125 µm – 500 µm estão sendo quarteada até haver um número aproximado de 200 testas de foraminíferos, as quais serão triadas para identificação e quantificação das espécies.

Os resultados obtidos com as contagens das associações de foraminífera serão confrontados com dados obtidos em bancos de dados globais no aplicativo PaleoAnalog, de forma a obter uma reconstituições das variações de temperatura da superfície do mar (TSM) ao longo do tempo estudado.

As razões P:B e as associações de foraminíferas identificadas ao longo do gradiente batimétrico serão correlacionadas com as profundidades, de forma a validar/calibrar marcadores eficientes para mudanças no nível do mar.

Resultados preliminares estão sendo analisados e demonstram uma grande riqueza de espécies de foraminíferos planctônicos tanto nos box-corers, quanto nas amostras de van-veen.

Referências Bibliográficas

- Carbonel C. A. A. H. (2003) Modelling of upwelling–downwelling cycles caused by variable wind in a very sensitive coastal system. *Continental Shelf Research*, 23, 1559–1578.
- Ferraz, K. C., 2003. *Origem e transferência de nutrientes para a ProduçãoPrimária de Ulva sp. na Ressurgência de Arraial do Cabo: Utilização de Composições Isotópicas Naturais de C e N (_13C, _14C e _15N).*Dissertação de Mestrado, Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense, 93p.
- Lessa D. V. O. (2004) *Fatores controladores da Produção primária aquática de verão na região de Itaipu, RJ*. Monografia de Graduação, Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense, 43p.
- Niebler H. S., HubbertenH. W., Gersonde R. (1999). Oxigen isotope values of planktic foraminifera: a tool for the reconstruction of surface water stratification *In*: Fischer G. & Wefer G.(eds.). *Use of Proxies in Paleoceanography*, Springer-Verlag, Berlin, 735p.

Modelos geoquímicos da geração das rochas vulcânicas ácidas da Província Magmática Paraná, na região de Piraju-Ourinhos (SP), a partir de basaltos associados

Vivian Azor de Freitas[1], Valdecir de Assis Janasi [1]
[1] Instituto de Geociências, USP, Rua do Lago, 562, São Paulo, SP, 05508-800, vivianazor@yahoo.com.br

Abstract

The northermost occurrences of acid volcanic rocks in the Paraná Magmatic Province in the Piraju-Ourinhos region are high-Ti Chapecó-type trachydacites that locally correspond to the first flows, and were covered by high-Ti Pitanga-type basalts. Geochemical modelling using major and trace-elements was performed to test for possible connections between acid and basic magmas, using new results obtained by XRF and ICPMS in these rocks. Crystal fractionation models yielded satisfactory results, reproducing the major and trace-element composition of acid magmas after 60-80% crystallization of associated basalts. Batch melting models yielded satisfactory results for incompatible trace-elements, but the very low contents of some compatible elements as Ni and V were not reproduced. Therefore, if the acid rocks were produced by melting of basalt underplates, depletion of these elements by an additional process (e.g., crystal fractionation) seems to have occurred.

Key words: geochemical modeling, acid volcanic rocks and Chapecó type.

Introdução

Rochas vulcânicas ácidas correspondem a cerca de 2,5 % do volume do magmatismo da Província Magmática Paraná (eocretácea, ~138-127 Ma), e ocorrem mais expressivamente na sua porção meridional onde estão geralmente no topo da seqüência vulcânica, sobrepostas aos basaltos. Na região de Piraju-Ourinhos (SP) ocorre uma pequena expressão do vulcanismo ácido dessa província, representado por traquidacitos do tipo Chapecó, que se distribuem em uma faixa de cerca de 60 km ao longo da calha do Rio Paranapanema e posicionam-se na base da pilha vulcânica, sob os derrames básicos e em jazimento direto sobre os arenitos pré-vulcânicos da Formação Botucatu (Janasi et al., 2007a). A relação genética entre as rochas ácidas tipo Chapecó e os basaltos de alto Ti associados foi investigada por diversos autores, e o modelo preferido é o de refusão de "underplates" basálticos, com base nas afinidades geoquímicas e isotópicas entre os dois grupos e no caráter bimodal do magmatismo (Bellieni et al., 1986; Garland et al., 1995). Novos dados geoquímicos obtidos para basaltos e traquidacitos da região de Piraju-Ourinhos (SP) (Janasi et al., 2007a,b; dados inéditos dos autores) foram usados para a elaboração de modelos de evolução magmática para as rochas dessa região.

Modelamentos Geoquímicos

Os novos dados de elementos maiores e traços de rochas vulcânicas ácidas e básicas da região estudada foram obtidos por FRX e ICP-MS em laboratórios do Instituto de Geociências-USP. Os modelos de cristalização fracionada e fusão parcial para a gênese do magmatismo ácido foram elaborados utilizando os programas PetroGraph (escrito por M. Petrelli), cuja rotina de balanço de massa para elementos maiores se baseia em Stormer & Nicholls (1978) e para elementos traço é feita através de diagramas binários elemento compatível x incompatível. Para os elementos incompatíveis isoladamente, foram também gerados modelamentos baseados nas equações de Rayleigh utilizando coeficientes de partição da literatura em planilhas elaboradas no programa Microsoft Excel.

Cristalização Fracionada

A viabilidade da cristalização fracionada como processo gerador dos magmas ácidos foi testada a partir de um balanço de massa para elementos maiores e modelamento do comportamento dos elementos traços e terras raras pela lei de fracionamento de Rayleigh.

O balanço de massa para os elementos maiores foi realizado em duas etapas. A primeira (Tab.1) consistiu em fracionar o magma basáltico mais primitivo (com maior teor de MgO) para chegar ao mais evoluído encontrado na região estudada. Na segunda etapa foi fracionado o magma basáltico mais evoluído ao magma ácido menos evoluído (Tab.1). Para as composições minerais foram utilizadas as análises químicas de olivina, piroxênios e plagioclásio de rochas de um sill de composição semelhante. Para os óxidos de Fe e Ti (magnetita e ilmenita) as análises foram extraídas de Bellieni *et al.* (1988). O resultado é apresentado na forma de tabela, com a porcentagem de cada fase mineral cristalizada, a porcentagem do líquido utilizado (F) e a soma dos resíduos quadrados ($\sum res^2$).

Tabela 1. Resultado de modelos de cristalização fracionada para elementos maiores em rochas da região de Piraju-Ourinhos.

Trajetória Basalto primitivo→ Basalto evoluído					
Fases minerais utilizadas				**$\sum res^2$**	**F**
Plagioclásio	Augita	Olivina	Magnetita		
44.57%	35.92%	9.93%	9.57%	0.2324	0.73

Trajetória Basalto evoluído → Traquidacito						
Fases minerais utilizadas					**$\sum res^2$**	**F**
Plagioclásio	Augita	Magnetita	Ilmenita	Apatita		
43.76%	40.92%	8.74%	5.02%	1.55%	0.1756	0.33

Em ambas as etapas foi possível obter um magma mais evoluído de um magma mais primitivo por cristalização fracionada. Para a geração de um basalto mais evoluído a partir de um basalto a taxa de cristalização do magma inicial foi de 27%, com a composição mineral dada na Tabela 1. No caso da geração de um traquidacito a partir de um basalto evoluído foi necessário 67% de cristalização (Tab. 1).

Para os elementos traço, os modelos obtidos para diversos pares elemento incompatível x compatível no programa PetroGraph reproduziram os teores dos elementos traço presentes em um magma traquidacítico por cristalização fracionada de um magma basáltico mais primitivo, cristalizando entre 60 e 80% do líquido (Fig. 1).

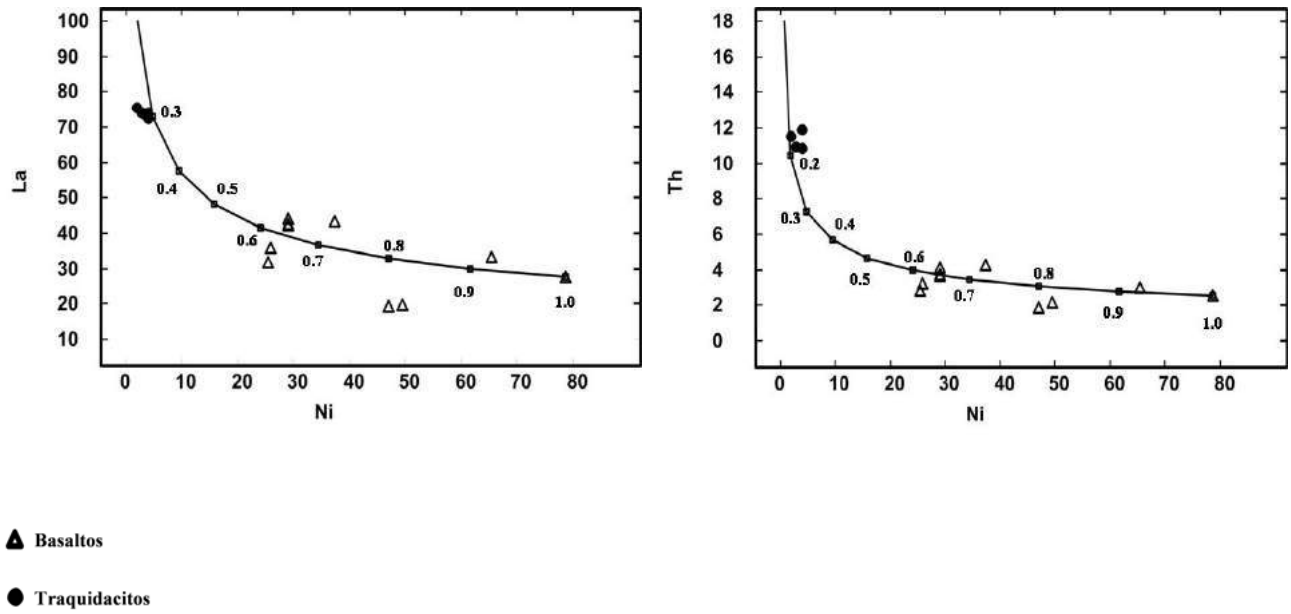


Figura 1 – Modelos de cristalização fracionada de geração dos magmas ácidos a partir de basaltos primitivos obtidos no programa PetroGraph

O modelamento por cristalização fracionada gerado para os elementos incompatíveis no programa Microsoft Excel forneceu porcentuais de cristalização próximos de 70%, aumentado para 80% para alguns elementos (Ba, Rb, Th e U), enquanto para outros (Nb, Ta) seria menor, em torno de 60%; tais diferenças poderiam ser evidência de que outros processos além da cristalização fracionada poderiam ser necessários para gerar os magmas traquidacíticos a partir dos basaltos.

Fusão Parcial

No programa PetroGraph foram gerados modelos de fusão parcial para a geração de magmas ácidos, a partir de basaltos primitivos e mais diferenciados, utilizando pares elemento compatível x incompatível (Fig. 2). Ficou evidente que para ambos os basaltos as curvas geradas pelo programa não se aproximam das composições ácidas. Um magma basáltico com esses teores de Ni e V (40 e 400 ppm, respectivamente) não consegue gerar, por fusão parcial, traquidacitos com teores de Ni e V menores que 10 e 100 ppm, respectivamente.

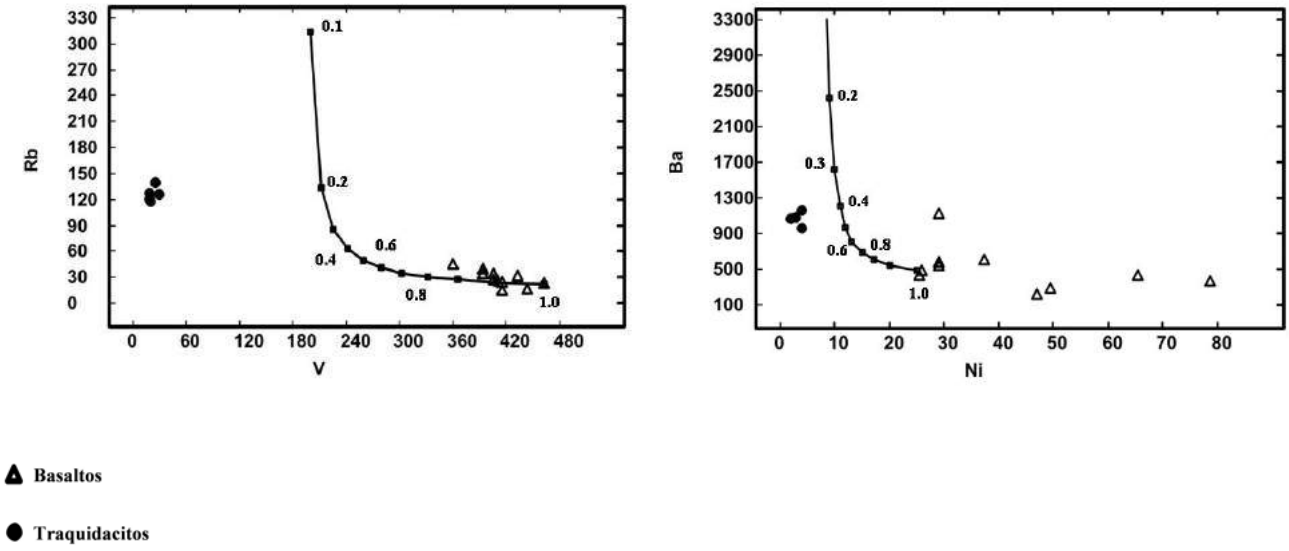


Figura 2 – Modelos de fusão parcial de geração dos magmas ácidos a partir de basaltos primitivos (RbxV) e evoluídos (BaxNi) obtidos no programa PetroGraph.

