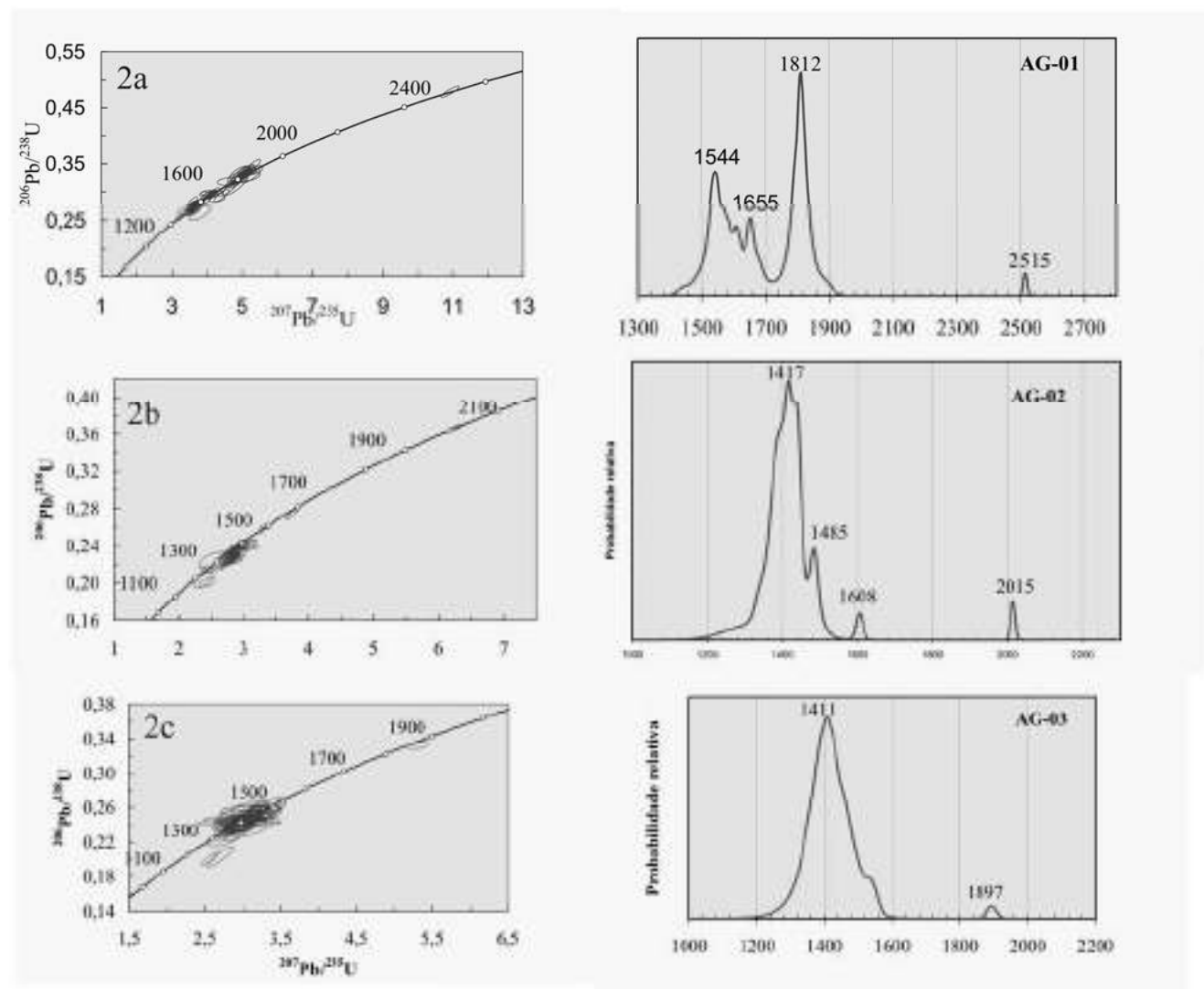


Figura 2. Diagramas da concórdia e histograma dos resultados analíticos U-Pb. Diagrama 2a (amostra AG-01); Diagrama 2b (amostra AG-02); e diagrama 2c (AG-03).

Referências

- Andersen, T. 2005. Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: limiting conditions from statistics and numerical simulation. *Chemical Geology*, 216, 249-270.
- Litherland, M & Bloomfield, K. 1981. The Proterozoic history of eastern Bolivia. *Precambrian Research*, 15:157-179.
- Ludwig K. R., 2003. Isoplot 3.00. Berkeley Geochronology Center, Special Publication, 4, 70p.

Geoquímica de Isótopos Estáveis (C, S, O) das Rochas Encaixantes e do Minério de Cu(Au) do Depósito Cristalino, Província Mineral de Carajás, Pará

Ribeiro¹, A.; Suita¹, M.T.F.; Sial², A.N.; Fallick³, T. & Ely⁴, F. 1. Curso de Evolução Crustal & Recursos Naturais, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto (ECRN/DEGEO/UFOP). andrezaaribeiro@yahoo.com.br; 2. Laboratório de Isótopos Estáveis, Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, 3. Scottish Universities Environmental Research Centre, Scotland; 4. Companhia Vale do Rio Doce (CVRD).

ABSTRACT

This paper describes stable isotopic data from country rocks and sulfide ores of the Cristalino Cu(Au) deposit (CD), Carajás Province, Pará, Brazil. It were analyzed calcite from whole rock samples and separated grains of chalcopyrite and pyrite from mafic and felsic volcanics, and “hydrothermal breccias”. The CD, an ICOG-type deposit, is an archaean (*ca.* 2,7 Ga), low-grade volcano-sedimentary sequence (Itacaiúnas Supergroup), located in the Serra do Rabo Region, which was hydrothermalized: potassic; sodic; amphibolitization; chloritization; carbonatization; silicification; Fe-metassomatism; sericitization; and sulfidic alterations; with minor apatite and allanite enrichment. Ores occur into mafic and felsic volcanics and form stringer to massive types. Diorites and quartz diorites crosscut these supracrustals and could relate to Cu-mineralization. $\delta^{34}\text{S}$ values (0.6-1.5‰) are near to mantle sulfides. $\delta^{13}\text{C}$ (-7,210/-4,434‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (+8,112/+9,270‰) values plot in the carbonatite primary field. $\delta^{18}\text{O}$ data locate into A-type anorogenic granites (*s.l.*) field similar to the Itacaiúnas Supergroup granites. Thus S, C and O are primary and mantelic, related to granitic rocks (*s.l.*) or leached from MORB-rocks. Granitic fluids should have influenced the Cu(Au) CD mineralization which is similar to other Carajás Cu-deposits. Source rocks for Cu are A-type intrusive granites (*s.l.*), MORB-basalts or these mixed sources.

Keyword: stable isotopes (C, S, O), Cu(Au) ores, Cristalino Deposit.

Introdução

O presente trabalho discute a origem do(s) fluido(s) mineralizante(s) formador(es) do(s) minérios de Cu(Au) do Depósito Cristalino, Província de Carajás, Pará, através de dados isotópicos de C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$), O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$) de carbonatos e de S ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$) em sulfetos. Os estudos isotópicos de C e O desenvolvidos neste trabalho foram de carbonato em rocha total, abrangendo rochas encaixantes e minérios. O estudo isotópico de S foi conduzido em minerais separados (pirita + calcopirita) de rochas máficas, félsicas e “brechas hidrotermais”. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$ foram obtidos no laboratório LABISE, da Universidade Federal de Pernambuco e os de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\text{‰})$ no Scottish Universities Environmental Research Centre, na Escócia. O depósito de Cu(Au) do Cristalino, ocorre na região da Serra do Rabo, a leste da Falha Carajás, Província de Carajás, Pará, é referido ao Supergrupo Itacaiúnas, de idade arqueana, e tem reservas de 500Mt @ 1%Cu, 0,3g/t de Au, do tipo Cu(Au) e óxidos de ferro (IOCG; Tassinari *et al.* 2003; Tallarico *et al.* 2005).

Contexto geológico regional e local

Na região da Serra do Rabo, onde está inserido o Depósito Cristalino, a geologia é representada por seqüências vulcano-sedimentares que sofreram metamorfismo de baixo a médio grau e foram intensamente hidrotermalizadas, essas rochas estão posicionadas estratigraficamente no Grupo Grão Pará, de idade de 2,76 Ga (Araújo *et al.* 1988; Machado *et al.*, 1991). Hunh *et al.* (1999a) dividiram a geologia da região Serra do Rabo em 5 grandes unidades estratigráficas: a) gnaisses graníticos (*s.l.*; Complexo Xingú); b) seqüência metavulcano-sedimentar; c) Granito Planalto; d) intrusivas dioríticas; e, e) diques félsicos e máficos. A seqüência metavulcano-sedimentar é constituída por basaltos, andesitos, dacitos e riolitos, com intercalações de formação ferrífera bandada, metamorfisados e hidrotermalizados.

A geologia local da área do Depósito Cristalino (estabelecida através da integração mapeamento geológico, descrição de furos de sondagem e estudo de lâminas petrográficas) é formada por rochas vulcano-sedimentares (vulcânicas máficas, félsicas, formações ferríferas e “brechas hidrotermais”) fortemente fraturadas, afetadas por diversos episódios de alteração hidrotermal e de provável idade arqueana, correlacionável ao Grupo Grão-Pará. Corpos dioríticos e quartzo-dioríticos intrudem esta seqüência e podem estar relacionados com a mineralização, assim como diques tardios de gabro, diabásio e riolito porfiritico cortam a seqüência (Hunh *et al.*, 1999a; CVRD, 2003; Tassinari *et al.* 2003). Em função do intenso intemperismo a que foram submetidas às rochas metavulcano-sedimentares formam-se uma espessa cobertura laterítica e “gossans” sobre as mesmas.

Minérios de Cu(Au)

Hunh *et al.* (1999a) propõem que as rochas encaixantes dos minérios de Cu(Au) do Depósito Cristalino apresentam uma mineralogia secundária devido às diversas etapas de hidrotermalismo. As principais alterações hidrotermais são alterações potássicas (biotitização e microclinização), alterações sódicas (albitização e escapolitização), anfibolitização, cloritização,

carbonatação, silicificação, Fe-metassomatismo (magnetita, hematita e ilmenita), sericitização, sulfetação (calcopirita e pirita) e, em menores proporções, enriquecimento em apatita e allanita.

Os minérios de Cu(Au) do Depósito Cristalino ocorrem preferencialmente nas rochas vulcânicas máficas, félsicas e brechas hidrotermais sendo raros nas formações ferríferas. Os minérios ocorrem em forma de redes de “stockwork”, “stringer” (associadas à foliação), brechóides e maciços. Os minérios com tipologia “stockwork” são os dominantes no depósito, ocorrem em todas as rochas encaixantes e caracterizam-se pela presença de veios, vênulas e fraturas entrecortadas. A calcopirita é o principal mineral de cobre e ocorre na maior parte do depósito e a pirita ocorre muitas vezes inclusa na calcopirita. Estudos minerográficos realizados pela CVRD (2003) relataram que a mineralogia principal do minério é constituída por calcopirita, pirita e magnetita, com pirrotita, bravoita, cobaltita, milerita, vaesita e ouro de forma secundária. Estudos minerográficos deste trabalho, feitos em amostras selecionadas do depósito, mostraram uma mineralogia principal do minério composta de calcopirita, pirita e magnetita, com calcocita, ilmenita, hematita e bornita subordinadas. Em algumas lâminas a calcocita envolve grãos de calcopirita e, em outras, a hematita é produto de alteração de magnetita. Ocorrem magnetita com exsoluções de ilmenita e grãos de pirita dentro da magnetita, seguidos por pirita envolvendo a magnetita. Estas variações mineralógicas podem ser interpretadas como relacionadas a uma mudança nas condições físico-químicas do(s) fluido(s) mineralizante(s), tais como Eh, pH, atividade do S e do O₂. Estas variações nas condições podem ser os agentes responsáveis pelo fracionamento de S, observado nos sulfetos do Depósito Cristalino.