Por outro lado, nos modelos de fusão parcial gerados apenas para os elementos incompatíveis foi possível gerar magmas traquidacíticos de basaltos primitivos por fusão parcial para maioria dos elementos analisados. O porcentual de fusão necessária variou de 10% a 30%. Para os elementos Nb, Ta e Zr essa porcentagem de fusão seria maior (40%). Valores da ordem de 30% foram também obtidos por outros autores (Raposo, 1987; Garland et al., 1995) em modelamentos similares.

Conclusões

Do ponto de vista geoquímico os modelos de cristalização fracionada realizados fornecem bons resultados, sendo possível gerar um magma traquidacítico de um magma basáltico primitivo com no mínimo 60% de percentual de cristalização. No entanto, esse percentual apresenta algumas variações para os elementos terras raras leves e para os elementos traços mais incompatíveis. Esse fato pode ser conseqüência da influência de outro processo de diferenciação magmática (e.g. assimilação crustal). O principal argumento contrário a este modelo é a ausência de composições intermediárias. Possíveis explicações para isto foram aventadas por Garland et al. (1995), que consideraram a influência de um aumento súbito na proporção de magnetita no material fracionado para a geração de um hiato de SiO_2, o que, no entanto parece menos viável para os traquidacitos tipo Chapecó, que também têm importante hiato em elementos traços como o Zr em relação aos basaltos associados. Uma possibilidade alternativa para geração desse hiato dentro de um modelo de fracionamento seriam limitações físicas impostas à separação cristal-líquido a partir de composições intermediárias, de modo que magmas félsicos só seriam gerados por extração de líquidos residuais a partir de magmas básicos em estágio avançado de cristalização (cf. Eichelberger et al., 2005).

O modelamento de geração dos magmas ácidos por refusão de “underplates” basálticos utilizando elementos traço compatíveis e incompatíveis não forneceu bons resultados, pois não é possível alcançar teores tão baixos de alguns elementos compatíveis (e.g., Ni< 10 ppm; V< 100 ppm), e seria necessário diminuir esses teores por cristalização fracionada subsequente. Este modelo, bastante aceito na literatura, baseia-se principalmente no comportamento dos elementos incompatíveis, e precisa considerar esta restrição.

Referências Bibliográficas

Bellieni, G.; Comin-Chiaramonti, P.; Marques, L.S.; Melfi, A.J.; Nardy, A.J.R.; Papatrechas, C.; Piccirillo, E.M.; Roisenberg, A.; Stolfa, D. 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, **27**(4): 915-944.

Bellieni, G.; Piccirillo, E.M.; Comin-Chiaramonti, P.; Melfi, A.J.; 1988. Mineral chemistry of continental stratroid volcanics and related intrusives from Paraná Basin (Brazil). In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J., *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin*, Instituto Astronômico e Geofísico, USP, pp.: 73-92

Eichelberger, J.C.; Izbekov, P.E.; Browne, B.L. 2005. Bulk chemical trends at arc volcanoes are not liquid lines of descent. *Lithos* **87**: 135-154

Garland, F., Hawkesworth, C.J &. Mantovani, M.S.M., 1995. Description and petrogenesis of the Paraná rhyolites, Southern Brazil. *Journal of Petrology*, **36**(5):1193-1227.

Janasi, V.A.; Montanheiro, T.J.; Negri, F.A; Freitas, V.A.; Rocha, B.C., Reis, P.M., 2007. Geochemistry of the eocretacic basalt magmatism in the stratigraphy of the Serra Geral Formacion. Rev. Bras. Geoc. Artigo aceito para publicação em 04/04/2007.

Janasi, V.A.; Montanheiro, T.J.; Freitas, V.A.; Reis, P.M.; Negri, F.A.; Dantas, F.A.; 2007. Geology, petrography and geochimistry of the acid volcanism os the Paraná Magmatic Province in the Piraju-Ourinhos region. Rev. Bras. Geoc. Artigo submetido em 27/04/2007.

Raposo, M.I.,1987. *Evolução magmática e petrológica das rochas vulcânicas ácidas mesozóicas da região de Piraju-Ourinhos (SP e PR*), SP. Dissertação de mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico, USP, 159 pp.

Stormer, J.C.Jr & Nicholls, J., 1978. XLFRAC; a program for the interactive testing of magmatic differentiation models. *Computers and Geosciences* **4** (2): 143-159.

COMPORTAMENTO DO FÓSFORO SEDIMENTAR EM UM CANAL DE MARÉ NO MANGUEZAL DE ITACURUÇÁ, BAÍA DE SEPETIBA (ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL).

OlIVEIRA JR., P. F. F.[(1)] ; PATCHINEELAM, S. R.[(1)]

(1)Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense
pauloslayer@yahoo.com.br

ABSTRACT

"Study of sedimentary phosphorus behavior in a tide channel in the mangrove of Itacuruçá, Sepetiba Bay (Rio de Janeiro state, Brazil)"

This work used the method of sequential extraction SEDEX to study the behavior of the sedimentary phosphorus in a tide channel of the mangrove of Itacuruçá, Sepetiba Bay. There were chosen two different places for the sampling of the sediments, being one in the entrance of the channel (core P3), presenting strong influence of the waters of the bay and with sediments permanently flooded, and the other on the bottom of the channel (core P5), that suffers larger continental influence, on the part of underground waters that drain in the channel, and the area remains submerged only in events of high tide. There were quantified and qualified the phases of the phosphorus (exchangeable, bounded to iron, authigenic, detritic and organic), as well as their physical parameters (sand, silt, clay, humidity, porosity and dry bulk density) and their contents of organic matter. The physical parameters indicated similarities in the granulometric compositions and in the fractions of humidity of the cores, but there are differences in the fractions of porosity, that stays relatively constant in the core P3 and relatively decreasing in the core P5 and in the fractions of dry bulk density, that in the core P3 is disposing an irregular form and in the core P5 is shown growing in relation to the depth. In general, the most superficial layers of the cores P3 and P5 are less dense, more humid and more porous. The forms of the phosphorus in the two cores possess similar behaviors, being the phase of the bounded to iron phosphorus the most abundant, following for the organic phosphorus. The core P5 presented smaller concentracions of organic phosphorus, that it can be explained by the fact of the waters of the Sepetiba Bay invade the tide channel in events of high tide, flooding adjacent areas, taking to the oxidation part of the organic phosphorus before reaching to bottom of the channel. Organic and bounded to iron phosphorus are being liberated to the interstitial waters and transformed in exchangeable phosphorus or in authigenic apatite, removing the phosphorus of the cycling system. There were found low concentrations of total phosphorus, 207,58 µg.g-1 as maximum value for the core P3 and 155,31 µg.g-1 for the core P5, suggesting that the study area suffers little or none input of domestic sewage.
Key Words: **Phosphorus, Sediment, Mangrove.**

INTRODUÇÃO

O ciclo do fósforo é determinado pela influência de processos biológicos e geoquímicos, como adsorção-dessorção e precipitação-dissolução. A preferência por um destes processos depende de fatores físicos como input de nutrientes, turbidez, tempo de residência e a ocorrência de estratificação na coluna d'água (de JONGE *et al*., 2002). A ciclagem do fósforo também é fortemente influenciada pela ciclagem de restos biológicos, Fe e possivelmente Mn; assim como a concentração de oxigênio das águas de fundo e precipitação de minerais autigênicos (e.g., FROELICH *et al*., 1982; RUTTENBERG & BEMER, 1993; RUTTENBERG, 1993).

As principais fontes de fósforo particulado em sedimentos marinhos (RUTTENBERG, 1992) incluem material detrítico orgânico e inorgânico, que é transportado pelos rios para o oceano; material biogênico produzido na coluna d'água do mar; e a poeira atmosférica, que é arrastada com a deposição do material particulado, sendo levada ao fundo do mar

O fósforo é um dos nutrientes mais importantes aos seres vivos, uma vez que faz parte de moléculas envolvidas na fotossíntese; na transcrição, replicação e na estrutura do DNA; no armazenamento e transporte de energia, através das moléculas de ATP, ADP ou AMP; e nas membranas celulares, como fosfolipídios (FULLER, 1972).

O fosfato que se encontra dissolvido no ambiente aquático é consumido pelo fitoplâncton e regenerado por bactérias e outros seres heterotróficos, que decompõe matéria orgânica, sendo a maior parte dessa regeneração ocorrendo na água. Mas em ambientes considerados rasos, como lagos, estuários e plataformas continentais, os sedimentos também fazem parte do processo de regeneração do fosfato (FISHER *at al*,. 1982; SUNDBY, 1992)

Após o enterramento abaixo da interface coluna d'água/sedimento, P é liberado para as águas intersticiais durante a degradação da matéria orgânica. Este P liberado pode ser adsorvido à superfície dos grãos e/ou ser capturado por oxi-hidróxidos de Fe, mas o fósforo é por último capturado *in situ* numa forma mineralizada dentro dos sedimentos, sendo a maior parte como mineral autigênico carbonato fluorapatita (Fig. 1) (RUTTENBERG & BEMER, 1993; LUCOTTE *et al*., 1994).

As concentrações de fósforo na fase aquosa são controladas, teoricamente, pelo equilíbrio químico de vários minerais (i.e $CaCO_3$ – P e $FeHO_2$ – P), presentes no sedimento e em suspensão na água (FABRE, 1992). A longo prazo, escala de tempo geológico, a forma final na qual o fósforo é acumulado nos sedimentos afetará sua susceptibilidade ao intemperismo, uma vez que ele é liberado em tal regime e portanto, capaz de estar biodisponível no próximo ciclo tectônico.

De acordo com RUTTENBERG, 1992, para se entender as transformações que o fósforo sofre pelos processos diagenéticos em sedimentos faz-se necessário identificar, separar e quantificar os vários reservatórios de fósforo sedimentar.

Este trabalho tem como seu principal objetivo estudar o comportamento do fósforo nos sedimentos de dois pontos em um canal de maré no manguezal da baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro, Brasil,

Para se entender a geoquímica do fósforo nos sedimentos do manguezal foi utilizada a técnica de extração seqüencial otimizada por RUTTENBERG, 1992.

METODOLOGIA

Sedimentos do canal de maré foram coletados sob forma de testemunhos, com auxílio de tubos de acrílico de 5,5 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento. Os testemunhos da área localizada na entrada do canal de maré são chamados de P3, e encontravam-se submersos, a uma profundidade de cerca de 50 cm de profundidade. Os testemunhos da área localizada ao fundo do canal de maré neste trabalho são chamados de P5, e encontravam-se emersos. As amostragens se deram no dia 20 de maio de 2005, em maré baixa. Em cada um dos pontos foram amostrados um total de três testemunhos, com cerca de 30 cm de profundidade cada.

Os testemunhos foram levados ao Laboratório de Estudos Radioisotópicos e Ambientais (Dep, de Geoquímica, Instituto de Química, UFF) e seccionados em fatias de 2 cm da superfície até 10 cm; fatias de 3 cm dos 10 cm até 25 cm; e 5 cm dos 25 cm até 35 cm. O testemunho P3 usado para a extração seqüencial do fósforo possui 35 cm de profundidade e o testemunho P5 possui 28 cm. As fatias foram seccionadas e congeladas para que pudessem sofrer liofilização (liofilizador TERRONI FAUVEL LC-1500) por 48 horas. Foram então maceradas em gral de ágata e guardadas em frascos de acrílico e armazenadas em dessecador.

Estes sedimentos tratados foram utilizados para determinação das formas de fósforo e matéria orgânica. Granulometria e umidade foram medidas em sedimentos não liofilizados. Para a determinação da granulometria foi retirada a matéria orgânica das amostras com Peróxido de Hidrogênio PA, e levadas ao analisador de partículas CILAS 1064.

Para se determinar o teor de umidade foi usado o método descrito no manual da EMBRAPA (1979), que consiste em separar cerca de 10 gramas de sedimento úmido, pesados em béquer com massa conhecida. Foram levados à estufa em 110°C por 24 horas ou até peso constante. A porosidade (Ø) dos sedimentos em porcentagem foi determinada com base os valores de fração de água no sedimento úmido. (RAVICHANDRAN *et al*., 1995). Para o cálculo da densidade aparente seca (d_{ap}), expressa em g (massa seca) por cm^3 (massa úmida), calculou-se com base nos dados gerados durante a determinação do teor de umidade, sendo também necessário o teor da matéria orgânica (perda por ignição), (FITZPATRICK *et al*., 2003).