Parte dos fluidos responsáveis pela formação do minério apresenta alta razão CO₂/H₂O, elevadas aS, aCu e aAu e propriedades oxidantes com fO₂, definidas pelo par magnetita-hematita. Uma variação nas condições do fluido inicial tal como variações no pH, temperatura, envolvimento e reação com outros fluidos, Eh, fO₂, causariam a precipitação de sulfetos e/ou carbonatos (CVRD 2003).

Geoquímica de Isótopos Estáveis

De 28 amostras representativas selecionadas e estudadas do Depósito Cristalino, apenas seis amostras contendo carbonatos foram analisadas (sendo 2 de vulcânicas máficas e 4 de “brechas hidrotermais”). Isto foi devido à somente estas amostras apresentarem quantidades suficientes de carbonato para análises isotópicas por espectrometria de massa. As amostras analisadas para sulfetos corresponderam a 8 de vulcânicas máficas, 1 de vulcânica félsica e 2 de “brechas hidrotermais”. Estas amostras mostraram quantidades suficientes de sulfetos (pirita + calcopirita), com poucas inclusões de silicatos e maior grau de pureza. Para fins de estudo da gênese e evolução da mineralização dos minérios de Cu(Au), os dados isotópicos de C, S e O do Depósito Cristalino foram comparados com dados de outros depósitos do tipo IOCG na Província Carajás, como Igarapé-Bahia e Gameleira (Lindenmayer *et al.* 2001; Villas & Toro 2001).

No Depósito Cristalino, os sulfetos apresentam valores de $\delta^{34}\text{S}$ de 0,6 a 1,5‰ (fig.1), que são próximos aqueles de sulfetos do manto ($\delta^{34}\text{S} = 0 \pm 3\text{‰}$). Para carbonatos, o $\delta^{13}\text{C}$ variável de -7,210 a -4,434‰ e $\delta^{18}\text{O}$ de +8,112 a +9,270‰; (fig. 2), mostram que o C e O situam-se no campo dos carbonatitos primários de Taylor *et al.* (1967). O diagrama para os valores de $\delta^{18}\text{O}$ (fig.3), mostra que os valores de O, para o Depósito Cristalino, situam-se no campo dos granitos anorogênicos do tipo-A do Supergrupo Itacaiúnas e no de intrusões básicas.

Os dados de S de sulfetos do Depósito Cristalino são concordantes com os valores de $\delta^{34}\text{S}$ do Depósito Gameleira, onde Lindenmayer *et al.* (2001) propõem uma origem magmática para os minérios de Cu(Au). Os dados isotópicos de C e O posicionam-se nos campos relacionados a uma origem mantélica, da mesma forma que os dados isotópicos de S. Isto não é observado no Depósito Igarapé-Bahia que apresenta uma mistura de fluidos de origem magmática com os de origem meteórica (Villas & Toro, 2001). Ohmoto & Rye (1979) propõem que o $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatitos, com uma variação entre $-5 \pm 2\text{‰}$, indica C derivado de magmas formados por fusão parcial de rochas mantélicas. Isto tem boa correlação com os valores de carbonatos nas rochas encaixantes dos minérios do Depósito Cristalino, que tem uma média de -5,815‰.

Huhn *et al.* (1999a) sugerem uma relação da mineralização com a intrusão de corpos dioríticos a quartzo dioríticos na seqüência metavulcano-sedimentar na região da Serra do Rabo e que estes corpos dioríticos poderiam se associar a uma intrusão alcalina, possivelmente o Granito Planalto. Estes corpos granítico-dioríticos e a mineralização cupro-aurífera do Depósito Cristalino assemelham-se em idade: O Granito Planalto tem idade de $2.747 \pm 2\text{Ma}$ (método de evaporação de Pb em zircão); as intrusivas dioríticas tem $2.738 \pm 6\text{Ma}$ (método de evaporação de Pb em zircão, Huhn *et al.* 1999a); e, datações de sulfetos do Depósito Cristalino indicam idades de $2.700 \pm 29\text{Ma}$ (método Pb-Pb; Soares *et al.* 2001). Lindenmayer *et al.* (1998) propõem que no Depósito Igarapé-Bahia houve a participação de granitos anorogênicos proterozóicos. Tallarico *et al.* (2002) relacionam a geração do Depósito Igarapé-Bahia aos granitos de cerca de 2.5 Ga de idade que ocorrem na Região de Carajás, como os granitos Antigo do Salobo e o Itacaiúnas.

Sugere-se que as pequenas variações mostradas nos valores de $\delta^{34}\text{S}$ podem ter sido causadas por mudanças no(s) fluido(s) que provocou(ram) o fracionamento do S, tais como temperatura, reatividade com as encaixantes, temperatura, fO₂, atividade do S, Eh, pH, etc. Assim, deduz-se que o S, C e O são de origem primordial e podem ser mantélicos, ligados a rochas graníticas (s.l.), ou terem sido lixiviados parcialmente de rochas encaixantes (basaltos do tipo MORB; Ribeiro *et al.* 2007, em preparação) e/ou originado do próprio manto. Estes resultados sugerem que a mineralização cupro-aurífera do

Depósito Cristalino teve a participação de fluidos de origem granítica (ao menos em parte) e são similares a outros depósitos em Carajás, como o Igarapé Bahia. Pode-se, ainda, sugerir que o Cu poderia provir tanto de granitos intrusivos (s.l.) quanto dos basaltos do tipo MORB ou, ainda, ter ocorrido contribuições mistas.

AGRADECIMENTOS. Agradecemos ao Projeto Cristalino/CVRD- Companhia Vale do Rio Doce, em particular aos geólogos Gilberto Mansur, Fabrício Ely e Gilmara Duarte de Jesus, pela completa infra-estrutura, acesso a informações internas, material do projeto e amostragem em furos de sondagem.

Bibliografia.

- Araújo, O.J.B.; Maia, R.G.N.; Jorge João, X. da S. & Costa, J.B.S. 1988. A mega-estruturação Arqueana da Folha Serra dos Carajás. In: Cong. Latino-Amer. Geol., V, Belém, SBG, v.7: 324-338.
- CVRD, 2003. Projeto Cristalino- Relatório de Consultoria Técnica (relat. Interno).
- D'Agnol, R.; Teixeira, N.P.; Ramo, O.T.; Moura, C.A.V.; Macambira, M.J.B.; Oliveira, D.C. 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás metallogenic province, Brazil. *Lithos* 80:101-129.
- Eiler, J.M. 2001. Oxygen Isotope Variations of Basaltic Lavas and Upper Mantle Rocks. In: Valley, J.W.; Cole, D.R. (ed). Stable isotope. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.43, 662 p.
- Huhn, S.R.B.; Souza, C.I.J.; Albuquerque, M.C.; Leal, E.D. & Brustolin, V. 1999a. Descoberta do depósito Cu(Au) Cristalino: geologia e mineralização associada – Região da Serra do Rabo – Carajás - PA. In: SBG/Núcleo Norte, Simpósio de Geologia da Amazônia, 6, Manaus, Boletim, p. 140-143.
- Lindenmayer, Z.G.; Ronchi, L.H.; Laux, J.H. 1998. Geologia e geoquímica da mineralização de Cu-Au primária da mina de Au do Igarapé Bahia, Serra dos Carajás. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(3):257-268.
- Lindenmayer, Z.G.; Pimentel M.M.; Ronchi L.H.; Althoff F.J.; Laux J.H.; Araújo J.C.; Fleck A.; Baecker C.A.; Carvalho D.B.; Nowatzki A.C. 2001. Geologia de Depósito de Cu-Au de Gameleira, Serra dos Carajás. Pará. In: H. Jost (ed.). Depósitos auríferos dos distritos mineiros brasileiros. DNPM-ADIMB, 79-137.
- Machado, N.; Lindenmayer, Z.G. & Lindenmayer, D.H. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon Shield, Brazil. *Precambrian Research*, 49:329-354.
- Ohmoto H. & Rye, R. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (ed.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Second Edition. John Wiley & Sons, 798p.
- Pandit, M.K.; Sial, A.N.; Sukumaran, G.B.; Pimentel, M.M.; Ramasamy & A.K.; Ferreira, V.P. 2002. Depleted and enriched mantle sources for Paleo- and Neoproterozoic carbonatites of southern India: Sr, Nd, C-O isotopic and geochemical constraints. *Chemical Geology* 189: 69-89.
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, 350p.
- Soares, A.D.V.; Macambira, M.J.B.; Vieira, E.A.P.; Massoti, F.S.; Souza, C.I.J.; Padilha, J.L. & Magni, M.C.V. 2001. Depósito Cu(Au) Cristalino, Serra dos Carajás, PA: idade da mineralização com base em análises Pb-Pb em sulfetos (dados preliminares). In: Simp. Geol. Amaz., 7, Belém (PA), Resumos Expandidos..., CD-ROM.
- Tallarico, F.H.B.; Oliveira, C.G. & Figueiredo, B.R. 2000. The Igarapé Bahia Cu-Au Mineralization, Carajás Province. *Rev. Brasil. Geoc.*, 30(2):230-233.
- Tallarico, F.H.B.; Groves, D.I.; Figueiredo, B.R.; Grainger, C.J. & Beaudry, C. 2005. Neoarchean and Paleoproterozoic Metallogeny of the Carajas Cooper-Gold Belt. In: Brazilian Symposium on Metallogeny, I, Extended Abstracts, CD-Rom, Gramado (RS, Brazil).
- Tassinari, C.C.G.; Mellito, K.M. & Babinski, M. 2003. Age and origin of the Cu (Au-Mo-Ag) Salobo 3A ore deposit, Carajás Mineral Province, Amazonian Craton, northern Brazil. *Episodes*, 26 (1):2-9.
- Taylor, H.P.; Frechen, J. & Degens, E.T. 1967. Oxygen carbon isotope studies of carbonatites from the Laachersee district West Germany and Alno district, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:3145-3154.
- Villas, R.N. & Toro, M.A.G. 2001. As brechas hidrotermais do Depósito Igarapé-Bahia, Carajás: dados geoquímicos e de isótopos estáveis de carbono e enxofre. In: Simp. Geol. Amaz., 7, Resumos Expandidos, Belém (PA), SBG/Núcleo Norte, CD-Rom.



Figura 1- Reservas naturais de enxofre e dados deste trabalho. (adaptado de Rollinson (1993) e acrescido de valores de Lindenmayer *et al.*, 2001, Villas & Toro, 2001).

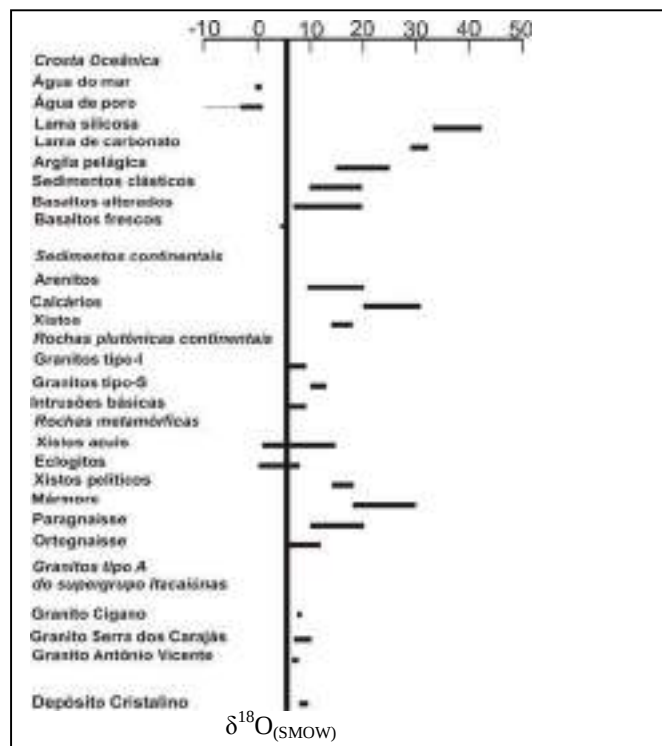


Figura 3 -Valores de diversas rochas na crosta da terra. (adaptado de Eiler, 2001 e acrescido de valores de Dal'Agnol *et al.* 2005) e dados deste trabalho.

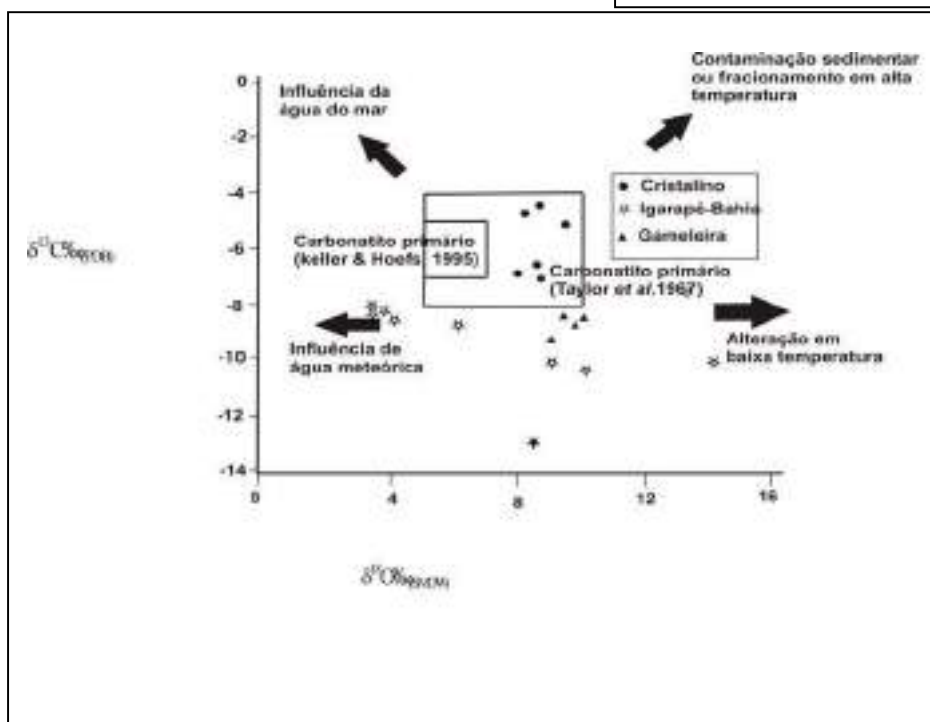


Figura 2-Diagrama de composição de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ referentes aos depósitos Cristalino, Igarapé Bahia e Gameleira. As caixas retangulares representam os campos para os carbonatitos primários inalterados de Taylor *et al.* (1967) e Keller & Hoefs (1995) in: Pandit *et al.*(2002). Adaptado de Pandit *et al.* (2002).

Uso de esteróis como bioindicadores de poluição antropogênica em amostras de sedimentos do Manguezal do Itacorubi, Ilha de Santa Catarina, SC

SILVA, C. A.¹, MADUREIRA, L. A. S.¹

(1) Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica – Departamento de Química – UFSC, Florianópolis, CEP 88040900

cesarale@qmc.ufsc.br

ABSTRACT

The distribution of sterols in surface sediments of Itacorubi mangrove, located on Santa Catarina Island, southern Brazil, was used to assess biogenic and anthropogenic sources. This ecosystem has been seriously impacted by anthropogenic activities due to its proximity to the city of Florianópolis. Our previous work showed the importance of sewage outfalls into the tidal creeks crossing Itacorubi Mangrove as the concentration of coprostanol averaged $1.42 \mu\text{g g}^{-1}$, which is comparable to other sewage contaminated hydrosystems. In the present study ratios based on the sterol abundance and distribution were employed to evaluate the sewage impact. The ratios, namely cholesterol / β -sitosterol, coprostanol / epicoprostanol and (coprostanol + epicoprostanol) / total sterols were calculated. Values obtained for cholesterol / β -sitosterol ranged from 0.27 to 0.56, which are not indicative of anthropogenic source. On the other hand, the ratio of coprostanol / epicoprostanol near to 1.5 at two sites is an indicative of sewage contamination. Values for the ratio (coprostanol + epicoprostanol) / total sterols (%) varied from 26 % to 41 %, in agreement with the results reported in the literature for canals in Veneza (32 – 44 %), also suggestive of fecal matter input.

KEY WORDS: Itacorubi Mangrove, sterols, sewage

INTRODUÇÃO

Ambientes estuarinos como manguezais são importantes fontes de suprimento de nutrientes para organismos aquáticos. Como estes ecossistemas são bastante complexos, intervindo parâmetros físicos, biogeoquímicos e climáticos, todo conhecimento referente à composição orgânica e às condições de sedimentação torna-se imprescindível para avaliação do meio quanto à impactação destes por derivados de petróleo e efluentes domésticos.

Bactérias fecais são utilizadas para monitorar a qualidade da água e a descarga de efluentes domésticos em água potável e salina desde o início deste século (Nichols et al., 1996). Entretanto o uso de bactérias como indicadores de poluição fecal oferecem diversas desvantagens, particularmente em ambientes salinos (Elhmali et al., 2000). Por outro lado, a resistência à degradação em ambientes anaeróbios possibilita o acúmulo de compostos orgânicos em sedimentos, como é o caso dos esteróis, o que viabiliza a determinação desses compostos e a correlação com fontes biogênicas e antropogênicas. O processo de obtenção de esteróis a partir do esqualeno produz o cicloartenol, precursor da maioria dos esteróis de plantas (fitoesteróis como o β -sitosterol e estigmasterol) e o lanosterol, precursor dos esteróis de origem animal e fúngica. Ainda por meio do processo de oxidação enzimática e descarboxilação, o lanosterol pode ser convertido a colesterol (C_{27}), que aparece como um dos principais produtos de excreção em animais superiores. Chegando ao intestino, o colesterol é convertido a colestanol e coprostanol (maior quantidade) por meio de uma redução microbiana, que promove a hidrogenação direta do colesterol (Grimalt et al., 1990). Embora sejam substâncias frequentemente encontradas na natureza, proveniente de plantas e organismos, de um modo geral a presença de derivados do colesterol, em particular o coprostanol, têm sido amplamente utilizada como indicadora de contaminação por esgoto urbano (Carreira, 2004).

Neste estudo foi avaliada a composição lipídica do extrato orgânico de amostras superficiais (região intermarés) de sedimentos do Manguezal do Itacorubi, SC, e identificados esteróis presentes nesse extrato. Os esteróis foram quantificados e correlacionados com suas possíveis fontes biogênicas e / ou antropogênicas. Também foram usadas razões, que são baseadas na abundância dos esteróis, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com os encontrados na literatura e que são considerados indicativos de contaminação por efluentes domésticos.

ÁREA DE ESTUDO

O Manguezal do Itacorubi encontra-se localizado na margem oeste da Ilha de Santa Catarina, adjacente à Baía Norte, na área estuarina de uma bacia de 22 km^2 (Dutra, 1994) (Fig. 1).

Este ecossistema foi utilizado até 1978 como aterro sanitário, recebendo uma carga diária de 250 toneladas de lixo doméstico, efluentes industriais, hospitalares, laboratoriais (Soriano-Sierra et al, 1986). Neste local foram selecionados 4 pontos de coleta das amostras superficiais de sedimento (0-10 cm) com um amostrador de queda livre do tipo “Van Veen”.



Figura 1 – Mapa de localização e vista aérea do Manguezal do Itacorubi, Ilha de Santa Catarina.

EXTRAÇÃO, SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS ESTERÓIS

As amostras de sedimento foram extraídas em ultrassom por 30 minutos usando a mistura de diclorometano / metanol 2:1 (v/v). Todo o processo, que envolve desde a extração, separação até a identificação dos compostos, foi baseado no procedimento desenvolvido por Goossens et al. (1989) e que está esquematicamente descrito na Figura 2.

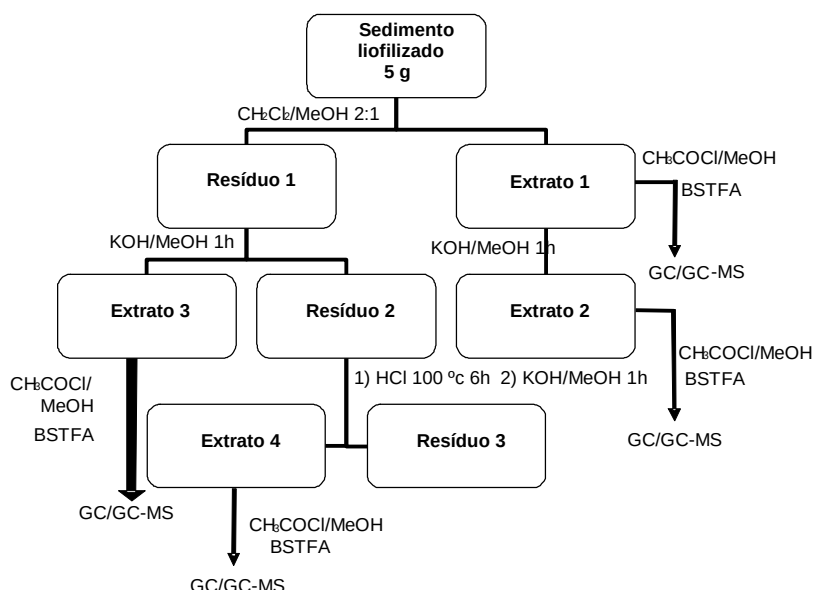


Figura 2 - Procedimento de extração das amostras de sedimento, fracionamento e obtenção da fração que contém os esteróis em estudo (Extrato E1) (Goossens et al., 1989 a,b).

Os extratos obtidos foram inicialmente analisados por cromatografia (GC-FID) em um cromatógrafo a gás modelo GC17A, marca Shimadzu, e, em seguida, em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) modelo QP 5050A, marca Shimadzu. As análises foram feitas no modo varredura total (40 a 550 u) com potencial de elétron ionização a 70 eV. A interface CG-MS foi mantida a 250 °C e Hélio foi usado como gás de arraste. Condições cromatográficas: coluna capilar DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de recobrimento); detector e injetor a 290 °C; programação de temperatura com início a 70 °C (4 min), com incrementos de 20 °C min⁻¹ até 130 °C, seguido de 4 °C min⁻¹ até 310 °C (isoterma por 15 min).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido a uma maior estabilidade em relação a outros bioindicadores frente aos processos diagenéticos, os esteróis são muito utilizados em estudos sobre fontes de matéria orgânica (Koch et al., 2003). Isso pode ser verificado por meio da identificação desses compostos tanto no extrato livre E1, quanto nos demais obtidos através de hidrólises ácida e básica. Na Tabela 1 encontram-se as concentrações dos esteróis identificados no extrato total das amostras.

Os esteróis C₂₇ e C₂₈ refletem a contribuição do aporte de algas na matéria orgânica. Em contraste, embora também presentes em algumas algas, os compostos C₂₉ são característicos de plantas vasculares. Os fitoesteróis (C₂₉) identificados foram: β-sitosterol C₂₉Δ⁵ (24-etil-5-colesten-3β-ol), γ-sitosterol (24β-etil-5-colesten-3β-ol) e estigmasterol C₂₉Δ^{5,22} (24-etil-5,22-colestadien-3β-ol). Além destes, esteróis C₂₇ tais como: colesterol C₂₇Δ⁵ (5-colesten-3β-ol), epicoprostanol (3α-5β-colestan-3-ol), 5α-8-colesten-3-ona, 24-etilcoprostanol, coprostanol (3β-5β-colestan-3-ol) também foram identificados nas amostras de sedimento.