O método SEDEX constitui de cinco diferentes fases de extração do fósforo sedimentares, através do uso das características de dissolução dos componentes e do uso de reagentes cuidadosamente otimizados, em ordem e tempo de reação. Os cinco passos, em ordem de extração, são (1) fósforo adsorvido à superfície dos grãos dos sedimentos, ou facilmente trocável, (2) fósforo ligado à fases de oxi-hidróxidos de ferro (3) fósforo autigênico, associado à minerais ricos em fósforo e restos de apatita biogênica, (4) fósforo detrítico, de origem continental, terrígena e não dissolvidos em ácidos fracos e (5) fósforo ligado à matéria orgânica (RUTTENBERG,1990,1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação das condições físicas dos sedimentos marinhos é uma importante ferramenta para o entendimento litológico e ambiental dos registros sedimentares (BREITZKE, 2000). Quanto à disposição granulométrica determinada nos testemunhos P3 e P5, os resultados encontrados (tabelas 1 a 4) mostram fases de deposição distintas em ambas as amostragens, mas revela uma similaridade quanto aos teores de argila, silte e areia, apesar de o ponto P3 estar localizado na área que sofre maior influência das águas da baía de Sepetiba, e sujeito a uma maior dinâmica de seus sedimentos pela energia das marés (OVALLE, 1992; MOURA *et al*., 1982).

Os resultados dos teores dos parâmetros físicos e da matéria orgânica nos testemunho P3 e P5 encontram-se nas tabelas 1 e 2, e os valores mínimos e máximos de cada parâmetro em negrito. Os teores percentuais de silte e argila apresentaram uma característica decrescente em relação à profundidade em ambos os testemunhos. Em relação ao teor de areia, os testemunhos apresentaram tendência crescente em relação à profundidadesendo que no testemunho P5,o teor de areia aumentou de forma oscilante em relação à profundidade. Quanto aos valores de umidade, tanto no testemunho P3 quanto P5 mostraram uma tendência a diminuir em relação à profundidade. A porosidade nos dois testemunhos mostrou

Prof (cm)	Silte/ Argila (%)	Areia (%)	MO (%)	Umidade (%)	Porosidade (%)	Densidade g.cm^{-3}
0-2	**92,0**	**8,0**	13	**65,36**	**82,78**	0,64
2-4	85,0	15,0	17	63,39	80,77	0,66
4-6	84,0	16,0	14	64,84	82,28	0,44
6-8	88,0	12,0	**19**	62,03	80,52	**0,32**
8-10	78,0	22,0	12	59,57	78,95	**1,23**
10-13	80,0	20,0	15	59,20	77,03	0,51
13-16	83,7	16,3	11	54,67	75,34	0,61
16-19	79,4	20,6	12	56,73	77,03	0,58
19-22	84,5	15,5	13	51,20	73,24	0,46
22-25	75,3	24,7	9	48,89	**71,82**	0,70
25-30	78,8	21,2	**7**	37,14	80,77	1,00
30-35	**74,7**	**25,2**	9	**34,84**	82,28	0,98

Prof (cm)	Silte/ Argila (%)	Areia (%)	MO (%)	Umidade (%)	Porosidade (%)	Densidade g.cm^{-3}
0-2	87,9	12,1	15	**58,92**	**78,67**	**0,52**
2-4	**96,8**	**3,2**	**22**	57,72	77,33	0,55
4-6	92,7	7,3	19	54,15	75,00	0,61
6-8	88,2	11,8	15	57,39	77,03	0,57
8-10	84,0	16,0	11	54,15	75,00	0,64
10-13	86,3	13,7	11	50,77	71,83	0,68
13-16	80,0	20,0	7	53,50	73,24	0,67
16-19	**75,4**	**24,6**	**6**	48,49	69,56	0,75
19-22	86,0	14,0	10	41,95	64,62	0,88
22-25	80,1	19,9	9	44,00	66,67	0,83
25-30	78,8	21,2	8	34,34	**62,86**	**1,09**
30-35				**33,57**	**62,86**	1,07

tendência decrescente com a profundidade. Quanto a densidade aparente, no testemunho P3 apresentou uma distribuição irregular, mas crescente. O testemunho P5 mostrou uma distribuição crescente e relativamente regular.

A determinação da matéria orgânica no sedimento decaimento em relação a profundidade. A matéria orgânica no testemunho P3, de acordo com as correlações encontradas, está associada à fração argila (r = 0,7790; p = 0,003). No testemunho P5, a matéria orgânica não mostrou nenhuma correlação significativa com as frações granulométricas. As frações argila e silte, em relação à fração areia, são mais ricas em matéria orgânica, mais úmidas e porosas e menos densas.

O fracionamento do fósforo sedimentar se deu através do método de extração seqüencial SEDEX, que quantifica e qualifica as diversas fases do fósforo no sedimento. Determinou-se o erro relativo do fósforo total no método em 4,71%, através da análise do sedimento padrão de referência PACS-2.

Em relação a distribuição percentual das diferentes formas de fósforo sedimentar nos testemunhos P3 e P5 o testemunho P3 mostrou que a fração de fósforo ligado a ferro (P_{Fe}) é a mais abundante (x = 30%), seguido pelas frações orgânicas (x = 22%), trocável (x = 20%), autigênica (x = 16%) e detrítica (x = 12%). No testemunho P5, a fração do fósforo ligado a ferro (x = 31%) é a maior, seguido pelas frações orgânicas (x = 23%), autigênica (x = 17%), trocável (x = 16%) e

Prof (cm)	Concentrações em µg.g^{-1}					
	P_{trc}	P_{Fe}	P_{aut}	P_{det}	P_{org}	P_{total}
0-2	**42,04**	**68,49**	20,28	**17,06**	**59,71**	**207,58**
2-4	40,11	67,91	**19,44**	19,35	58,68	205,49
4-6	40,59	67,78	21,94	19,56	56,41	206,28
6-8	36,62	58,81	22,12	17,87	44,81	180,23
8-10	34,15	57,53	24,48	20,11	29,67	165,94
10-13	32,90	52,57	24,84	20,17	28,37	158,85
13-16	31,29	45,96	24,46	18,81	28,79	149,31
16-19	28,96	41,27	26,74	20,38	25,69	143,04
19-22	28,63	43,61	**30,99**	18,96	26,64	148,83
22-25	26,26	33,40	28,92	19,82	23,45	131,85
25-30	24,79	30,46	30,85	**20,61**	**16,63**	123,34
30-35	**22,41**	**27,80**	30,37	19,39	19,41	**119,38**

Prof (cm)	Concentrações em µg.g^{-1}					
	P_{trc}	P_{Fe}	P_{aut}	P_{det}	P_{org}	P_{total}
0-2	20,23	52,83	19,40	17,25	44,05	153,76
2-4	19,16	**54,70**	20,79	**13,58**	**47,08**	**155,31**
4-6	22,21	51,23	20,46	14,59	42,07	150,56
6-8	20,15	48,90	**19,26**	16,42	33,15	137,88
8-10	19,33	39,88	22,81	16,98	34,45	133,45
10-13	22,16	37,36	21,57	16,20	30,43	127,72
13-16	**24,16**	33,57	21,85	17,97	26,19	123,74
16-19	23,54	35,34	**25,63**	19,16	21,55	125,22
19-22	22,51	32,46	24,95	**19,37**	23,59	122,88
22-25	18,91	30,86	22,14	18,18	20,07	110,16
25-30	**16,83**	**30,21**	23,11	18,92	**15,93**	**105,00**
30-35	20,23	52,83	19,40	17,25	44,05	153,76

detrítica (x = 13%). As fases do fósforo apresentam variações de modo irregular em diversos intervalos devido à disposição granulométrica dos sedimentos, uma vez que o fósforo de forma geral encontra-se associado às frações mais finas (SALOMONS; GERRITZE, 1981).

CONCLUSÕES

Este trabalho procurou verificar os teores do fósforo total, bem como seu comportamento nos testemunhos sedimentares coletados no canal de maré de Itacuruçá, através de sua especiação por extração seqüencial, determinando as formas trocável, fases férricas, autigênica, detrítica e orgânica.

Os resultados mostram baixos valores de fósforo total em ambos os testemunhos, o que sugere que a área estudada sofreu pouco ou nenhum aporte de rejeitos domésticos. O principal aporte de fósforo na área localizada no início do canal de maré (testemunho P3) vem das águas da baía de Sepetiba. Na área localizada no final do canal de maré (testemunho P5), o principal aporte é de origem continental, uma vez que lençóis freáticos escoam suas águas para o leito do canal, trazendo o fósforo presente no continente.

Os resultados da extração seqüencial mostram que em ambos os testemunhos a principal fração de fósforo é aquela associada com fases de oxi-hidróxidos de ferro, seguida pela fração associada à matéria orgânica. No testemunho situado à entrada do canal de maré (testemunho P3) a terceira maior fração encontrada é a do fósforo trocável, seguida pela fração autigênica e por fim a fração detrítica. No testemunho coletado ao fundo do canal (P5), a terceira maior fração encontrada é a fração autigênica, seguida pela trocável e detrítica.

O baixo teor de P_{org} no testemunho P5 em relação ao testemunho P3 pode também ser explicado pelo fato das águas da baía em eventos de alta maré invadirem o canal, inundando também as áreas adjacentes, levando a diminuição do P_{org} antes de chegarem ao fundo do canal, devido à oxidação das mesmas; pois uma vez em contato com os sedimentos que estavam emersos, a matéria orgânica sofre quebra e mineralização dos seus componentes mais lábeis pela ação de bactérias aeróbicas presentes no meio.

Reações diagenéticas ocorrem nos dois ambientes, sendo ligeiramente mais intensas no testemunho P5. O P_{org} e o P_{Fe} estão sendo transformados em $P_{trc,}$ que pode ser readsorvidos nas fases de oxi-hidróxidos de ferro, que atuam como reservatórios temporários de fósforo, até que mudem as condições redox do meio tornando o ambiente anóxico e liberando o fósforo para a água intersticial; ou pode formar autigenicamente o mineral apatita, para ser incorporado por organismos ou liberado por difusão para a coluna d'água.

As relativamente baixas concentrações de fósforo nos dois testemunhos sugerem que as áreas de estudo sofrem pouca influência antrópica, pois estão distantes das áreas de urbanização de Itacuruçá.

REFERÊNCIAS

DE JONGE, V.N., ELLIOT, M., ORIVE, E., 2002. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: Eutrophication. Hydrobiologia 475/476, 1–19.

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo.* Rio de Janeiro: SNLCS, 1979.

FABRE, A. C. Inorganic phosphate in exposed sediments of the river Garonne. *Hydrobiology*, v.228, p.37-42, 1992.

FISHER, T. R., CARLSON, P. R., BARBER, R.T. Sediment nutrient regeneration in three North Caroline estuaries. *Estuarine Coastal Shelf Science*, v. 14, p. 101-116, 1982.

FITZPATRICK, F. A.; GARRISON , P. J.; FITZGERALD, S. A.; ELDER, J. F. Nutriente, trace-element, and ecological history of Musky Bay. Lac Courte Oreilles, Wiscosin, as inferred from sedimet cores. U. S. Geological Survey. *Water-Resources Investigations Report* 02-4225, 2003. 141 p.

FROELICH P. N., BENDER M. L., LUEDTKE N. A., HEATH G. R., and DEVRIES T. (1982) The marine phosphorus cycle. *Amer. J. Sci. 282, 474-511.*

FULLER, W. H. Phosphorus: element and geochemistry. In: FAIRBRIDGE, R. W. (ed.) *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences.* New York: Van Nostrand Reinhold Company. V. 4A, p. 942-946, 1972.

LUCOTTE M. and d'ANGLEJAN B. (1988) Seasonal changes in the phosphorus-iron geochemistry of the St. Lawrence Estuary. J. *Coastal Res. 4, 339-349.*

MOURA, J. A.. *et al*, Modelo ambiental de laguna costeira clássica – Baía de Sepetiba, RJ. In: *Simpósio do Quaternário do Brasil*, 4, 1981, Rio de Janeiro. Atas ... São Paulo: SBG, p. 135-152, 1982.

RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSCHI, P. H.; BIANCHI, T. S. Geochronology of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas, USA. *Chemical Geology*, v. 125, p. 291-306, 1995.

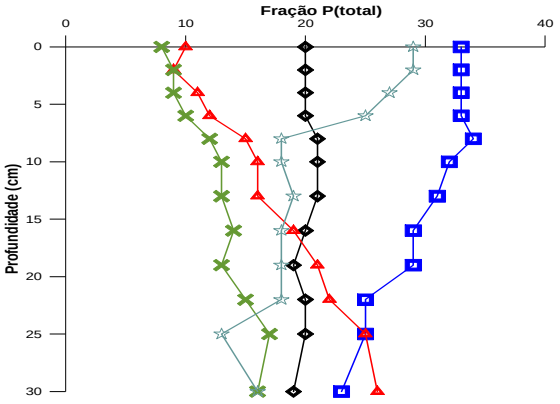
RUTTENBERG K. C. and BEMER R. A. (1993) Authigenic apatite formation and burial in sediments from nonupwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta 57, 991- 1007.*

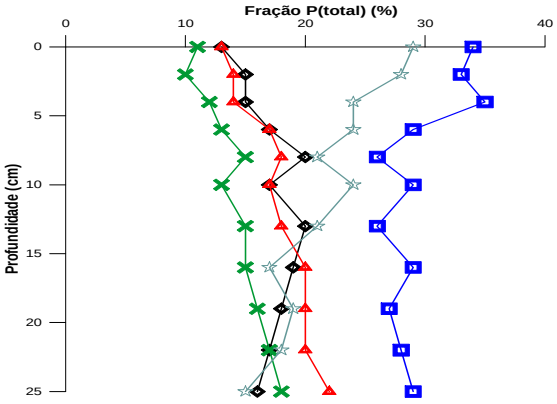
RUTTENBERG K. C. (1993) Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. *Chem. Geol.* 107,405-409.

RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 37, p. 1460-1482, 1992.

RUTTENBERG K. C. (1990) Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments: Implications for the marine phosphorus budget. Ph.D. Dissertation, Yale Univ.

SUNDBY, B. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 37, p. 1129-1145, 1992.





MICROBIOLOGIA E MATÉRIA ORGÂNICA RELACIONADAS À EUTROFIZAÇÃO DE UMA LAGOA COSTEIRA HIPERSALINA, L. ARARUAMA, RJ

Guerra, L.V.[1*]; Pereira, D.C. [2]; Chequer, L.[2]; Savergnini, F. [1]; Bitencourt, J.A.P. [2]; Fontana, L.F.[3]; Crapez, M.A.C.[2]; Bernardes, M.C.[1]

[1]*Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense – CP. 100644, CEP 24.001-970, Niterói – RJ*
[2]*Programa de Pós-Graduação em Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense*
[3]*Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha (Lagemar), Universidade Federal Fluminense*
**E-mail: microguerra@yahoo.com.br*

ABSTRACT

In aquatic environments the main agents of the organic matter diagenesis are bacteria. Therefore, through bacterial metabolism studies it is possible to infer biogeochemical processes. This work had the objective to evaluate the biopolymeric composition (proteins, lipids and carbohydrates), biomass and bacterial activities (respiratory activity, sterases enzymes and electron transporter system) in the water column and sediment of the Araruama Lagoon. The values of biopolymers and bacterial biomass were higher in the sediment. Among the three sites sampled, river input, lagoon and ocean channel, the last one (Itajurú Channel) suggest higher influence in the water quality of the whole ecosystem, followed by the rivers input. Although the ocean renews the lagoon water through this channel, it is also the high urbanized region receiving non-treated sewage for the last decades. Recently, the accumulated organic matter in the sediment came out to the water column, due to the dredging operation activity. Through checking the analyzed parameters an understanding has been looked on the processes that took place in all over lagoon to an abrupt shift of oligotrofic to the hypertrofic conditions.

Key words: Coastal Lagoon, bacteria, organic matter.

INTRODUÇÃO

O estudo dos processos em lagoas costeiras é de fundamental importância não só para o entendimento de seu metabolismo, como para o estabelecimento de programas com fins de conservação e utilização racional destes ambientes (CRAPEZ *et al*., 1993). Além da importância nos ciclos biogeoquímicos, as bactérias têm participação expressiva na assimilação de matéria orgânica dissolvida e na transferência de carbono orgânico particulado para os níveis tróficos superiores (ALLEN *et al.*, 2002). Portanto, a aplicação de descritores de qualidade ambiental gera dados para o diagnóstico mais detalhado do ambiente, seguido de proposições de medidas mais adequadas para a recuperação destes corpos d'água, com problemas de degradação inicial ou crônica (PEDROSA & REZENDE, 1999). O presente trabalho avaliou a composição bioquímica da matéria orgânica, relacionando-a a atividade bacteriana na coluna d'água e sedimento superficial da Lagoa de Araruama, RJ, em período chuvoso e de estiagem.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Lagoa de Araruama (Figura 1) está localizada na Região dos Lagos, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Possui área de 215 km^2 e caracteriza-se por ser permanentemente hipersalina (46-56S), devido ao clima semi-árido da região, o que ocasiona um déficit no balanço precipitação/evaporação. É uma lagoa rasa, com profundidade média é de 1,3 m (LACERDA *et al.*, 1999). Foram selecionados locais de acordo com coletas-piloto realizadas em toda a lagoa, indicando os pontos mais representativos quanto à comunicação com o oceano (Canal de Itajurú - ponto 1), ciclagem interna (parte central - ponto 2) e entrada via seu principal tributário (Rio Maturama - ponto 3). As análises físico-químicas foram realizadas *in situ*. As amostras de sedimento e água superficiais foram encaminhadas para análise no momento das coletas. No laboratório foi quantificado o carbono bacteriano (CB) (CARLUCCI *et al*., 1986), atividade das enzimas esterases (EST) (STUBBERFIELD & SHAW, 1990), atividade do sistema transportador de elétrons (ASTE) (TREVORS, 1984) e (HOURI-DAVIGNON *et al*., 1989), atividade respiratória bacteriana (ARB) (ALEF & NANNIPIERI,1995) e Número Mais Provável (NMP) de coliformes fecais (APHA, 1995), além da composição biopolimérica da matéria orgânica, composta de proteínas (HARTREE, 1972), lipídios (MARSH & WENSTEIN, 1966) e carboidratos (GERCHACOV & HACHTER, 1972 modificado de DUBOIS *et al*., 1956).

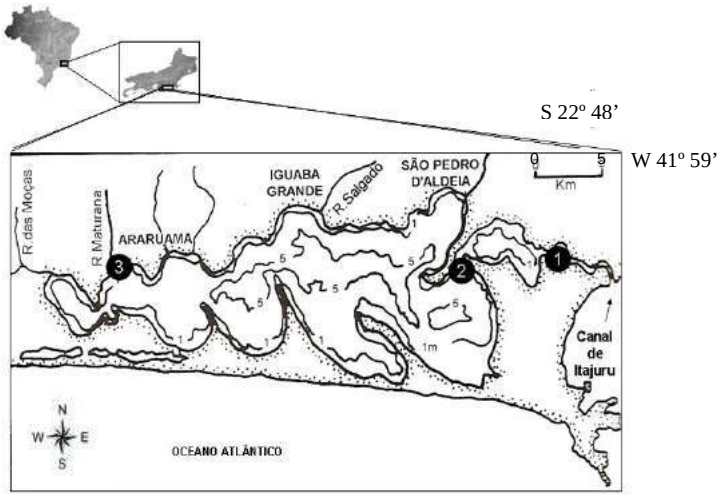


Figura 1: Mapa da Lagoa de Araruama – RJ, com os respectivos pontos de coleta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros físico-químicos (tabela 1) variaram pouco entre os períodos amostrados, porém a salinidade demonstrou nítida diferença espacial entre as massas d'água, quanto à parte central da lagoa (salinidade média 55,5S), a desembocadura do Rio Maturama (45,3S) e a comunicação com o oceano, através do Canal de Itajurú (38,2S). Os sedimentos se mostraram anóxicos, apesar da coluna d'água se apresentar óxica. Houve um acréscimo da temperatura do ponto 1 para o ponto 3, indicando um gradiente a partir do Canal de Itajurú. O pH esteve maior na coluna d'água, apresentando valor máximo na desembocadura do Rio Maturama (8,98) e mínimo no sedimento do mesmo (6,86).

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos na água (A) e sedimento (S) na Lagoa de Araruama, RJ.

	Salinidade		pH		O_2 (mg/L)		Temperatura (ºC)	
Pontos	Chuva/estiagem		Chuva/estiagem		Chuva/estiagem		Chuva/estiagem	
Canal (A)	40	36,4	8,15	8,28	5,03	6,52	25,7	24,4
Canal (S)			7,74	6,98	0,24	0,24	26,1	25,1
Central (A)	55,2	52,8	8,09	8,78	4,5	4,01	26,1	26,2
Central (S)			8,10	6,95	0,3	0,02	26,6	25,2
Rio (A)	44,8	45,9	8,36	8,98	4,53	7,180	29,9	29,4
Rio (S)			6,86	7,26	0,33	0,18	28,2	27,8

Em geral, os sedimentos apresentaram maiores valores de biopolímeros em relação à coluna d'água, chegando a 2 ordens de grandeza acima ($\mu g.L^{-1}$ na água e $mg.g^{-1}$ no sedimento). Nos sedimentos os lipídios e carboidratos foram as frações dominantes (Fig. 2) e na coluna d'água os carboidratos com valores muito superiores em relação aos demais (Fig. 3). O sedimento do Canal de Itajurú apresentou elevadas concentrações de lipídios e carboidratos, resultado preocupante, pois essa região está sendo dragada, operação que pode vir a ressuspender todo o material orgânico para a coluna d'água, com implicações na físico-química do ambiente e sua biota.

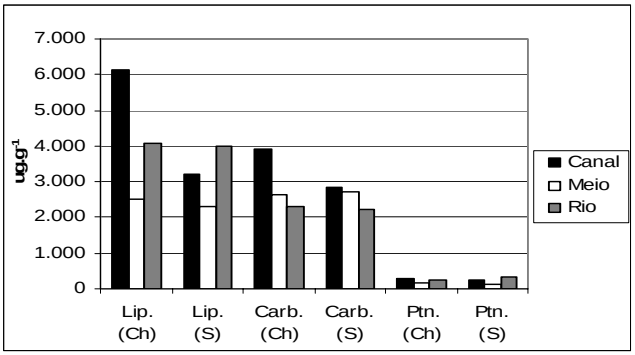


Fig. 2: Concentração de biopolímeros (lipídio, carboidrato e proteína) no sedimento da Lagoa de Araruama, em período chuvoso (Ch) e seco (S).

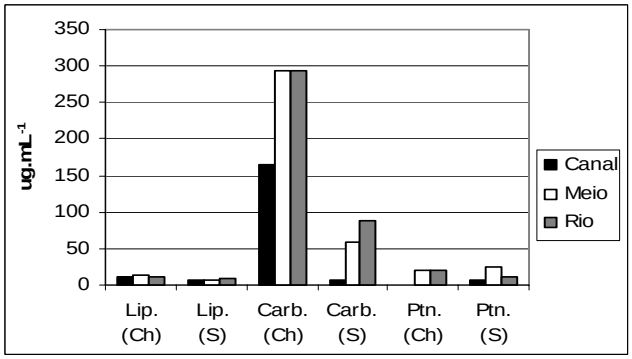


Fig. 3: Concentração de biopolímeros (lipídio, carboidrato e proteína) na coluna d'água da Lagoa de Araruama, em período chuvoso (Ch) e seco (S).

Assim como para os biopolímeros, o carbono bacteriano (representado nas Fig.s 4 e 5), da mesma forma apresentou-se mais elevado no sedimento. Tais resultados eram esperados, pois as bactérias se agregam às partículas através da formação de biofilme e sua maior atividade está relacionada à interface água-sedimento, local com elevada carga orgânica, e onde ocorrem as trocas de gases e nutrientes. Padrão inverso foi encontrado para os coliformes fecais (resultados não mostrados), que estiveram até 3 ordens de grandeza acima na água, atingindo valor máximo na desembocadura do Rio Maturama no período chuvoso (1600 $CF.mL^{-1}$), devido ao maior escoamento na bacia de drenagem, e não sendo detectado na maioria das amostras de sedimento. Esse fenômeno ocorre porque os coliformes fecais são bactérias alóctones, provenientes de esgoto doméstico e, portanto, o sedimento não é um ambiente favorável, o que explica os baixos valores encontrados em tal compartimento. O CB do sedimento no período de estiagem foi maior, em relação ao chuvoso, ocorrendo o contrário para a água, onde valores maiores foram encontrados no período chuvoso, demonstrando que os fatores climáticos influenciam diferenciadamente à concentração bacteriana. O elevado teor de CB nos sedimentos aponta para uma grande quantidade de matéria orgânica estocada e constantemente ciclada, enquanto na coluna d'água, o maior CB durante as chuvas sugere maior influência alóctone e/ou pela ressuspensão do particulado, para a comunidade bacteriana.

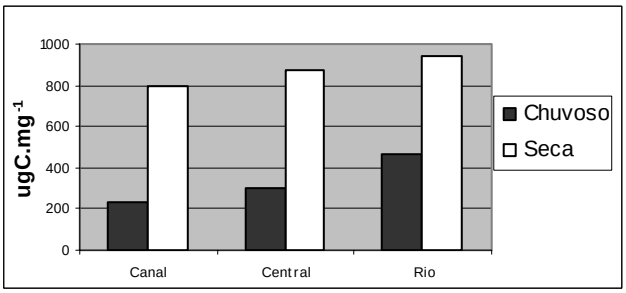


Fig. 4: Carbono bacteriano (CB) no sedimento da Lagoa de Araruama, em período chuvoso e seco.

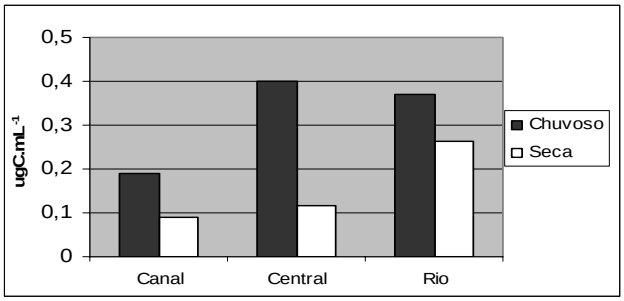


Fig. 5: Carbono bacteriano (CB) na coluna d'água da Lagoa de Araruama, em período chuvoso e seco.