Tabela 1 - Concentração individual de esteróis identificados em amostras de sedimentos no Manguezal do Itacorubi

Composto	Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ extrato seco) nos quatro locais			
	P1	P2	P3	P4
β -sitosterol (24-etil-5-colesten-3 β -ol) $\text{C}_{29}\Delta^5$	7,4	5,1	23,9	3,0
γ -sitosterol (24 β -etil-5-colesten-3 β -ol)	20,2	7,4	9,6	4,5
estigmasterol (24-etil-5,22-colestadieno-3 β -ol) $\text{C}_{29}\Delta^{5,22}$	4,1	6,7	10,7	1,0
colesterol (5-colesten-3 β -ol) $\text{C}_{27}\Delta^5$	3,5	2,7	13,4	0,8
Epicoprostanol (3 α -5 β -colestano-3-ol)	7,7	12,0	6,9	4,4
Coprostanol (3 β -5 β -colestano-3-ol)	10,7	11,1	6,6	1,9
5 α -8-colesten-3-ona	3,0	5,9	15,4	5,0
24-etilcoprostanol	11,3	16,6	2,2	5,5

Dentre os fitoesteróis, o β -sitosterol predominou, estando presente em grande quantidade principalmente em P3 (23,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ extrato seco). Entretanto verificou-se um predomínio dos esteróis C_{27} , correspondendo de 50,1 a 71,6 % dos esteróis totais. Esses esteróis C_{27} identificados são todos utilizados como indicadores de poluição fecal. A presença destes nas amostras de sedimento era esperada uma vez que o manguezal foi utilizado como aterro sanitário por vários anos, recebendo ainda hoje grande descarga de esgoto doméstico.

Embora as concentrações de colesterol sejam inferiores em relação aos demais esteróis C_{27} , fica evidente a contaminação por esgoto, uma vez que os demais compostos são subprodutos de sua transformação microbiana. A concentração do coprostanol alcançou valor superior a 9 $\mu\text{g g}^{-1}$, característico de ambientes sedimentares altamente contaminados com esgoto (Nichols & Leeming, 1991).

Uma forma de determinar o impacto sobre o ambiente por efluente doméstico é o uso de razões baseadas na abundância relativa dos esteróis (C_{27} - C_{29}). Para isto foram calculadas as razões de colesterol / β -sitosterol, coprostanol / epicoprostanol e (coprostanol + epicoprostanol) / esteróis totais (%), sugeridas por Green et al. (1992).

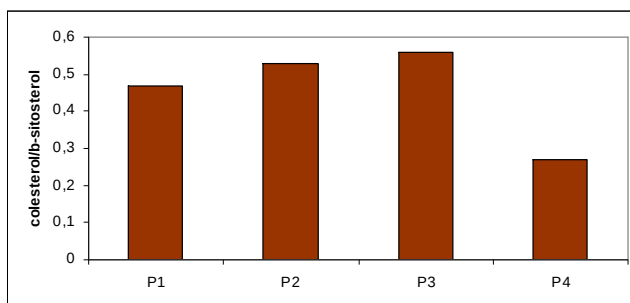


Figura 3 – Valores da razão colesterol / β -sitosterol para as amostras de sedimento do Manguezal do Itacorubi.

Através dos valores de colesterol / β -sitosterol (Fig. 3), entre 0,27 e 0,56, a informação obtida seria de que não haveria aporte antropogênico neste meio, o que demonstra uma limitação do uso dessa razão para o ambiente estudado. Estes resultados não são condizentes com as percentagens de C_{27} presentes no sedimento. O nível de esteróis C_{27} sugere a contaminação do meio, sendo, portanto, necessária a comparação destes resultados com outros índices. Valores de coprostanol / epicoprostanol (Fig. 4) próximos a 1,5 sugerem uma contaminação por esgoto. No entanto, é importante ressaltar que estes compostos também podem ser provenientes diretamente de gorduras de mamíferos. Em que pese esta segunda hipótese, o mais provável é a contaminação fecal uma vez que ainda hoje os dois principais rios que atravessam o manguezal recebem uma grande quantidade efluente doméstico.

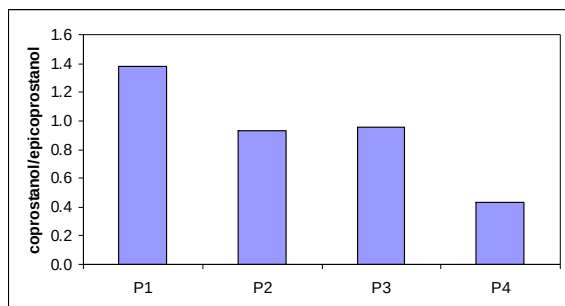


Figura 4 – Valores da razão coprostanol / epicoprostanol para as amostras de sedimento do Manguezal do Itacorubi.

Para confirmar a intensidade do impacto no local por efluentes domésticos, utilizou-se também a razão (coprostanol + epicoprostanol) / esteróis totais (Fig. 5). Valores entre 26 % (P3) e 41 % (P2), são comparados aos obtidos em estudos nos canais de Veneza, Itália, onde foram observados valores entre 32 e 44 % (Sherwin et al., 1993).

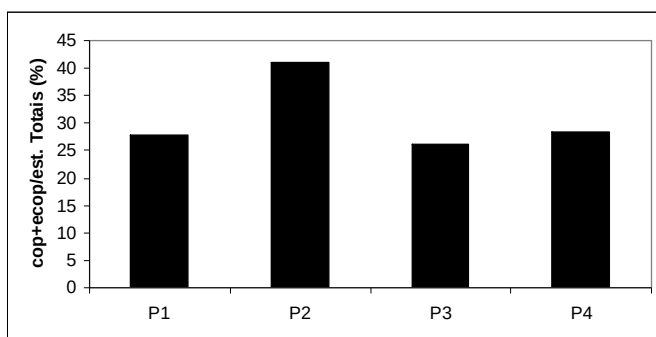


Figura 5 – Valores da razão (coprostanol + epicoprostanol) / esteróis totais (%) para as amostras de sedimento do Manguezal do Itacorubi.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a região, de maneira geral, sofre contaminação crônica por atividades antrópicas, as quais estão diretamente relacionadas ao lançamento de efluentes domésticos nos rios e canais que atravessam o manguezal. O uso das razões baseadas na abundância dos esteróis, entre C_{27} e C_{29} , como colesterol/ β -sitosterol (embora limitado), coprostanol/epicoprostanol, coprostanol + epicoprostanol/esteróis totais mostrou ser uma ferramenta útil no monitoramento de poluição de ambientes aquáticos por efluentes domésticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Elhmali M. M., Roberts D. J., Evershed R. P. 2000. Combined analysis of bile acids and sterols/stanols from riverine particulates to assess sewage discharges and other fecal sources. *Environ. Sci. Technol.*, **34**:39-46.
- Carreira R. S., Wagener A. L. R., Readman, J. W. 2004. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **60**:587-598.
- Dutra S. J. 1994. Aspectos morfométricos e da sua utilização humana da Bacia do Córrego Grande, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil. In: II Sem. Pesq. UFSC, p. 244.
- Goossens H., Düren R. R., de Leeuw J. W., Schenck P. A. 1989. Lipids and their mode of occurrence in a bacteria and sediments – II Lipids in the sediment of a stratified, freshwater lake. *Organic Geochemistry*, **14**:27-41.
- Grenn G., Skerrat J. H., Leeming R., Nichols P. D. 1992. Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davies Station in Eastern Antarctica: a regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment. *Mar. Pollut. Bull.*, **25**:293-302.
- Grimalt J. O., Fernandez P., Bayona J. M., Albaiges J. 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, **24**:357-363.
- Koch B. P., Rullkötter J., Lara R. J. 2003. Evaluation of triterpenols and sterols as organic matter biomarkers in a mangrove ecosystem in northern Brazil. *Wetlands Ecology and Management*, **11**:257-263.
- Nichols P. D., Leeming R., Rayner M. S., Latham V. 1996. Use of capillary gas chromatography for measuring fecal-derived sterols. Application to stormwater, the sea-surface microlayer, beach greases, regional studies, and distinguishing algal blooms and human and non-human sources of sewage pollution. *Journal of Chromatography A*, **733**:497-509.
- Nichols P. D., Leeming R. 1991. Tracing sewage in the marine environment. *Chem in Austr.*, **July**:274-276.
- Sherwin M. R., van Vleet E. S., Foussato V. U., Dolch, F. 1993. Coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. *Mar. Pollut. Bull.*, **26**:501-507.
- Soriano-Sierra E. J., Silva J. R. B. M.; DERNER R. B., BRANCO J. O. 1986. Aspectos ecológicos do Manguezal de Itacorubi (Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil). Trabalho de Concurso Público, Prof. Adjunto UFSC, 124 p.

LITOGEOQUÍMICA E AMBIENTE TECTÔNICO DAS ROCHAS ENCAIXANTES DO DEPÓSITO DE Cu(Au) CRISTALINO, PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS, PA.

Ribeiro¹, A.A.; Suita¹, M.T.F.; Ely², F. & Nalini, H.A.¹. 1. Curso de Evolução Crustal & Recursos Naturais, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto (ECRN/DEGEO/UFOP). andrezaaribeiro@yahoo.com.br
2.Companhia Vale do Rio Doce (CVRD)/Projeto Cristalino.

ABSTRACT

The Cristalino Cu(Au) Deposit (CD) is localized in the Carajás Mineral Province, Pará State, and is one of the largest Cu(Au)(ICOG-type) deposits in Brazil. CD belongs to an Archean (ca. 2.7Ga) low-grade supracrustal sequence related to the Grão Pará Group, Serra do Rabo region. This work studies country rocks lithogeochemistry for Cu(Au) ores. The CD suffered several hydrothermal alterations (ordered according its importance): potassic; sodic; amphibolitization; chloritization; carbonation; silicification; Fe-metassomatism; sericitization; and sulfidization (chalcopyrite and pyrite); with minor apatite and allanite enrichment. According to mass balance diagrams is possible to determine different mobilities (enrichment or depletion) for several elements, mainly for Na, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Cr, Co, Cu, Y, Zr, Th, P, V, and Ba, which develop strong anomalies (up to 10.000.000 times for Cu). Na, K, Ca, Fe, Mg and Mn were characterized as very mobile and must not be used as discriminator elements for petrological and petroctectonic approaches. Through the use of less mobile elements (Y, Zr, Th, Ti, and P) in discrimination diagrams the metamafic volcanic rocks are associated to intraplate (rift) environments with magmatic filiations related to normal MORB-type.

Key words: lithogeochemistry, country rocks, Cristalino Deposit.

Introdução

Este trabalho (parte de um mestrado em execução) discute a litogeoquímica das rochas encaixantes do Depósito sulfetado Cu(Au) Cristalino e propõe uma gênese. A metodologia utilizada foi a análise de elementos maiores, menores e traços de rocha total por ICP-OES, no Laboratório de Geoquímica Ambiental, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto. O depósito de Cu(Au) Cristalino, ocorre na região da Serra do Rabo, leste da Falha Carajás, Província Carajás, Pará, referido ao Supergrupo Itacaiúnas, de provável idade arqueana (ca. 2,7 Ga), e tem reservas de 500Mt @ 1% Cu, 0,3g/t de Au, do tipo Cu(Au) e óxidos de ferro (IOCG, Tallarico *et al.* 2005).

Contexto geológico regional e local

Na região da Serra do Rabo, onde está inserido o Depósito Cristalino, a geologia é representada por uma seqüência vulcano-sedimentar que sofreu metamorfismo de baixo a médio grau e foi intensamente hidrotermalizada, estas rochas estão posicionadas estratigraficamente no Grupo Grão Pará, de idade de 2,76Ga (*e.g.*, Araújo *et al.*, 1988; Machado *et al.*, 1991). (Hunh *et al.*, 1999a): dividem a geologia da região Serra do Rabo em 5 grandes unidades estratigráficas: a) gnaisses graníticos a migmatíticos (Complexo Xingú); b) seqüência metavulcano-sedimentar; c) Granito Planalto; d) intrusivas dioríticas; e) diques félsicos e máficos. A seqüência metavulcano-sedimentar é constituída por basaltos, andesitos, dacitos e riolitos com intercalações de formação ferífera bandada, metamorfisados e hidrotermalizados.