O sistema transportador de elétrons indica produção de energia (síntese de ATP - ASTE), enquanto atividade das esterases indica hidrólise de polímeros >600 Daltons (EST). Ambas as atividades se mostraram elevadas no sedimento (Fig. 6), em relação à coluna d'água (Fig. 7), indicando intensa hidrólise de polímeros e atividade bacteriana, corroborando com as elevadas concentrações de biopolímeros encontradas no sedimento. Na coluna d'água as atividades estiveram baixas, não sendo detectada no período de estiagem na parte central e no Rio. Entretanto, o ponto 3 (desembocadura do Rio Maturama) foi o que apresentou maior biomassa bacteriana, assim como maior ASTE, indicando intensa produção bacteriana neste ponto. A análise qualitativa da atividade respiratória bacteriana demonstrou a presença da desnitrificação e sulfato-redução em ambos os períodos amostrados, embora na estiagem a aerobiose tenha se apresentada com maior intensidade. A aerobiose e fermentação apresentaram-se variáveis, porém, os processos anaeróbios (desnitrificação e sulfato-redução) estiveram presentes, muitas vezes predominando sobre a aerobiose, inclusive na coluna d'água. Isso se deve à associação bacteriana ao material particulado, criando micro-zonas anóxicas, apesar de a coluna d'água apresentar-se óxica.

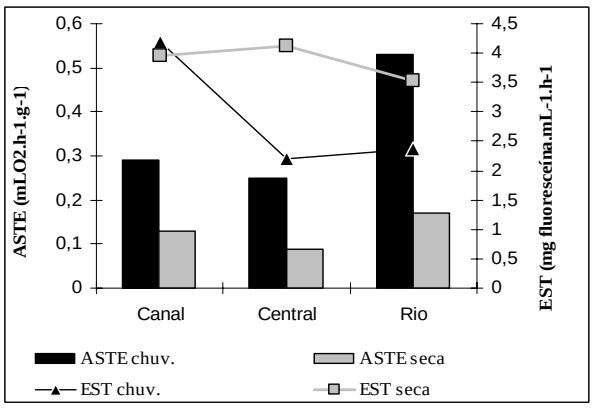


Fig. 6: Atividade do sistema transportador de elétrons (ASTE) e das enzimas esterases (EST) no sedimento da Lagoa de Araruama, em período chuvoso e seco.

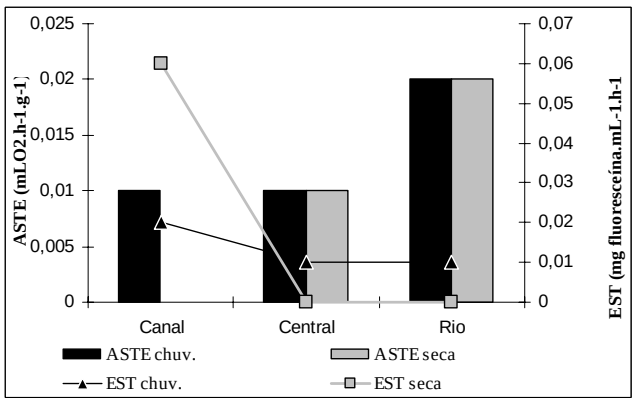


Fig. 7: Atividade do sistema transportador de elétrons (ASTE) e das enzimas esterases (EST) na coluna d'água da Lagoa de Araruama, em período chuvoso e seco.

CONCLUSÕES

Apesar de parciais, os resultados demonstram que nem sempre há uma relação entre os parâmetros físico-químicos, bioquímicos e microbiológicos. Pôde-se perceber que os locais amostrados diferem entre si quanto aos biopolímeros, atividades (metabólica e enzimática) e biomassa bacteriana, assim como ocorrem diferenças em relação aos períodos amostrados.

A região do Canal de Itajurú apresenta elevada carga orgânica, representada pelas elevadas concentrações de lipídios e carboidratos encontradas. Desta forma, a operação de dragagem neste local apresenta-se como um sério risco, podendo vir a influenciar na qualidade da água de toda a lagoa, na medida em que este material ressuspendido é transportado para as áreas internas da lagoa, em maré enchente, principalmente em episódios de maré de sizígia.

Através da aferição dos parâmetros analisados e da proposição de outros no estudo em questão, tem sido buscada uma compreensão mais acurada sobre os processos que levaram a lagoa a uma mudança repentina da oligotrofia à hipertrofia e, desta forma, indicar possíveis ações para a recuperação deste corpo d'água.

REFERÊNCIAS

Alef, K. & Nannipieri, P. 1995. Enrichment, isolation and couting of soil microorganism. *In: Methods in applied soil microbiology and biochemistry. Academic Press*, 123-186 pp.

Allen; A.E., Howard-Jones, M.H; Booth, M.G.; Frischer, M.E., Verity, P.G.; Bronk, D.A., Sanderson, M.P. 2002. Importance of heterotrophic bacterial assimilation of ammonium and nitrate in the Barents Sea during summer. *Journal of Marine Systems*, **38**: 93-108.

APHA (American Public Health Association). 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th Ed. New York, 1100 pp.

Carlucci, A.F.; Craven, D.B.; Robertson, D.J. And Willians, P.M. 1986. Surface-film microbial populations diel amino acid metabolism, carbon utilization and growth rates. *Marine Biology*, **92**: 289-297.

Crapez, M.A.C.; Bispo, M.G.S.; Tosta, Z.T. 1993. Estudo preliminar da microbiota dos sedimentos da lagoa de Saquarema - RJ. *Acta Limnologica Brasiliensis*, **11**: 1-10.

Dubois, M; Gilles, K., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. & Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, **28**: 350-356.

Gerchacov, S.M. & Hachter, P.G. 1972. Improved technique for analysis of carbohydrates in sediment. *Limnology Oceanography*, **17**: 938-943.

Hartree, E.F. 1972. Determination of proteins: a modification of the Lowry method that give a linear photometric response. *Analytical Biochemistry*, **48**: 422-427.

Houri-Davignon, C.H. & Relexans, J.C. 1989. Measurement of actual electrons transport system (ETS): Activity in marine sediments by incubation with INT. *Environmental Technology Letters*, **10**: 91-100.

Lacerda, L.D.; Abrão, J.J.; Bernat, M.; Fernex, F. 1999. Biogeodynamics of Heavy Metals in the lagoons of Eastern Rio de Janeiro State, Brazil. In: Knoppers, B.; Bidone, E.D. & Abrão, J.J. (eds.). *Série Geoquímica Ambiental*, 6, 179-195.

Marsh, J.B. & Wenstein, D.B. 1966. A simple charring method for determination of lipids. *Journal of Lipids Research*, **7**: 574-576.

Pedrosa, P.; Rezende, C.E. 1999. As muitas faces de uma lagoa. *Revista Ciência Hoje*. **26** (153): 40-47.

Stubberfield, L.C.F. & Shaw, P.J.A. 1990. A comparison of tetrazolium reduction and FDA hydrolysis with other measures of microbial activity. *Journal of Microbial Methods*, **12**: 151-162.

Trevors, J. 1984. Effect of substrate concentration, inorganic nitrogen, O_2 concentration, temperature and pH on dehydrogenase activity in soil. *Water Research*, **77**: 285-293.

Avaliação das Taxas de Desnitrificação no Sedimento em Duas Lagoas Costeiras Tropicais.

Santoro, A.L[1]**; Coutinho, R.**[2]**; Caliman, A.**[2]**; Bento, L.**[1]**; Esteves, F.A.**[2] **& Enrich-Prast, A.**[1]*****

[1]Laboratório de Biogeoquímica, Dep. de Ecologia, Inst. de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[2]Laboratório de Limnologia, Dep. De Ecologia, Inst. De Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

*E-mail:aeprast@biologia.ufrj.br

Abstract

Denitrification rates were monthly measured during a year in two tropical lakes using the ^{15}N isotope pairing technique, as well as its main regulating factors. Denitrification rates were very low and constant in the studied period with means between 0.092 and 1.719 µmol $N_2.m^-2.h^{-1}$. Both lakes showed high sediment O_2 consumption (494.0 – 4486.0 µmol $O_2.m^{-2}.h^{-1}$) and very low NO_3^- (0.00 – 1.028 µM) and NH_4^+ (0.53 – 46.78 µM) water concentrations, with no significant correlation (Spearman, $p>0.05$) between denitrification rates and these parameters. Denitrification rates were next zero and low nitrate availability could be the limiting factor of denitrification activity in these tropical lakes that shows NO_3^- concentration more than 50 times lower than temperate aquatic ecosystems.

Key words: Denitrification rates, nitrate and tropical lakes.

Introdução

A aceleração do processo de eutrofização artificial dos ecossistemas aquáticos tem chamado a atenção para o papel regulador dos microorganismos ligados ao ciclo do nitrogênio (Rysgaard *et al*., 1993). A importância do processo de desnitrificação neste ciclo em ecossistemas aquáticos é um tópico em expansão dentro das ciências aquáticas nos últimos 25 anos (Galloway *et al*., 2004). Este processo é realizado por bactérias anaeróbicas facultativas que, na ausência de oxigênio, reduzem óxidos de nitrogênio (NO_2^- e NO_3^-) a óxido nitroso (N_2O) e gás nitrogênio (N_2). Estes gases são liberados para a atmosfera resultando na perda de nitrogênio do sistema. Os fatores capazes de regular a atividade desnitrificante em ambientes aquáticos são, entre outros: a disponibilidade de nitrato, oxigênio, carbono orgânico dissolvido e fósforo (Golterman, 2004).

Segundo Piña-Ochoa & Álvarez-Cobelas (2006) a grande maioria dos estudos relativos às taxas de desnitrificação em ambientes aquáticos foram realizados entre as latitudes de 25ºN e 60ºN. Os dados estão em sua maioria restritos às zonas temperadas, havendo poucos dados relacionados ao processo de desnitrificação, ciclagem do nitrogênio e seus fatores reguladores na região tropical.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as taxas de desnitrificação e sua relação com as concentrações de nitrogênio, fósforo e oxigênio em duas lagoas costeiras tropicais. Desta maneira, pretende-se contribuir para o conhecimento da dinâmica do ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos tropicais e comparar os resultados obtidos com os dados provenientes de regiões temperadas.

Àrea de estudo

O presente estudo foi realizado nas Lagoas Cabiúnas (22°30'S e 42°W) e Imboassica (22°21'S e 41°46'W), situadas no município de Macaé, 190 Km a nordeste da cidade do Rio de Janeiro. São ecossistemas costeiros rasos, com profundidades de 1 a 4m. A primeira localiza-se na planície de Restinga do PARNA Jurubatiba e a segunda é uma lagoa urbana que recebe aporte de esgoto doméstico *in natura*.

Metodologia

Os processos foram avaliados através da metodologia de incubação da interface sedimento-água utilizando cores de acrílico, conforme descrito por Dalsgaard *at al*., (2000). Foram realizadas incubações mensais do sedimento de

novembro de 2000 a outubro de 2001. Com o auxílio de coletores do tipo "corer" (15,8 x 3,6 cm) cinco perfis de sedimento foram coletados na região limnética de cada um dos ambientes, além de amostras de água para a incubação e análise de nutrientes.

Em laboratório, após um período de estabilização, os testemunhos foram incubados para determinação das taxas de consumo de O_2 pelo sedimento através da diferença de concentração deste gás durante incubação de cerca de 3 horas. A homogeneização e mistura da coluna d'água foi garantida por um sistema magneto-imãs giratórios. Após este primeiro "set" de incubação, um segundo foi realizado para determinação das taxas de desnitrificação no sedimento. Após novo período de estabilização, 1ml de $^{15}NO_3^-$ 5 mM foi adicionado em cada um dos testemunhos. O tempo de incubação foi calculado segundo o tempo necessário para o consumo de aproximadamente 25% da concentração O_2 dissolvido presente no início da incubação, garantindo a ocorrência dos processos óxicos durante todo o experimento.

As taxas de desnitrificação foram obtidas através do método de pareamento isotópico descrito por Nielsen (1992). Esta metodologia consiste na adição de $^{15}NO_3^-$ à coluna d'água dos testemunhos, o qual difunde-se da faixa óxica do sedimento até a zona anaeróbia, onde ocorre o processo de desnitrificação. De acordo com princípios estequiométricos, o NO_3^- ($^{14}NO_3^-$ + $^{15}NO_3^-$) que se difunde da coluna d'água para o sedimento mistura-se randomicamente com o $^{14}NO_3^-$ produzido no sedimento pelo processo de nitrificação. A redução das duas formas isotópicas pelas bactérias desnitrificantes resulta na formação dos isótopos $^{14}N^{14}N$ ($^{28}N_2$), $^{14}N^{15}N$ ($^{29}N_2$) e $^{15}N^{15}N$ ($^{30}N_2$). Como as concentrações de $^{29}N_2$ e $^{30}N_2$ na atmosfera são muito reduzidas, a produção destes isótopos foi mensurada por espectrometria de massa. A partir das concentrações de $^{29}N_2$ e $^{30}N_2$, as concentrações de $^{28}N_2$ também foram calculadas permitindo a obtenção da taxa real do processo de desnitrificação.