A geologia local do Depósito Cristalino (estabelecida através da integração de mapeamento geológico, descrição de furos de sondagem e estudo de lâminas petrográficas; CVRD 2003) é formada por rochas vulcano-sedimentares (vulcânicas máficas e félsicas, formações feríferas e “brechas hidrotermais”) fortemente fraturadas, afetadas por diversos episódios de alteração hidrotermal e de idade arqueana (ca. 2,70; Soares *et al.*, 2001), correlacionável ao Grupo Grão-Pará. Corpos dioríticos e quartzo-dioríticos intrudem esta seqüência e podem se relacionar com a mineralização. Diques tardios de gabro, diabásio e riolito porfírico, também, cortam a seqüência (Hunh *et al.*, 1999a; CVRD, 2003; Tassinari *et al.*, 2003). Em função do intenso intemperismo a que foram submetidas às rochas metavulcano-sedimentares formam-se uma espessa cobertura laterítica e “gossans” sobre as mesmas.

Minérios de Cu(Au)

Hunh *et al.* (1999a) propõem que as rochas encaixantes dos minérios de Cu(Au) do Depósito Cristalino apresentam uma mineralogia secundária devido às diversas etapas de hidrotermalismo. As principais alterações hidrotermais são, por ordem de importância: potássicas (biotitização e microclinização); sódicas (albitização e escapolitização); anfibolitização; cloritização; carbonatação; silicificação; Fe-metassomatismo (magnetita, hematita e ilmenita); sericitização; sulfetação (calcopirita e pirita); e, em menores proporções, enriquecimento em apatita e alanita.

Os minérios de Cu(Au) do Depósito Cristalino ocorrem, preferencialmente em rochas vulcânicas máficas, félsicas e “brechas hidrotermais”, sendo raros nas formações feríferas. Os minérios ocorrem em forma de redes de “stockwork”, “stringer” (associadas a foliação), brechóides e maciços. Os minérios com tipologia “stockwork” são os dominantes no depósito, ocorrem em todas as rochas encaixantes e caracterizam-se pela presença de veios, vênulas e fraturas entrecortadas.

A calcopirita é o principal mineral de cobre e ocorre na maior parte do depósito. Estudos minerográficos (CVRD, 2003) descrevem que a mineralogia principal do minério é constituída por calcopirita, pirita e magnetita, com pirrotita, bravoíta, cobaltita, milerita, vaesita e ouro de forma secundária. Estudos minerográficos deste trabalho, feitos em amostras selecionadas do depósito, mostraram uma mineralogia do minério composta de calcopirita, pirita, magnetita, com calcocita, ilmenita, hematita e bornita subordinadas.

Dados e discussão litogeoquímica.

Para contribuir na gênese e evolução do Depósito Cristalino analisaram-se 28 amostras de rochas de sondagens do Projeto Cristalino (CVRD 2003), por ICP-OES, sendo 15 amostras de rochas vulcânicas máficas, 6 amostras de vulcânicas félsicas, pouco a muito alteradas, e 7 amostras de “brechas hidrotermais”. O balanço de massa geoquímico foi realizado por normalização segundo o MORB normal (Sun & Nesbitt, 1979) para as rochas metavulcânicas máficas e mostra anomalias negativas mais pronunciadas de Na, Sr, Ca, Y e Cr e positivas de K, Ba e Co (Fig. 1). As rochas metavulcânicas félsicas, que foram normalizadas em relação aos granitos anorogênicos (Whalen *et al.*, 1987; Fig. 2), apresentaram anomalias negativas mais pronunciadas de Mn, Na, Zr, Th e anomalias positivas de FeT, Mg, P, Y, V e Cu.

De acordo com as evidências mineralógicas e petrográficas e considerando-se as várias etapas de hidrotermalismo presentes no Depósito Cristalino, as anomalias negativas para as rochas metavulcânicas máficas (Fig. 1), podem relacionar-se a perda de Ca com os processos de albitização e de carbonatação das rochas. O Sr pode ter sido removido das rochas junto com o Ca no processo de albitização, pois em geral encontra-se junto com o Ca nos plagioclásios primários, na calcita ou substituindo o Eu^{2+} , em minerais precoces como alanita. A anomalia negativa de Na pode se relacionar a etapa de alteração hidrotermal potássica, do tipo microclinização, em que o Na é substituído por K. A anomalia negativa de Cr, dada a baixa mobilidade deste elemento em processos hidrotermais, pode ser atribuída ao tipo de magma original, pobre em Cr em relação ao MORB normal. O Y é abundante em rochas félsicas e um elemento pouco móvel e suas anomalias negativas nas rochas meta-máficas do Depósito Cristalino podem ser atribuídas a seu baixo conteúdo no magma original em função destas características. As acentuadas anomalias K mostram intensa potassificação que sugerem que deve ter tido uma severa contribuição de uma fonte alcalina, que pode se relacionar a intrusão de um granito anorogênico, como ocorre na área do Depósito de Cu-Au do Salobo (Lindenmayer, 1990). As fortes anomalias de Ba nas rochas máficas normalizadas ao MORB normal devem, também, estar relacionada a contribuição de uma fonte alcalina, já que este elemento, comumente, associa-se com o K-feldspato. As anomalias positivas de Co podem ser relacionadas ou a sua concentração primária em rochas máficas, ou devidas as soluções hidrotermais sulfetadas que formaram o minério cuprífero e adicionaram Co ao sistema.

As rochas félsicas mostram fortes anomalias negativas em Na, em relação aos granitos anorogênicos, possivelmente devido a sua mobilidade, pois este elemento é muito móvel em condições hidrotermais e foi substituído pelo K no estágio das alterações potássicas. As anomalias negativas de Mn podem ser devidas a compatibilidade deste elemento com magmas basálticos, a sua menor abundância em rochas félsicas e a sua elevada mobilidade no hidrotermalismo. Considerando-se as fortes anomalias positivas de Fe e Mg e várias etapas de alterações minerais pode-se atribuir as mesmas aos fluidos hidrotermais sulfetados e carbonatados que mobilizaram estes elementos das rochas máficas e os adicionaram as félsicas, como evidenciado pela comum piritização e carbonatação nestas rochas. As anomalias negativas de P e V, normalizadas ao granitos anorogênicos, podem ser atribuídas ao menor teor destes elementos nos magmas originais formadores das rochas do Depósito Cristalino dado que estes elementos tem, em geral, baixa mobilidade em condições hidrotermais, apesar de ocorrer a neo-formação de apatita nos estágios finais do hidrotermalismo. O Cu tem uma grande variação e fortíssimas anomalias positivas, que pode ser atribuída a vários fatores: teores altos nas rochas originais; amostras analisadas de diferentes sítios de descarga e reação com as rochas encaixantes, mais pobres ou mais ricas em Cu; sítios estruturais mais ou menos porosos e permeáveis; e, diferentes fluidos com diferentes conteúdos de Cu; seja a fonte deste Cu as rochas basálticas ou as graníticas ou mesmo mistura de ambas. As anomalias positivas de Y são compatíveis com magmas graníticos, pois este elemento concentra-se em magmas mais diferenciados e apresenta-se pouco móvel em condições hidrotermais. As anomalias negativas de Zr e Th podem ser devidas a natureza do magma original relativamente pobre nestes elementos, quando comparado aos magmas formadores de granitos anorogênicos do tipo “A” (como o tipo utilizado para normalização), ou a ausência de processos ígneos de diferenciação nas metavulcânicas félsicas.

As perdas e ganhos relativos dos vários elementos acima discutidos mostram as variações extremas ocorridas nas rochas metavulcânicas máficas e félsicas, nos processos hidrotermais, devidas a fluidos circulantes graníticos, ricos em elementos litófilos, como proposto por Lindenmayer *et al.* (1995), no Depósito Salobo. Na análise do ambiente tectônico do Depósito Cristalino considerou-se a mobilidade de Na, K, Ca, Mn, Fe, Sr, as diversas etapas de hidrotermalismo que ocorrem neste depósito e as conseqüências destes fatos para a correta caracterização do ambiente pois estes elementos não devem ser usados como elementos discriminantes. Elementos como Ti, Zr, Al, Y e V (Floyd & Winchester 1978; Finlow-Bates & Stumpfl, 1981; MacLean, 1990), pouco móveis em condições de intemperismo, metamorfismo e hidrotermalismo, foram usados para interpretação do ambiente tectônico do Depósito Cristalino (Figs. 3 e 4). As metavulcânicas máficas e brechas hidrotermais menos alteradas posicionam-se preferencialmente no campo ou próximas ao campo dos MORB's, tendendo ao

campo intraplaca (Fig. 4). Lindenmayer *et al.* (1995) e Tallarico *et al.* (2005) propõem para rochas similares as do Depósito Cristalino uma afiliação toleítica intracontinental e que a Bacia Carajás formou-se em *rift* continental, com magmatismo associado máfico-félsico, toleítico, neoarqueano. Estes dados do Depósito Cristalino corroboram as interpretações acima e contrastam com interpretações prévias (CVRD, 2003), de filiação a partir de magmas shoshoníticos e assemelham-se aos dados dos depósitos Salobo e Igarapé Bahia, que tem granitos anorogênicos intrusivos e ambiente intraplaca do tipo “rift” como formadores do minério. Estes depósitos de Cu(Au), incluindo o Depósito Cristalino sugerem manto arqueano na Província Carajás rico em Cu(Au) e/ou processos de mineralização focalizados e associados a granitóides arqueanos do tipo A e provavelmente uma fonte máfica primordial (basaltos toleíticos?) para Cu e Au.

Agradecemos ao Projeto Cristalino/CVRD- Companhia Vale do Rio Doce, em particular aos geólogos Gilberto Mansur e Fabrício Ely, pela completa infra-estrutura, transporte, acesso a informações internas, material do projeto e amostragem em furos de sondagem.

Referências Bibliográficas

- Araújo, O.J.B.; Maia, R.G.N.; Jorge João, X.S. & Costa, J.B.S. 1988. A megaestruturação arqueana da folha Serra dos Carajás. In: Cong. Latino-Amer. Geol., V, Anais..., Belém (PA), SBG, v.7:324-338.
- CVRD 2003. Projeto Cristalino - Relatório de Consultoria Técnica.
- Finlow-Bates, T. & Stumpfl, E.F. 1981. The behavior of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. Mineral. Depos. 16:319-328.
- Floyd, P.A. & Winchester, J.A., 1978. Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements. Chem. Geol. 21:291-306.
- Huhn, S.R.B.; Souza, C.I.J.; Albuquerque, M.C.; Leal, E.D. & Brustolin, V. 1999a. Descoberta do depósito Cu(Au) Cristalino: geologia e mineralização associada – Região da Serra do Rabo-Carajás, PA. In: Simp. Geol. Amazônia, 6, Manaus, Boletim..., SBG/Núcleo Norte, p. 140-143.
- Lindenmayer, Z.G. 1990. Salobo Sequence, Carajás, Brazil: Geology, Geochemistry and Metamorphism. (PhD Thesis), Department of Geology, University of Western Ontario, Canada, 406p.
- Lindenmayer, Z.G.; Laux, J.H. & Viero, A.C. 1995. O papel da alteração hidrotermal nas rochas da Bacia Carajás. Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi, 7:125-145.
- Machado, N.; Lindenmayer, Z.G. & Lindenmayer, D.H.. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon Shield, Brazil. Precambrian Research, 49:329-354.
- MacLean, W.H. 1990. Mass change calculations in altered rocks series. Mineral. Depos., 25:44-45.
- Pearce, J.A. & Cann, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. Earth & Planetary Science Letters 19:290-300.
- Pearce, J.A.. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorpe, R.S. (ed.), ANDESITES. Wiley & Chichester, pp. 525-548.
- Soares, A.D.V.; Macambira, M.J.B.; Vieira, E.A.P.; Massoti, F.S.; Souza, C.I.J.; Padilha, J.L. & Magni, M.C.V. 2001. Depósito Cu(Au) Cristalino, Serra dos Carajás, PA: idade da mineralização com base em análises Pb-Pb em sulfetos (dados preliminares). In: Simp.Geol.Amaz., 7, Belém (PA), Resumos Expandidos..., CD-ROM.
- Sun, S.S.; Nesbitt, R. & Sharaskin, A. 1979. Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts. Earth & Planetary Letters. 44:119-138.
- Tallarico, F.H.B.; Groves, D.I.; Figueiredo, B.R.; Grainger, C.J. & Beaudry, C. 2005. Neoarchean and paleoproterozoic metallogeny of the Carajas copper-gold belt. In: Brazilian Symposium on Metallogeny, I, Extend Abstracts..., CD-Rom, Gramado (RS, Brazil), SBG/Núcleo RS-SC.
- Tassinari, C.C.G.; Mellito, K.M. & Babinski, M. -2003- Age and origin of the Cu (Au-Mo-Ag) Salobo 3A ore deposit, Carajás Mineral Province, Amazonian Craton, northern Brazil. Episodes, 26(1):2-9.
- Whalen J.B.; Currie, K.L.; Chappell, B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. Contr. Mineral. Petrol., 95:407-419.