Resultados

As médias das taxas de desnitrificação nos ambientes amostrados variaram entre 0,092 e 1,719 µmol $N_2\,m^{-2}.h^{-1}$ e apresentaram baixa amplitude de variação ao longo dos meses estudados (Fig.1).

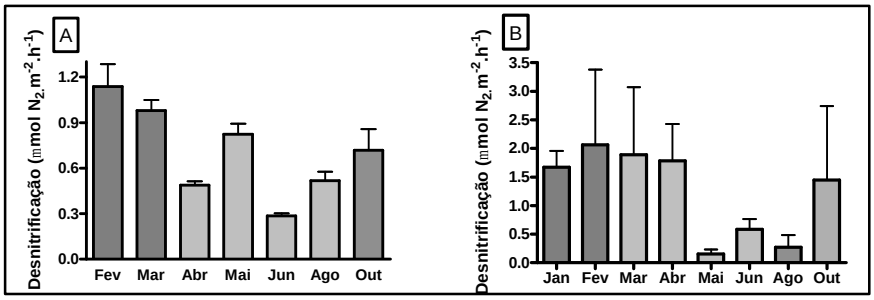


Figura 1: Taxa de desnitrificação mensal no sedimento das lagoas Imboassica (A) e Cabiúnas (B). As barras representam as médias e as barras de erro o desvio padrão.

Os lagos apresentaram baixas concentrações de nitrato (0,00 – 1,028 µM) e amônia (0,53 – 46,78 µM), além de alto consumo de oxigênio pelo sedimento (494,0 - 4486,0 µmol $O_2.m^{-2}.h^{-1}$). No entanto, as taxas de desnitrificação não apresentaram correlação significativa com nenhuma das variáveis testadas (Spearman, p>0,05) (Tab.1).

Tabela 1: Análise de correlação de Spearman (p<0,05) entre as taxas de desnitrificação e concentrações de nitrato, amônia e consumo de oxigênio no sedimento.

	r Spearman	*p*
Concentração NO_3^-	0,1692	0,5630
Concentração de NH_4^+	0,1209	0,6806
Consumo de O_2	0,0909	0,7787

Discussão

As taxas de desnitrificação foram extremamente baixas se comparadas às de lagos temperados, que chegam a apresentar taxas de 156,24µmol N_2 $m^{-2}.h^{-1}$ nos meses mais quentes do ano (Andersen, 1977). Segundo a revisão realizada por Piña-Ochoa & Álvarez-Cobelas (2006), lagos (em sua grande maioria temperados) apresentaram taxas de desnitrificação de 63 ± 52,5 µmol N_2 $m^{-2}.h^{-1}$ durante o verão. Nesta mesma revisão, os autores encontraram uma relação linear (r^2=0,86) entre a concentração de nitrato na água e a taxa de desnitrificação, seja ela no sedimento ou na coluna d'água. O limite para classificação entre alta e baixa disponibilidade de nitrato no ambiente foi de 50 µM NO_3^-, Este valor é aproximadamente 50 vezes acima do encontrado nas lagoas Cabiúnas e Imboassica, possível motivo pelo qual a relação entre nitrato e desnitrificação não tenha sido encontrada nestes ambientes.

Embora os lagos amostrados por este estudo apresentem alto consumo de oxigênio pelo sedimento, o que reduz a espessura da camada óxica, a baixa e constante disponibilidade de nitrato estaria limitando a atividade bacteriana mantendo baixas as taxas de desnitrificação o ano todo. O nitrato produzido no sedimento através da redução da amônia pelo processo de nitrificação pode ser a principal fonte de substrato para a desnitrificação em muitos ambientes aquáticos, especialmente naqueles de coluna d'água pobre em nitrato (Seitzinger, 1988). No entanto, a disponibilidade de amônia também foi bastante limitada nas lagoas estudadas que apresentaram em praticamente todos os meses concentrações menores que 10µM. Este valor chega a ser 10 vezes menor do que o observado para lagos temperados (Hasegawa & Okino, 2004), o que poderia estar limitando atividade nitrificante e uma conseqüente produção de nitrato.

Piña-Ochoa & Álvarez-Cobelas (2006) mostraram que ecossistemas lacustres apresentam alta variabilidade sazonal das taxas de desnitrificação e esta variabilidade foi significativamente maior em ecossistemas com alta disponibilidade de nitrato. Entretanto, sendo uma revisão baseada principalmente em ambientes temperados as causas sugeridas pelos autores para esta sazonalidade foram a variabilidade da disponibilidade de nitrato, que especialmente no caso de ambientes temperados varia de acordo com a pluviosidade (Kana et al., 1998), e o aumento da temperatura no verão, que também é mais expressivo em latitudes elevadas. Ao contrário do sugerido esta sazonalidade marcada nas taxas de desnitrificação não foi observada nas lagoas tropicais estudadas. A baixa e pouco variável concentração de nitrato observada durante o período de estudo além de limitar as taxas de desnitrificação teria também tamponado qualquer variabilidade sazonal existente. Ainda que outros fatores reguladores do processo como temperatura e presença de oxigênio variem ao longo do ano, a faixa restrita de variação do nitrato impossibilitaria a flutuação das taxas de desnitrificação.

Mesmo a lagoa Imboassica antropicamente impactadas por esgoto doméstico apresentou concentrações de nitrato e amônia relativamente constantes e muito abaixo das encontradas na maioria dos ecossistemas temperados. Esta disponibilidade de nitrato pode ser o principal fator regulador, ou mesmo o fator limitante da atividade desnitrificante em lagos tropicais, o que pode modificar uma parte importante da dinâmica do ciclo do nitrogênio nestes ecossistemas.

Bibliografia

An, S. & Joye, S.B. 2001. Enhancement of coupled nitrification-denitrification by photosynthesis in shallow estuarine sediments. *Limnol. Oceanogr*., **46** (1): 62-74.

Andersen, J. M. 1977. Importance of the denitrification process for the rate of degradation of organic matter in lake sediments. *In*: Golterman, H.L. (ed) *Interactions between sediment and fresh water*. Dr. W. Junk Publishers, The Hague, pp.: 357-362.

Dalsgaard, T. (ed) 2000. *Protocol handbook for NICE – Nitrogen cycling in estuaries.* Nielsen, L. P., Brotas, V., Viaroli, P., Underwood, G., Nedwell, D., Sundbäck, K., Rysgaard, S., Miles, A., Bartoli, M., Dong, L., Thornton, D. C. O., Ottosen, L. D. M., Castaldelli, G., Rysgaard-Petersen, N. National Enviromental Research Institute, Denmark, 62 pp.

Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R. & Voosmarty, C.J. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*., **70**:153-226.

Golterman, H. L. 2004. The chemistry of phosphate and nitrogen compounds in sediments. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. *Apud*: Piña-Ochoa, E. & Álvarez-Cobelas, M. 2006. Denitrification in aquatic environments: a cross-system analysis. *Biogeochemistry*., **81**: 111-130.

Hasegawa, T. & Okino, T. 2004. Seasonal variation of denitrification rate in Lake Suwa sediment. *Limnology*., **5**: 33-39.

Kana, T. M., Sullivan, M. B., Cornwell, J. C., Groszkowski, K. M. 1998. Denitrification in estuarine sediments determined by membrane inlet mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr*., **43** (2): 334-339.

Nielsen, L.P. 1992. Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *FEMS Microbiol. Ecol*., **86**: 357-362.

Piña-Ochoa, E. & Álvarez-Cobelas, M. 2006. Denitrification in aquatic environments: a cross-system analysis. *Biogeochemistry*., **81**: 111-130.

Rysgaard, S., Rysgaard-Petersen, N., Nielsen, L. P., Revsbech, N. P. 1993. Nitrification and denitrification in lake and estuarine sedments measured by 15N diluition techbique and isotope pairing. *Appl environ Biol*., **59** (7): 2093-2098.

Seitzinger, S. P. 1998. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems : ecological and geochemical significance. *Limnol. Oceanogr*., **33**: 702-724.

FRACIONAMENTO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE ÁREAS DISTINTAS NA BAÍA DE SEPETIBA

Jailson C. Dias*, Anderson C. Borges, Maria Antônia T. S. B. Ribeiro, Wilson Machado e Sambasiva R. Patchineelam

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, Niterói (RJ), Brasil, CEP 24020-007

* jcarddias@yahoo.com.br

ABSTRACT: This study investigated the phosphorus early diagenesis in coastal sediments from two areas with distinct biogeochemical characteristics in Sepetiba Bay. The area identified as P1 is located near *Pedra de Guaratiba* village, presenting a strong domestic effluent input, while the area identified as P2 is located near Sepetiba harbour. Subtidal sediments were sampled, located in front of mangrove forests. In order to identify and quantify different phosphorus forms the SEDEX method was used. Lead-210 activities were also measured to calculate sedimentation rates. The diverse forms of phosphorus have distinct behaviors between study areas. However, in both areas the predominant phosphorus fraction is that associated with iron oxyhydroxides, followed by the fraction associated with organic matter. Total phosphorus concentrations in surface layers of core P1 are 1.6 fold greater than in core P2. This is explained by a greater sewage influence in P1, whereas in P2 area phosphorus transported by coastal waters is diluted by Mazomba River waters. Consequently, diagenetic processes involving sedimentary phosphorus are different in the two areas, having a greater intensity in P1. There was evidence of phosphorus contamination in the two areas. However, the authigenic apatite precipitation was observed, implying in a phosphorus removal from cycling in the system.

Key-words: Phosphorus, SEDEX Method, Sepetiba Bay

INTRODUÇÃO

No ambiente aquático, o fosfato dissolvido é consumido durante o crescimento do fitoplâncton e regenerado durante a decomposição da matéria orgânica por bactérias e outros organismos heterotróficos. A maior parte da regeneração acontece na água, mas em ambientes relativamente rasos, tais como lagos, estuários e plataformas continentais, os sedimentos podem representar um importante papel na regeneração de fosfato (Fisher *et al.* 1982, Sundby 1992).

Neste sentido, partículas orgânicas, geradas por diversos processos na coluna d'água, são degradadas durante o processo de sedimentação ao fundo. Após sua deposição e incorporação na superfície do sedimento, essas partículas continuam a ser degradadas pela atividade microbiana e transformadas por outros processos físico-químicos e biogeoquímicos. Esta fase de transformação no sedimento é denominada diagênese recente. Depois da diagênese recente ocorre a acumulação de matéria no sedimento, ou seja, não há retorno deste material para o sistema (Schulz & Zabel 2000).

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o registro sedimentar dos processos diagenéticos recentes do fósforo em sedimentos costeiros da baía de Sepetiba (litoral sul do estado do Rio de Janeiro), visando um estudo comparativo entre um ambiente com forte influência de efluentes domésticos e outro com influência de rios adjacentes.

ÁREA DE ESTUDO

A área fisiográfica selecionada para este estudo é a baía de Sepetiba (Fig. 1), distante 60 km da capital fluminense e considerada o segundo maior portal de entrada para o mar da poluição produzida no território do estado do Rio de Janeiro, possuindo uma área de espelho d'água de aproximadamente 305 km^2 e um volume cerca de 2,56 x 10^9 m^3, com uma profundidade média de 6 m.

A escolha das áreas de amostragem na baía de Sepetiba baseou-se em um estudo prévio, realizado em dois perfis de águas intersticiais, onde o autor observa a ocorrência de reações diagenéticas intensas e uma forte influência de efluentes domésticos na área P1, evidenciada pelas altas concentrações de amônia, fósforo inorgânico dissolvido e alcalinidade previamente observadas (Metzger 2004).

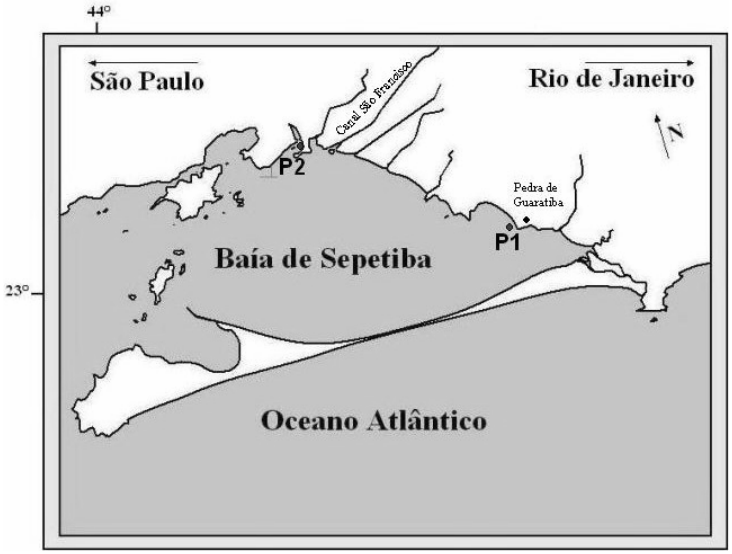


Fig. 1. Mapa de localização da área em estudo com a indicação dos pontos de amostragem. Escala aproximada: 1 cm ≅ 6 km.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletados sedimentos permanentemente submersos nas duas áreas de amostragem, sendo a P1 realizada em janeiro de 2005 e a P2 em fevereiro do mesmo ano.

As amostras fatiadas foram congeladas e, em seguida, liofilizadas durante 50 horas. Após a liofilização, as amostras foram maceradas em gral de ágata e, em seguida, acondicionadas em dessecador para posterior determinação das diferentes formas de fósforo através do método de extração seqüencial SEDEX, descrito por Ruttenberg (1990, 1992).

Também foram determinadas as taxas de sedimentação através da medição das atividades de chumbo-210, visando avaliar o histórico de acumulação das diferentes formas de fósforo. Para isso foi utilizado o modelo CIC, o qual assume que os sedimentos têm uma concentração inicial constante de chumbo-210 em excesso (Ivanovich & Harmon 1992).

O método SEDEX consiste, resumidamente, em cinco passos de extração: (I) P trocável ou fracamente adsorvido (P_{trc}); (II) P ligado a Fe (P_{Fe}); (III) apatita autigênica + apatita biogênica + P ligado a $CaCO_3$ (P_{aut}); (IV) apatita detrítica + outras fases remanescentes de P inorgânico (P_{det}); (V) P orgânico (P_{org}). Este método contém sub-etapas nos passos I, II e III, consistindo de lavagens com $MgCl_2$ e água, a fim de impedir a readsorção do fósforo dissolvido na superfície do sedimento (Ruttenberg 1990, 1992).

A leitura de absorvância dos extratos obtidos foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo UV/VIS Lambda-12), em 880 nm, após o tratamento das amostras de acordo com o método descrito por Koroleff (1983).

O erro relativo das análises realizadas pelo método SEDEX foi verificado através do uso do sedimento padrão de referência PACS-2 (*Esquimalt Harbour*, *BC*, *Canada*), certificado pelo *National Research Council Canada*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método SEDEX foi bastante útil na identificação e quantificação das diversas fases de fósforo sedimentar. O erro relativo para o fósforo total, calculado através de análises do sedimento padrão de referência PACS-2, foi de 4,4%.

A fração de fósforo associado com fases de ferro férrico (P_{Fe}) representa a maior parte ($\bar{x} = 32{,}4\%$) do fósforo no testemunho P1, seguida pelas frações orgânica ($\bar{x} = 30{,}6\%$), detrítica ($\bar{x} = 16{,}4\%$), trocável ($\bar{x} = 12{,}8\%$) e autigênica ($\bar{x} = 7{,}8\%$). No testemunho P2, as frações predominantes também são P_{Fe} ($\bar{x} = 38{,}3\%$) e P_{org} ($\bar{x} = 33{,}9\%$), seguidas pelas frações detrítica ($\bar{x} = 14{,}0\%$), autigênica ($\bar{x} = 7{,}3\%$) e trocável ($\bar{x} = 6{,}5\%$). As Figuras 2 e 3 ilustram as distribuições percentuais das diferentes formas de fósforo sedimentar nos testemunhos P1 e P2, respectivamente.

Os conteúdos das diversas formas de fósforo apresentam flutuações irregulares em determinados intervalos de profundidade, possivelmente devido a mudanças na distribuição granulométrica dos sedimentos. Já que o fósforo está associado com as frações finas (Salomons & Gerritze 1981), essas flutuações na distribuição granulométrica poderiam, certamente, afetar as concentrações de fósforo também.

As taxas de sedimentação foram calculadas dividindo-se a constante de decaimento do chumbo-210 (0,0311 ano^{-1}) pelo módulo do coeficiente angular da reta, produzindo valores de 0,71 e 0,68 cm ano^{-1} para os testemunhos P1 e P2, respectivamente. Tais valores correspondem a períodos de aproximadamente 43 anos (1962-2005) para o testemunho P1 e 53 anos (1952-2005) para o testemunho P2.

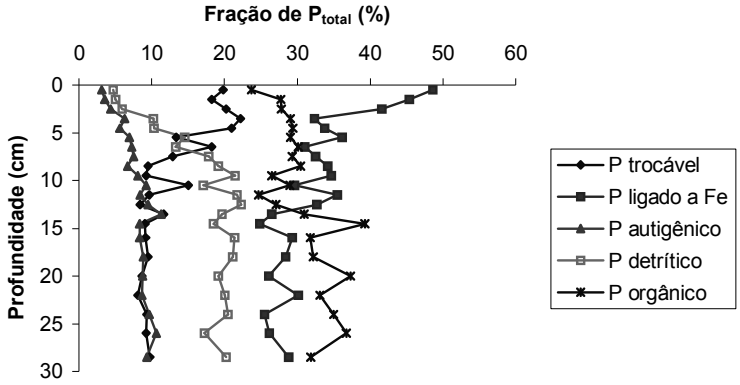


Fig. 2. Distribuição percentual das diferentes formas de fósforo ao longo do testemunho P1.

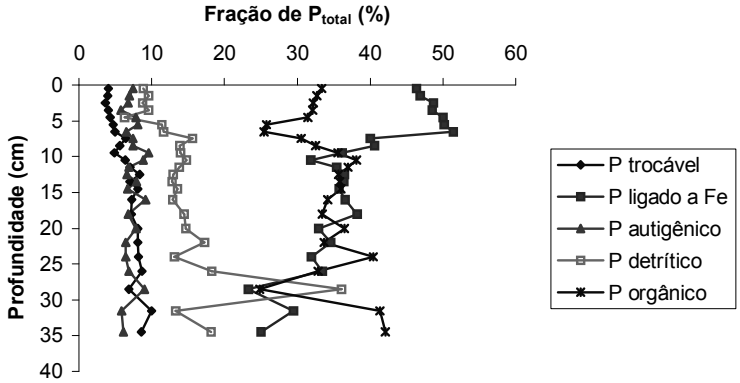


Fig. 3. Distribuição percentual das diferentes formas de fósforo ao longo do testemunho P2.

De maneira geral, os dados obtidos neste trabalho representam um curto período de tempo na história do corpo d'água refletida nos testemunhos amostrados, quando comparado com outros estudos (Morse & Cook 1978, Ruttenberg 1990, Ruttenberg & Berner 1993, Slomp *et al.* 1996, Ruttenberg & Goñi 1997), realizados com testemunhos profundos de áreas, geralmente, não-degradadas.

Os resultados mais importantes da extração seqüencial de fósforo sugerem que o mineral apatita está sendo formado autigenicamente em sedimentos das áreas P1 e P2. Porém, devido aos efeitos do incremento de rejeitos domésticos na área P1, a tendência geral é de aumento de P_{aut} nos últimos 15 anos da data de coleta, enquanto que na área P2 ocorre uma tendência de aumento contínuo. Por outro lado, o fósforo associado com fases de ferro férrico (P_{Fe}) é um importante reservatório de fósforo, especialmente na área P2.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos neste trabalho mostram que as diversas formas de fósforo possuem comportamentos distintos nas duas áreas estudadas. Porém, em ambas a fração de fósforo predominante é aquela associada com fases de óxi-hidróxidos de ferro, seguida pela fração associada à matéria orgânica.

A contaminação por fósforo foi evidenciada nas duas áreas amostradas, sendo as concentrações de fósforo total nas camadas mais superficiais do testemunho P1 cerca de 1,6 vezes maiores que aquelas encontradas para o testemunho P2.

Os valores encontrados para as diferentes formas de fósforo evidenciam que as reações diagenéticas ocorrem nos dois ambientes, sendo mais intensas em P1, incluindo transformações de P_{org} em P_{trc}, o qual, por sua vez, pode ser adsorvido na superfície de óxi-hidróxidos de ferro, se transformando na fração P_{Fe}. As fases de óxi-hidróxidos de ferro atuam como um reservatório temporário de fósforo, ou seja, quando o ambiente se torna anóxico, o P_{Fe} é liberado para a água intersticial, podendo precipitar na forma de um mineral autigênico (P_{aut}), ser assimilado biologicamente ou ser transportado por difusão ou advecção.

Os conteúdos de P_{aut} encontrados neste trabalho são baixos quando comparados com outros estudos realizados em sedimentos profundos de áreas, geralmente, não-degradadas. Assim sendo, a precipitação autigênica de apatita, que retira o fósforo da ciclagem do sistema, não parece ser suficiente para reduzir a eutrofização da baía de Sepetiba provocada pela entrada de matéria orgânica enriquecida em fósforo.

REFERÊNCIAS

Fisher T. R., Carlson P. R., Barber R. T. 1982. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **14**: 101-116.

Ivanovich M. & Harmon R. S. (Eds.) 1992. *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental science*. 2 ed., Oxford Science Publications, New York, 910 pp.

Koroleff F. 1983. Determination of phosphorus. *In*: K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling (eds.) *Methods of seawater analysis*. 2 ed., Verlag Chemie, pp.: 125-139.

Metzger E. 2004. *Processus de transfert benthique du cadmium dans deux écosystèmes côtiers, la Baie de Sepetiba (Brésil-RJ) et l'Étang de Thau (France-34)*. Thèse de Doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot, 250 p.

Morse J. W. & Cook N. 1978. The distribution and form of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments. *Limnology and Oceanography*, **23**: 825-830.

Ruttenberg K. C. 1990. *Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments: Implications for the marine phosphorus budget*. PhD thesis, Yale University, 375 p.

Ruttenberg K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **37**: 1460-1482.

Ruttenberg K. C. & Berner R. A. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**: 991-1007.

Ruttenberg K. C. & Goñi M. A. 1997. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}C_{oc}$ in artic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, **139**: 123-145.

Salomons W. & Gerritse R. G. 1981. Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. *The Science of the Total Environment*, **17**: 37-49.

Schulz H. D. & Zabel M. (Eds.) 2000. *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, 455 pp.

Slomp C. P., Epping E. H. G., Helder W., Raaphorst W. V. 1996. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *Journal of Marine Research*, **54**: 1179-1205.

Sundby B. 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **37**: 1129-1145.

Heterogeneidade da composição de Terra Preta de Índio.

MADDOCK, J.E.L.[1] , SOARES, R.[1], MADARI, B.E.[2],

[1] Departamento de Geoquímica -Universidade Federal Fluminense, [2]Embrapa Arroz e Feijão, Goiânia,Go.
jmaddock@geoq.uff.br

RESUMO: Terra Preta do Índio é solo encontrado em várias localidades na Amazônia que possui conteúdo muito maior de carbono orgânico, estendendo até maior profundidade, e geralmente maiores teores de Ca, Mg e P, que aqueles encontrados em solos típicos da selva Amazônica. Acredita-se a sua origem antropogênica, pré-colombiana. Substâncias húmicas (SH) de Terra Preta de Índio (TPI) em duas áreas, do município de Rio Preto da Eva - Amazonas - foram extraídas e suas frações foram quantificadas, com o objetivo de se determinar a distribuição espacial e em profundidade das frações humificadas da matéria orgânica do solo (MOS). As SH foram separadas nas três frações: Ácidos Fúlvicos (AF), Ácidos Húmicos (AH) e Humina (H). Também foram determinadas concentrações dos nutrientes Ca, Mg e P nos solos. Na primeira área, no qual o solo está sob capoeira há 10 anos, se encontrou maior fração do C como AF seguido por AH e H. Na segunda área, sob capoeira por mais de 20 anos encontrou-se a maior fração foi como H, seguida de AF e AH. Com exceção dos poucos centímetros superficiais, estes solos não possuíam conteúdos excepcionais de nutrientes e estes, com as frações de carbono orgânico, mostraram grande variabilidade espacial. A grande heterogeneidade encontrada pode ser devida à própria origem destes solos (influência antrópica) e também ao tempo de cultivo o que reflete numa distribuição mais heterogênea das propriedades do solo.

ABSTRACT: Terra Preta do Índio (TPI) is the name given to black soils found in various locations in the rainforest of the Amazon and surrounding regions, that has a much higher organic carbon content, extending to greater depths, and generally higher Ca, Mg and P contents, than those found in typical, leached, rainforest soil. This soil is believed to be of pre-columbian anthropogenic origin. Humic substances were extracted from sectioned cores of TPIs, taken at four points in each of two areas in the municipality of Rio Preta da Eva, in the region of Manaus, Amazonas, Brazil, and separated into fulvic acid (FA), humic acid (HA) and humin (H) fractions. The concentrations of nutrients, Ca, Mg and P were also determined. In the first area whose vegetation cover for the last 10 years had been scrub, the result of clear cutting forest, FA was the predominant form of organic C, followed by HAQ and H. In the second area, under scrub for at least 20 years, most C was as H, followed by FA and HA. Beyond the first few centimeters, nutrient element concentrations were not exceptional, compared with common Amazonian soils, and the concentrations of these nutrients, as well as organic C, were very variable on a smallish special scale. This great heterogeneity was probably due to the soils' anthopogenic origin.

Palavras-chave: Solo antropogênico**,** substâncias humicas, fertilidade.

INTRODUÇÃO: A maior parte dos solos agricultáveis na Região Amazônica são ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica e baixa fertilidade. O solo é, portanto, um fator limitante para a produtividade e sustentabilidade de sistemas de produção agrícola nesta região.