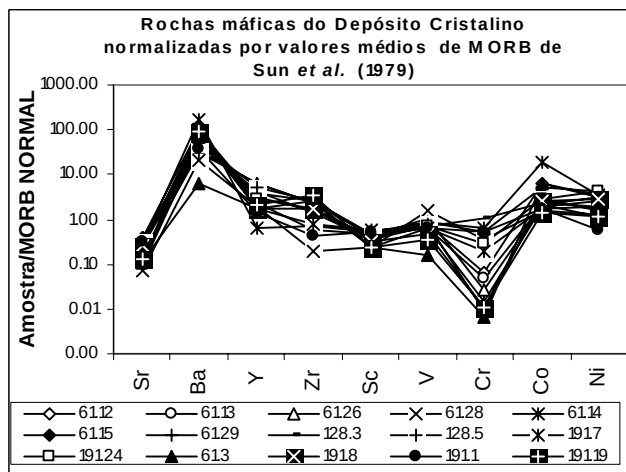
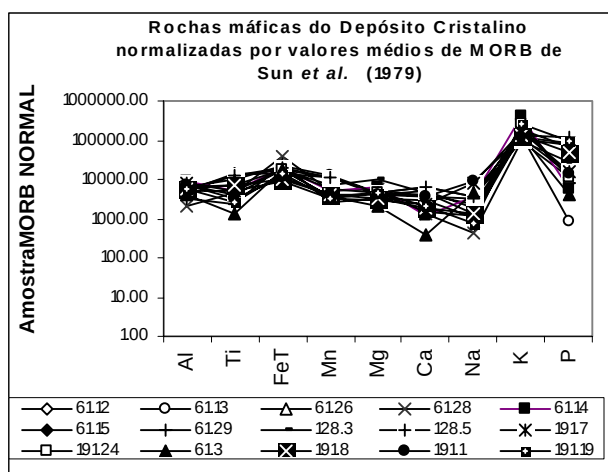


Figura 1(a) e (b) – Diagramas geoquímicos de balanço de massa para as rochas metavulcânicas máficas, normalizadas pela composição da média de basaltos do tipo MORB normal, (Sun *et al.*, 1979).

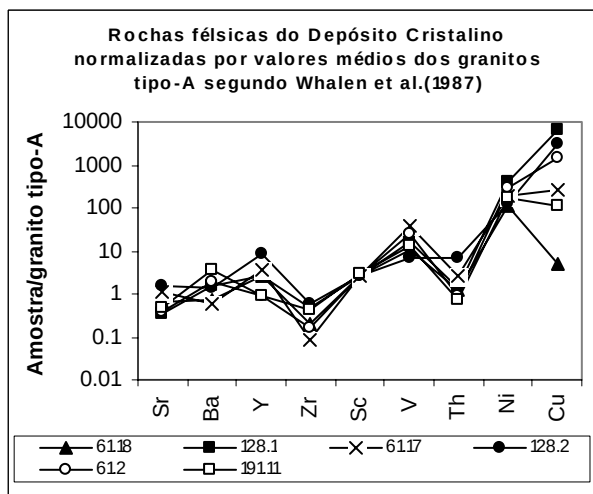
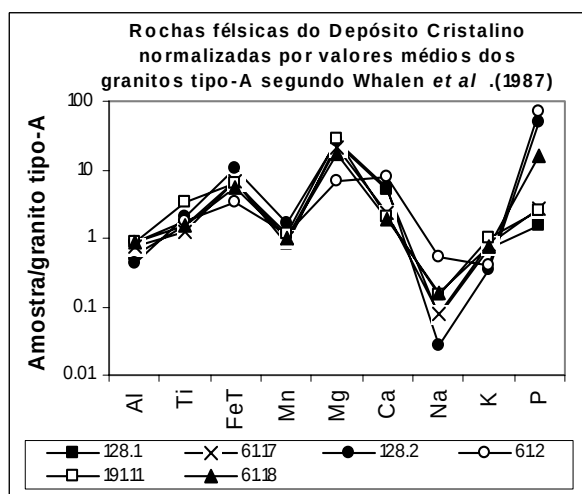


Figura 2 (a e b)- Diagramas geoquímicos de balanço de massa para as rochas metavulcânicas félsicas do Depósito Cristalino, normalizadas pela composição da média de granitos do tipo-A (Whalen *et al.*, 1987).

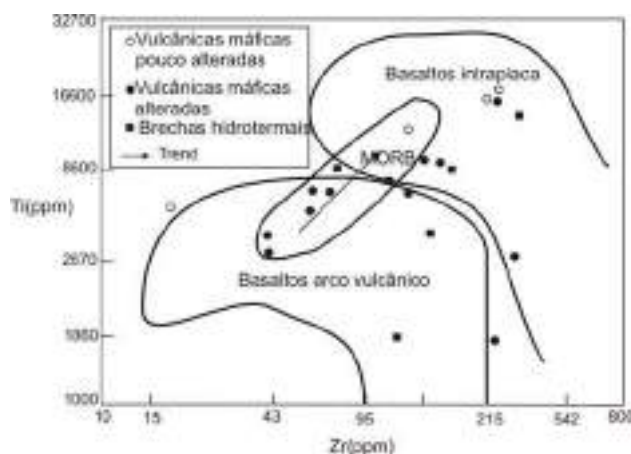


Figura 3- Diagrama discriminante para basaltos com dados das rochas metavulcânicas máficas do Depósito Cristalino (Pearce, 1982).



Figura 4- Diagrama discriminante para basaltos com dados das rochas metavulcânicas do Depósito Cristalino (Pearce & Cann, 1973).

Identificação da composição lipídica de uma amostra de turfa por extração direta com solvente e por pirólise offline SPME-GC-MS

SILVA C. A.¹, ROSALES R., BORTOLUZZI J. H., FERNANDES A. N., CARASEK E., MADUREIRA, L. A. S. SOLDI V.

(1) Lab. de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica – Depto. de Química – UFSC, Florianópolis, CEP 88040900
cesarale@qmc.ufsc.br

ABSTRACT

A comparative identification study of lipid biomarkers in a peat sample from Arroio do Silva peatland, southern Santa Catarina State, has been investigated using direct solvent extraction and pyrolysis offline SPME-GC-MS. After being submitted to a silica/alumina column fractionation, the total extract was divided into four fractions. The major classes of biomarkers obtained include *n*-alkanes (odd/even predominance), long chain fatty acids and *n*-alkanols (even/odd predominance), and sterols (mainly C₂₈ and C₂₉ sterols), indicating the importance of higher plants as an organic matter source during the peat formation. Less abundant components like hopanes originated from bacteria were also found. The pyrolysis products obtained after the thermal fragmentation of the organic complex macromolecules into a range of smaller molecules include phenolic and carboxylic groups, linear saturated and unsaturated hydrocarbons, and polycyclic aromatic hydrocarbons. Analytical pyrolysis offline SPME-GC-MS technique showed to be particularly useful for characterization of complex, non-volatile geopolymers, complementing the solvent extractable procedure.

KEY WORDS: peat, biomarkers, pyrolysis

INTRODUÇÃO

Matéria Orgânica (MO) natural é definida como uma complexa mistura que é encontrada na água, solo e sedimentos (Ritchie e Perdue, 2003). É reconhecida por seu papel fundamental no meio ambiente através de sua grande importância nos processos geoquímicos, tais como solubilização, especiação e toxicidade de metais e poluentes em sistemas naturais. As turfeiras são formadas em paleo-ecossistemas peculiares onde a lenta biodegradação de resíduos de plantas depende de uma série de fatores pedoclimáticos e hidromórficos levando a uma acumulação progressiva da MO estabilizada em diferentes estágios evolucionários. Ao final da diagênese o material orgânico biogênico nos sedimentos encontra-se degradado e reciclado pelos microorganismos ou convertido em material polimérico insolúvel. Neste estágio de maturação, os indicadores moleculares de fontes biológicas mais importantes são os biomarcadores, os quais estão em sua maior parte na forma de hidrocarbonetos. Dessa forma, o estudo dos biomarcadores tem sido considerado útil para a elucidação das rotas diagenéticas durante o processo de carbonificação e para se obter informações sobre as fontes de material orgânico e de ambientes de deposição (Gonzalez et al., 2003).

Os biomarcadores podem ser preservados em um estado quase inalterado podendo ser utilizados para estimar quais plantas participaram do desenvolvimento de uma turfeira e como as plantas respondem a diferentes condições de crescimento após várias alterações climáticas (Farrimond e Flanagan, 1995; Ficken et al., 1998; Nott et al., 2000).

Lipídios diretamente extraíveis com solventes (betume) são quase sempre os menores componentes da matéria orgânica de sedimentos. Entretanto, eles fornecem informações significantes a respeito das fontes e dos processos diagenéticos que ocorrem no mesmo (Guinard et al., 2005).

O conhecimento da estrutura química da MO de sedimentos e outros biopolímeros no ambiente é limitado, mas necessário para a compreensão da sua formação, diagênese e retenção de contaminantes. Devido à natureza complexa e heterogênea, a MO continua sendo “molecularmente indefinida”. A pirólise analítica é um dos poucos métodos degradativos para análise de MO que tem mostrado um grau de sucesso nessa caracterização. Pirólise combinada com modernos instrumentos analíticos, como cromatografia gasosa (GC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), é uma poderosa ferramenta para caracterizar biopolímeros (Parsi et al., 2006). Outra importante técnica é a micro-extração por fase sólida (SPME), que tem como vantagem uma rápida pré-concentração dos compostos orgânicos, sem uso de solventes orgânicos e a possibilidade de automação e combinação com a técnica de pirólise. A união dessas técnicas analíticas neste trabalho tem o objetivo de elucidar e/ou complementar dados sobre a caracterização lipídica de biopolímeros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem A amostra de turfa estudada foi coletada na Turfeira Arroio do Silva localizada no município de Balneário Arroio do Silva no sul do Estado de Santa Catarina (Fig. 1). Foi classificada de acordo com seu grau de decomposição (H7), conforme modelo proposto por Von Post (1924), e designada como turfa decomposta (TD). A amostra foi coletada com uma pá de alumínio, por raspagem de cerca de 10 cm abaixo da superfície.



Figura 1: Mapa de localização e vista aérea da turfeira do Arroio do Silva, SC.

Extração e fracionamento do betume O betume foi extraído a partir de 5 g de amostra previamente peneirada (malha 250 mesh; 25 μ m) com diclorometano/metanol (2:1) utilizando-se ultrassom (3 x 30 min). A amostra foi eluída em coluna de vidro de 30 cm x 1,3 cm. As frações lipídicas foram obtidas por cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina (10 g de sílica ativada a 150 °C / 12 h e 1 g de alumina calcinada a 450 °C / 4 h e desativada a 2% com água deionizada), obtendo-se quatro frações (Fig. 2). As frações F3 e F4 foram, respectivamente, silanizadas (BSTFA) e silanizadas/derivatizadas (cloreto de acetila/metanol).

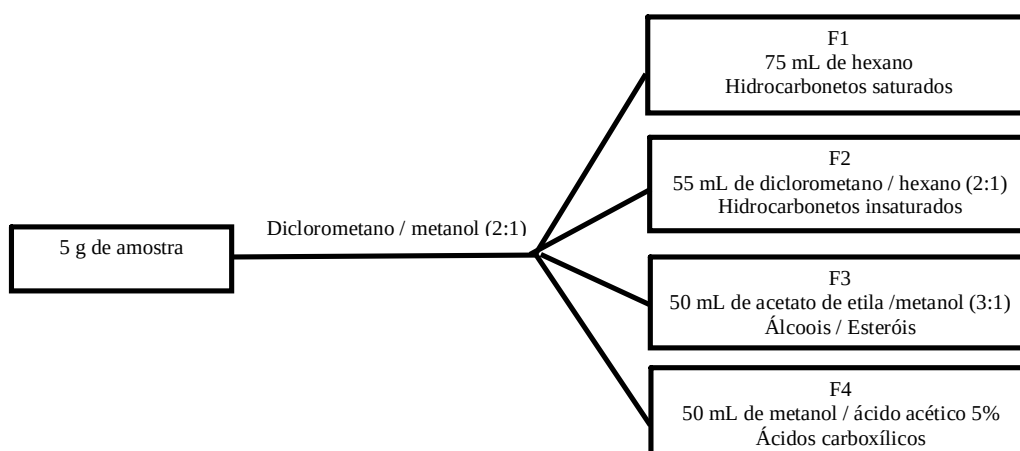


Figura 2: Fluxograma de extração com as diferentes frações lipídicas obtidas a partir da amostra de turfa.

As frações foram analisadas com o cromatógrafo gasoso marca Finnigan, modelo Trace GC Ultra, com detector FID, injetor split/splitless, utilizando-se a coluna OV-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m de recobrimento) e N₂ como gás de arraste. Temperaturas: detector 300 °C e injetor 280 °C. A temperatura inicial de injeção foi de 50 °C, a taxa de aquecimento do forno foi de 10 °C min⁻¹ até atingir a temperatura de 300 °C com isoterma de 20 min. As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram realizadas com o equipamento marca Finnigan, modelo TraceGC Ultra/PolarisQ (íon trap) – AI 3000 com coluna DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m de recobrimento) e He como gás de arraste. O programa de temperatura utilizado foi idêntico ao citado anteriormente. O íon trap foi operado sob a temperatura de 250 °C; energia de ionização 70 eV e uma varredura de 50-650 u. Os espectros de massas obtidos foram comparados com os de padrões, espectros da biblioteca NIST e da literatura.

Pirólise offline SPME-GC-MS Foi realizada análise termogravimétrica (TGA) do resíduo insolúvel de turfa decomposta a qual demonstrou um estágio de perda de massa correspondente a uma degradação máxima sob a temperatura de 350 °C. A pirólise de 500 mg de amostra acondicionada em um barco de cerâmica foi realizada em um forno tubular (LINDBERG/BLUE) equipado com tubo de quartzo para a reação, conectado sob fluxo a uma cela contendo o dispositivo de SPME, como mostrado na figura 3. O gás carreador foi o nitrogênio (50 mL min⁻¹) e o forno foi programado com uma temperatura inicial de 70° (30 minutos) para eliminação de água, acréscimos de 10 °C min⁻¹ até 350 °C e isoterma de 30 minutos. Uma fibra comercial de polidimetilsiloxano (PDMS 100 μ m) foi exposta na saída do forno dentro da cela de politetrafluoroetileno (PTFE) durante todo o processo de pirólise. Após o período de extração a fibra foi introduzida no injetor do GC-MS sendo os produtos dessorvidos por 15 minutos. Os parâmetros de análise cromatográfica para o resíduo foram os mesmos usados na análise dos compostos extraíveis.

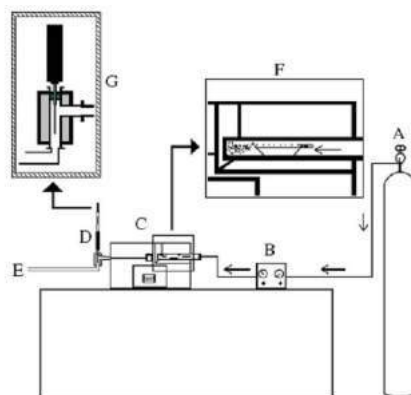


Figura 3: Esquema do sistema forno tubular/SPME: (A) gás carreador (nitrogênio); (B) controlador de fluxo do gás; (C) forno tubular; (D) fibra de SPME; (E) saída do gás; (F) ampliação da zona de aquecimento e (G) ampliação do fluxo através da cela contendo a fibra de SPME (Bortoluzzi et al., 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Lipídios diretamente extraíveis As principais classes de compostos encontradas foram hidrocarbonetos, ácidos graxos, álcoois e esteróis. Os hidrocarbonetos lineares foram monitorados pelo fragmento m/z 57, sendo identificados de $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{31}$ com predominância dos ímpares sobre os pares, indicando uma grande influência do aporte de MO terrestre, pois estes compostos são provenientes das ceras epicuticulares de plantas superiores (Eglinton & Hamilton, 1967). Também foram identificados alguns hopanos e hopenos, monitorados pelo fragmento m/z 191, variando de C_{27} a C_{31} . Compostos hopanóicos, derivados do hopanotetrol, são exclusivamente de origem bacteriana (Ourisson e Rohmer, 1992). Os compostos hopanóicos com a configuração β, β , nos carbonos C_{17} e C_{21} , isomerizam durante a maturação da MO para formas termodinamicamente mais estáveis $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ ou $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$. Alguns diterpenóides derivados do abietano e do caurano também foram identificados, como por exemplo, 15-caureno, 16-caureno, 16-caurano e o 1-metil-10,18-bisnorabieta-8,11,13-trieno. Derivados do caurano e abietano têm sido encontrados em resinas fósseis, carvão, óleos crus, sedimentos recentes e antigos, sendo originalmente provenientes de resinas e tecidos de várias plantas superiores. Dessa forma, eles podem ser usados como indicadores de aporte de MO terrestre em amostras de turfa (Duan et al., 2001). Segundo Izart et al. (2006), os compostos derivados do caurano são característicos de vegetações do tipo pré-gimnospermas, pteridófitas e briófitas que, portanto, contribuíram para a formação da turfa.

Os álcoois alifáticos lineares foram monitorados pelo fragmento m/z 75 e o perfil obtido variou entre C_{14} e C_{28} com predominância de homólogos pares sobre os ímpares, particularmente C_{24} , C_{26} e C_{28} . Este perfil característico é devido à presença destes álcoois em ceras de plantas (Madureira, 1989). Entretanto, parte dos álcoois pode ser originário da redução dos ácidos graxos das plantas, como um resultado das condições anóxicas encontradas em turfeiras (Guignard et al, 2005).

A distribuição de ácidos graxos, identificados como metil ésteres, variou de C_{16} - C_{28} (máximo C_{24} e C_{26}), apresentando predominância de pares sobre ímpares. Essa distribuição é característica de plantas superiores. Dentre os esteróis identificados estão o colesterol, colestanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, β -sitosterol e β -sitostanol, sendo estes dois últimos os componentes majoritários na amostra. Os produtores primários predominantes de esteróis C_{29} (estigmasterol, β -sitosterol e β -sitostanol) são organismos fotossintéticos incluindo plantas terrestres (Volkman, 1986). Os esteróis $C_{27}\Delta^5$ e $C_{27}\Delta^0$ (colesterol e colestanol) são os mais abundantes dentre os C_{27} , sendo o primeiro encontrado em diversos organismos aquáticos, enquanto o colestanol é proveniente principalmente da redução microbiana do colesterol. Esteróis $C_{28}\Delta^5$, $C_{28}\Delta^0$ (campesterol e campestanol) não possuem fonte específica, pois são relativamente abundantes tanto em algas quanto em plantas superiores (Muri et al. 2004).

Caracterização da pirólise Os produtos voláteis gerados sob pirólise consistem principalmente de (i) compostos fenólicos e metóxifenóis, (ii) alcanos e alcenos, e (iii) uma complexa mistura de alquilbenzenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), indenos, pirróis, piridinas e nitrilas aromáticas. Compostos fenólicos, incluindo metóxi substituídos (guaiacol e homólogos) e metóxi benzenocarboxílicos são provenientes da lignina via clivagem de ligações alquil-aril éter $\beta\text{-O-4}$ (Kuder, 1998). Portanto, eles podem originar-se de plantas superiores, tanto de gimnospermas como angiospermas. A presença de compostos derivados do ácido cinâmico (benzenopropenóicos) revela a importante contribuição de gramíneas (Clifford et al., 1995). Por outro lado, alcanos/alcenos são relatados como indicativos da presença de biopolímeros alifáticos resistentes, como cutina e suberina. Uma provável origem desses compostos é a redução pirolítica de ácidos graxos ou álcoois (Tegelaar et al. 2005). Os HPA que foram identificados como pireno, criseno, fenantreno e alquil naftalenos podem ter sido formados durante a pirólise através de reações secundárias. Os compostos nitrogenados como pirróis, indóis, piridinas e nitrilas aromáticas são derivados de materiais ricos em proteínas e encapsulados em estruturas macromoleculares (Garcette-Lepecq et al., 2000).

CONCLUSÃO

Diferenças substanciais foram observadas entre o betume diretamente extraível por ultrassom e compostos lipídicos obtidos do resíduo por pirólise *offline* SPME-GC-MS. As principais classes de biomarcadores lipídicos diretamente extraíveis por solvente mostrou ser essencialmente de origem de plantas (alcanos ímpares dominantes, longas cadeias de números pares de ácidos graxos e esteróis) com alguns compostos adicionais minoritários de origem bacteriana (hopanóides). As vegetações dominantes no processo de formação desta turfeira parecem ser do tipo briófitas, pteridófitas e gimnospermas. A fração lipídica do resíduo não extraível revelou pela degradação térmica ser proveniente de material biopolimérico derivado de lignina e celulose. A combinação da técnica analítica de SPME GC-MS com a pirólise *offline* demonstrou fornecer ótimos resultados complementares à origem lipídica da amostra de turfa, quando comparado a métodos pirolíticos usuais como a pirólise ponto Curie e pirólise GC/MS. O presente trabalho enfatiza o poder analítico obtido pela técnica utilizada na elucidação da natureza heterogênea de matrizes complexas. As limitações analíticas na caracterização estrutural de amostras ambientais complexas podem ser minimizadas através do uso da técnica de pirólise *offline* SPME-GC-MS em virtude da diversidade de fibras comerciais disponíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bortoluzzi, J. H., Carasek E., Pinheiro E. A., Soldi V. 2005. Solid-phase microextraction to concentrate volatiles products from thermal degradation of polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, **89**:33-37.
- Clifford D. J., Carson D. M., Mckinney D. E., Bortiatynski J. M., Hatcher P. G. 1995. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Org. Geochem.*, **23**:169-175.
- Duan Y. & Mab L. 2001. Lipid geochemistry in a sediment core from Ruogergai Marsh deposit (Eastern Qinghai-Tibet plateau, China). *Org. Geochem.*, **32**:1429-1442.
- Eglinton G., Del Castillo B., Brooks C. J. W., Cambie R. C., Hamilton R. J., Pellitt P. 1967. The taxonomic distribution of some hydrocarbons in gymnosperms. *Phytochemistry*, **6**:391-398.
- Farrimond P., Flannagan R.L., 1995. Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, UK): Comparison with the pollen record. *The Holocene*, **6**:69-74.
- Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G., 1998. Lipid biomarker, $\delta^{13}C$, and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Org. Geochem.*, **28**:217-237.
- Garcette-Lepecq A., Derenne S., Largeau C., Bouloubassi I., Salot A. 2001. Thermally assisted hydrolysis and methylation of kerogen-like organic matter in a recent sediment off the Danube delta (northwestern Black Sea). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **61**:147-164.
- Gonzalez-Vila F. J., Dorado J., Zancada M. C., Almendros G., Fando C. L. 2003. Pyrolytic descriptors responsive to changes in humic acid characteristics after long-term sustainable management of dryland farming systems in Central Spain. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **68/69**: 299-314.
- Guignard, C., Lemée L., Amblès A. 2005. Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis. *Org. Geochem.*, **36**: 287-297.
- Huang W. Y., Meinschein W. G. 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 323-330.
- Izart A., Sachsenhofer R.F., Privalov V.A., Elie M., Panova E.A., Antsiferov V.A., Alsaab D., Rainer T., Sotirov A., Zdravkov A., Zhykalyak M.V. 2006. Stratigraphic distribution of macerals and biomarkers in the Donets Basin: Implications for paleoecology, paleoclimatology and eustasy. *Int. J. Coal Geol.*, **66**: 69- 107.
- Kuder T. & Kruge M. A. 1998. Preservation of biomolecules in sub-fossil plants from raised peat bogs - a potential paleoenvironmental proxy. *Org. Geochem.*, **29**:1335-1368.
- Madureira, L. A. S. 1989. A geoquímica orgânica do linhito de Yallourn e do sedimento de Silva Jardim. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 337 p.
- Muri G., Wakeham S. G., Pease T. K., Faganeli J. 2004. Evaluation of lipid biomarkers of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Org. Geochem.*, **35**: 1083-1093.
- Nott C.J., Xie S., Avsejs L.A., Maddy D., Chambers F.M., Evershed R.P., 2000. n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variations. *Org. Geochem.*, **31**: 231-235.
- Ourisson G., Rohmer M. 1992. Hopanoids. 2. Biohopanoids: a novel class of bacterial lipids. *Acc. Chem. Res.*, **25**: 403-408.
- Parsi Z., Hartog N., Górecki T., Poerschmann J. 2006. Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter-A comparison of different approaches. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **79**: 9-15.
- Ritchie J.D., Perdue E. M. 2003. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 85-96.
- Tegelaar E. W., de Leeuw J. W., Saiz-Jimenez C. 1989. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Sci. Total Environ.*, **81/82**:1-17.
- Volkman J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, **9**: 83-99.

PROPOSTA PARA ESTUDO DA VARIABILIDADE DA RESSURGÊNCIA NA REGIÃO DE CABO FRIO (RJ) DURANTE OS ÚLTIMOS 1000 ANOS AP, COM BASE NA ASSOCIAÇÃO DE FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS

D. V. O. Lessa¹; A. L. S. Albuquerque¹; A. C. C. Silva-Oliveira¹; B.J. Turcq^{1,2}; D.D.Souto¹

¹Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental – UFF/RJ

²Institut de Recherche pour le Developpement – IRD/França

Palavras Chaves: foraminifera; ressurgência; Cabo Frio

Resumo

A ressurgência de Cabo Frio ocorre em virtude do afloramento da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) devido a um aumento da frequência de ventos E-NE na primavera e no verão. O Presente estudo tem como objetivos avaliar a variabilidade da ressurgência em Cabo Frio (RJ), Brasil nos últimos 1000 anos AP através da razão entre as espécies de foraminíferos planctônicos *Globigerina bulloides* e *Globigerinoides ruber*, bem como calibrar a razão entre foraminíferos planctônicos e bentônicos como forma de fornecer subsídios para outros estudos de paleoceanografia nesta região. Amostras de sedimento foram coletadas com box-corer em dois locais e com van-veen 15 quinze diferentes pontos da plataforma continental de Cabo Frio. As amostras de sedimento superficial coletadas com van-veen respeitaram um gradiente de profundidade entre 50 e 150 metros. Estas amostras foram fracionadas e estão sendo separadas em três frações: 63-125µm; 125-500µm; e >500µm. A reconstrução das variações térmicas será feita confrontando os dados obtidos com bancos de dados globais, enquanto a razão P:B serão correlacionadas com as profundidades para validar/calibrar possíveis marcadores eficientes para identificar variações no nível do mar na região entre o Pleistoceno e o Holoceno.

Abstract

The upwelling in Cabo Frio happens because the rise of South Atlantic Central Water (SACW) due the raise of E-NE winds frequency at spring and summer. The present study has as purposes checking the upwelling variability in Cabo Frio (RJ), Brazil during the last 1000 years BP through the ratio between *Globigerina bulloides* and *Globigerinoides ruber*, and calibrating the benthonic and planktonic foraminifera ratio like a tool to provide subsidies for others paleoceanography studies in this region involving the last 13000 years BP. The sediment samples were collected with two box-corers at two places at the Cabo Frio continental shelf, superficial sediment samples were collected by a van-veen at 15 depths (between 50 and 150 meters). These samples were fractioned and they are being subdivided in three fractions: 63-125µm; 125-500µm; e >500µm. The reconstruction of temperature variability will be made by confronting the obtained data with global data bank while the P:B ratio will be correlated with the depths to allow/calibrate efficient proxies of sea-level changes.

Key words: foraminifera; upwelling; Cabo Frio

Introdução

O litoral fluminense que abrange os municípios de Cabo Frio e Arraial do Cabo é sazonalmente influenciado por um fenômeno de ressurgência costeira. Este processo ocorre devido à topografia e o regime de ventos regionais, os quais podem fazer com que massas de água mais frias, profundas e ricas em nutrientes alcancem a superfície. Nesta região, três massas de água constituem o sistema hidrológico (fig. 1): a Água Tropical (AT) vinda da Corrente do Brasil que é quente e tem alta salinidade; Água Costeira (AC) que também apresenta alta temperatura, no entanto baixa salinidade devido as suas características de mistura com o aporte continental; e por fim a Água Central do Atlântico Sul (ACAS) oriunda de uma profundidade de 200 – 600 m (Braço da Corrente das Falklands que passa abaixo da Corrente do Brasil), com baixa temperatura (cerca de 11 – 18°C), alta salinidade e rica em nutrientes (Ferraz 2003).

A brusca mudança na linha costa nesta região, de norte – sul para leste – oeste, aliado ao regime de ventos predominantes do quadrante NE, promovem um afastamento das águas da Corrente do Brasil (CB) da costa. Na primavera e no verão, o Anticiclone Marítimo Tropical produz um fortalecimento dos ventos de E-NE na região, o que faz com que as águas superficiais se afastem da costa dando lugar ao afloramento da ACAS; já no outono e inverno, o aumento na frequência de frentes frias que produz uma rotação nos ventos, o que aumenta a ocorrência de ventos do setor S-SW. Como consequência há um empilhamento das águas da CB próximas da costa, em especial Água Tropical (AT) (Carbonel 2003, Ferraz op. cit.; Lessa 2004).

Esta variação sazonal favorece ao crescimento de diferentes populações de organismos, dentre eles estão os foraminíferos, que são protozoários com testa de carbonato que se preservam muito bem no sedimento. Sendo a abundancia relativa das diferentes espécies, bem como a composição química e isotópica de suas carapaças condicionada por condições ambientais, como a temperatura das águas, pode-se avaliar as alterações na temperatura e, por conseguinte, da ressurgência com base nestes organismos, em especial através das seguintes abordagens:

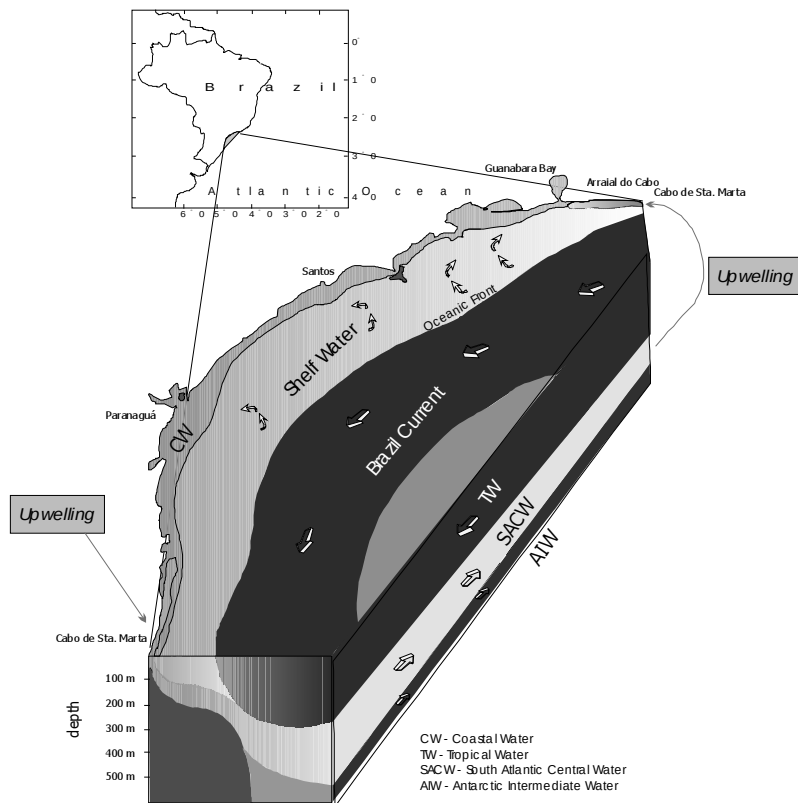


Figura 1: Detalhe das massas de água que compõem o litoral sul do Brasil e o detalhe da ressurgência no litoral de Santa Catarina e Cabo Frio. CW = Água Costeira; SACW = Água Central do Atlântico Sul; AIW = Água Intermediária Antártica. (Fonte: Lessa 2004).

- Razão entre as associações de espécies abundantes de águas quentes e oligotróficas (típicas da CB) e associações de espécies típicas de águas frias e ricas em nutrientes (ACAS);
- Medição da composição de ^{18}O do carbonato das testas precipitadas em equilíbrio com a água do mar, e que tem a temperatura como fator primordial no fracionamento isotópico. (Niebler *et al*, 1999).

Além disto, sabe-se que o nível do mar variou até cerca de 60-80 metros na região entre o final do Pleistoceno e o Holoceno, o que provavelmente provocou uma alteração na composição das espécies, bem como na razão planctônicos:bentônicos (P/B).

Objetivos

O presente projeto tem os seguintes objetivos:

Objetivo (1) → Avaliar a variabilidade da ressurgência em Cabo Frio ao longo dos últimos 1000 anos, com base na quantificação da razão as espécies *Globigerina bulloides* (espécie comum em águas frias) e *Globigerinoides ruber* (comum em águas quentes);

Objetivo (2) → Calibrar o uso da razão P:B e das associações de foraminíferos planctônicos, como forma de fornecer subsídios para outros estudos de paleoceanografia que estão em andamento na região e cobrem os últimos 13000 anos.

Metodologia

Os sedimentos de Cabo frio foram coletados com “Box-corer” em dois pontos da plataforma continental (BCCF06-03 e BCCF03-05). Além disto, foram retiradas 15 amostras de sedimento superficial, com auxílio de um “van veen” ao longo de um gradiente batimétrico entre 50 a 150 metros.

As amostras do “box-corer” BCCF06-03 foram fracionadas em 22 sub-amostras obtidas a cada 1 cm, enquanto que o “box-corer” BCCF06-05 foi fracionado a cada 0,5 cm. As bases dos box-corers foram enviadas para datação radiocarbônica, no *Laboratoire de Sanclair-França*.

Cada amostra, tanto dos box-corers quanto do van veen estão sendo lavadas e separadas em três frações: maior que 500 μm , entre 125 e 500 μm (onde se encontrarão os foraminíferos), e entre 63 e 125 μm . Após a lavagem, a fração