Nesta mesma região ocorrem solos denominados de Terra Preta de Índio/Arqueólogica (TPI), geralmente altamente férteis com elevados teores de P, Ca, Mg, Zn, Mn e com teor elevado de matéria orgânica estável (KERN & KAMPF 1989; KERN 1996). Aparentemente, as TPIs formam microecossistemas próprios que não se esgotam rapidamente, mesmo nas condições tropicais em que estão expostos ou sob uso agrícola. A hipótese mais aceita atualmente para explicar a sua origem é que as TPIs teriam sido formadas, possivelmente não intencionalmente, pelo homem pré-Colombiano (WOODS, McCANN, 2001), pela disposição de dejetos domésticos em áreas adjacentes a assentamentos habitacionais de permanência relativamente longa.

As amostras foram retiradas em duas áreas de TPI, localizadas na área do município de Rio Preto da Eva, AM, na propriedade Roda de Fogo. A primeira área tem solo sob capoeira de 10 anos próximo a um pasto, o solo foi classificado como Argissolo Amarelo Distrófico antrópico de textura arenosa/média. A profundidade do horizonte A, o horizonte com alto conteúdo de matéria orgânica, foi de 82 cm, comparado com os 10 a 30cm observada em solo não TPI, amostrado na mesma região. Também, foi observada a presença de poucos cacos cerâmicos (<1%) nos três primeiros horizontes (Au1-3, até 58 cm).

A segunda área contém solo sob floresta secundária, sendo o solo da mesma classificação. A profundidade do horizonte A foi 58cm, e verificou-se a presença de muito poucos fragmentos cerâmicos (<<<1%) nos três primeiros horizontes (Au1-3, até 32 cm).

MATERIAL E MÉTODOS: Cada área foi amostrada em 4 pontos sendo um ponto central e 3 pontos de amostragem ao redor deste em 50m de distância do ponto central. Em cada ponto foram coletadas amostras em 7 profundidades (0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm).

Foram determinados os carbonos (C) totais pelo método Walkley-Black modificado (oxidação com dicromato), alguns parâmetros físicos e químicos (EMBRAPA, 1997), assim como o teor das três frações das substâncias húmicas em cada ponto de amostragem em todas as profundidades: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (H), usando o método descrito por BENITES et al. (2003), Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Características físicas e químicas do perfil de solo da 1a área.

Horizonte		Composição granulométrica da terra fina (g kg^{-1})				pH (1:2,5)	Complexo $cmol_c/kg$			Sortivo		$\frac{100.Al^{3+}}{S+Al^{3+}}$	
Simb.	Prof. Cm	Areia grossa 2-0,20 mm	Areia fina 0,20-0,05 mm	Silte 0,05-0,002 mm	Argila <0,002 mm	Agua	Ca^{2+}	Mg^{2+}	S	Al^{3+}	V %	%	P mg kg^{-1}
Au1	0-18	592	164	61	183	5,3	3,4	0,2	3,7	0,2	34	5	7
Au2	-40	631	162	45	162	5,5	1,3	0,3	1,6	0,5	17	24	18
Au3	-58	616	178	44	162	5,2	0,6		0,6	0,7	8	54	16
A4	-82	625	161	33	181	5	0,2		0,2	0,7	4	78	9
BA	-108	554	149	35	262	5	0,2		0,2	0,5	6	71	3
Bt1	-163	536	151	31	282	4,9	0,1		0,1	0,4	4	80	3
Bt2	-200	558	153	27	262	4.9	0,1		0,1	0,3	5	75	3

Tabela 2. Características físicas e químicas do perfil de solo da 2a. área.

Horizonte		Composição granulométrica da terra fina (g kg^{-1})				pH (1:2,5)	Complexo Sortivo $cmol_c/kg$					$\frac{100.Al^{3}}{+}$	
Simb.	Prof. Cm	Areia grossa 2-0,20 mm	Areia fina 0,20-0,05 mm	Silte 0,05-0,002 mm	Argila <0,002 mm	Agua	Ca^{2+}	Mg^{2}_{+}	S	Al^{3+}	V %	$S+Al^{3+}$ %	P. mg kg^{-1}
Au1	0-4	668	101	48	183	4,1	0,3	0,4	1,4	4	78	4	
Au2	-20	541	114	81	264	4,2	0,1	0,1	2,1	1	95	1	
Au3	-32	543	106	67	284	4,6	0,1	0,1	1,5	1	94	1	
A4	-45	506	122	47	325	4,5	0,1	0,1	1,3	1	93	1	
A5	-58	481	128	46	345	4,7	0,1	0,1	0,9	1	90	1	
AB	-73	464	122	49	365	4,6	0,1	0,1	0,9	2	90	1	
BA	-106	473	119	44	364	4,5	0,1	0,1	0,7	3	87	1	
Bt1	-152	502	103	32	363	4,6	0,1	0,1	0,6	5	86	1	
Bt2	-200	466	101	110	323	4,5	0,3	0,3	0,5	14	62	1	

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A distribuição do C total entre os pontos de amostragem foi mais variável na 1a área, refletindo o efeito de uso recente (capoeira), principalmente na camada superficial (Figura 1). A distribuição em profundidade do C total na 2a área representou um padrão normalmente encontrado sob floresta.

A distribuição vertical das frações AH, AF e H nas duas áreas estudadas está apresentada nas Figuras 1 e 2. Na 1a área (capoeira), na camada do solo que demonstra efeito antrópico (0-60cm) os processos de humificação originaram principalmente frações mais lábeis das substâncias húmicas. A maior parte dos produtos originaram ácidos fúlvicos (mais de 50%), que tem maior mobilidade no solo e menor parte sofreu processos de polimerização e condensação originando ácidos húmicos seguido de humina. A baixa relação AH/AF indica uma baixa humificação e lenta mineralização de grandes quantidades de material orgânico rico em N, P e Ca incorporado ao solo.

Na 2a área (floresta secundaria) na camada antrópica (0-40cm), apresentou-se uma distribuição mais equivalente dos teores das diferentes SH, conforme o aumento da profundidade dos perfis. Tal comportamento é verificado pela relação (AF+AH)/H, o qual manteve-se próxima a 1 em quase todas as camadas, dos perfis.

Sendo a fração AF bastante lábil, a abundância medida desta fração depende da época de amostragem, do tempo e condições de armazenamento de amostras e do uso do solo. A distribuição das três frações foi bastante variável entre os pontos de amostragem em ambas as áreas estudadas. Grande heterogeneidade na distribuição de teores de outros parâmetros químicos foi também observada em outras áreas de ocorrência de Terra Preta de Índio (KERN,

1996). A possível razão para a grande heterogeneidade é a própria origem destes solos (influência antrópica). Outra razão para a maior heterogeneidade da 1a área pode ser no uso recente deste solo que tem como cobertura atual uma capoeira de 10 anos. Na 2a área reflete a existência de uma cobertura vegetal mais estabelecida (>20 anos) que provavelmente promove uma distribuição mais homogênea de propriedades do solo, incluindo a distribuição horizontal do C total e das frações mais estáveis (AH e H) da MOS.

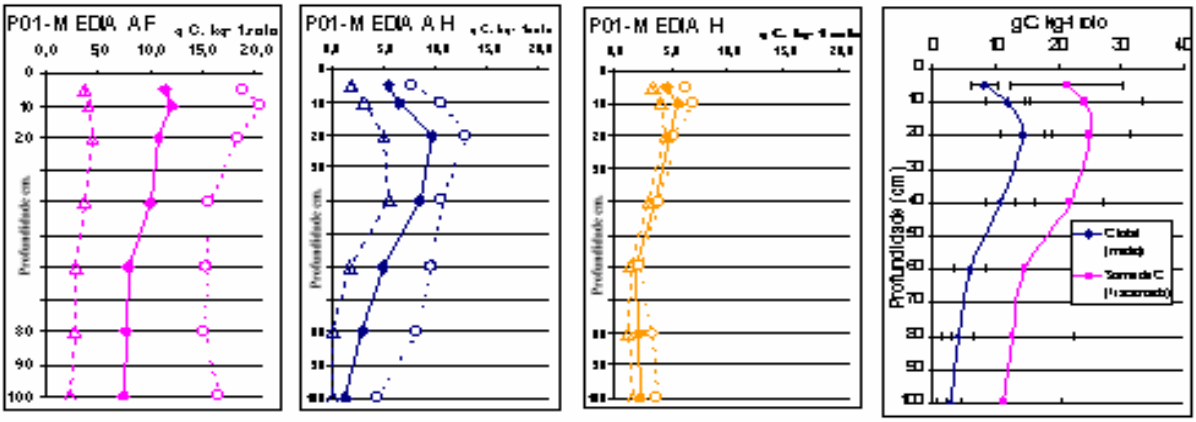


Figura 1. Distribuição vertical das frações humificadas da MOS e do C total na 1a área.

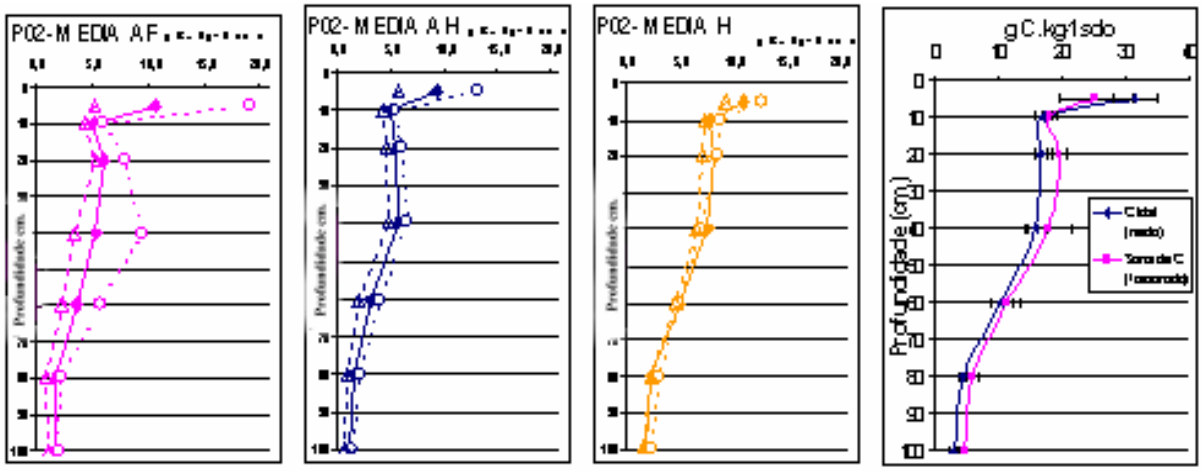


Figura 2. Distribuição vertical das frações humificadas da MOS e do C total na 2a área.

As concentrações dos nutrientes estudados foram acima de valores típicos de solos Amazônicos na parte superior do solo da 1a área mas a 2a mostrou teores e distribuições verticais destes típicos dos solos não antrópicos de floresta. Foram encontradas as maiores contribuições pelo cátion Ca^{2+}, que em TPI é um indicativo de ser oriundo de rejeitos de alimentos de origem animal com carapaça. (Kern, Costa, 1997; Costa, Kern, 1999). Deve-se ressaltar que os solos de TPI apresentam-se com drenagem muito mais elevada do que os solos não-TPI's, tornando-as muito mais lixiviáveis do que nos solos não-TPI. Sendo as áreas de atividade antropogênica pré-histórica e possuírem baixos teores de Ca e Mg, pode-se supor também que sejam áreas intencionalmente mais limpas pela população pré-Colombiana, como foi evidenciado por Kern (1996) em um sitio arqueológico no estado do Pará. Os teores de Fósforo foram extremamente reduzidos em todos os perfis, tal elemento em altas concentrações serve de atributo diagnóstico para TPI's, porém por ser resultante da deposição não uniforme de dejetos domésticos encontram-se na literatura, casos de alta variabilidade espacial deste elemento em um mesmo sítio arqueológico (Kern, Kampf, 1989; Kern, 1996), indo de teores altos a baixos como no presente estudo, reforçando a hipótese de que as áreas P01 e P02 tenham sido intencionalmente mais limpas.

CONCLUSÕES: Para os solos deste estudo inferiu-se uma baixa intensidade dos processos de condensação e síntese, justificado pelos menores teores de ácidos húmicos. Assim como uma alta variabilidade espacial e em profundidade dos teores das Substâncias Húmicas em solos antrópicos amazônicos. Adicionalmente, houve indício que a alta fertilidade do TPI, avaliada pelo conteúdo de elementos nutrientes não resistiu a longo período sob vegetação de capoeira, após desmatamento.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BENITES, V.M.; MADARI, B.E.; MACHADO, P.L.O.A. (2003) Extração e fracionamento quantitativo de substancias húmicas: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Comunicado Técnico 16, 7p.

COSTA, M.L. da; KERN, D.C. (1999) Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. Journal of Geochemical Exploration, v. 66, 369–385,

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. (1997) Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solos. 2. Ed. Rio de Janeiro, 212p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos 1).

KERN, D.C. (1996) Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com Terra Preta na Floresta Nacional de Caxiuanã (Portel-Pará). Tese (doutorado em Geoquímica), Curso de pós-graduação em Petrologia e geoquímica, UFPA, Belém.

KERN, D.C. & KÄMPF, N. (1989) Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná, Pará. *R.Bras.Ci.Solo*, v.13, p.219-225.

WOODS, W.I.; McCANN, J.M. (2001) El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonía. In: HIRAOKA, M.; MORA, S (eds.), Desarrollo Sostentible en la Amazonía. p. 23-30.

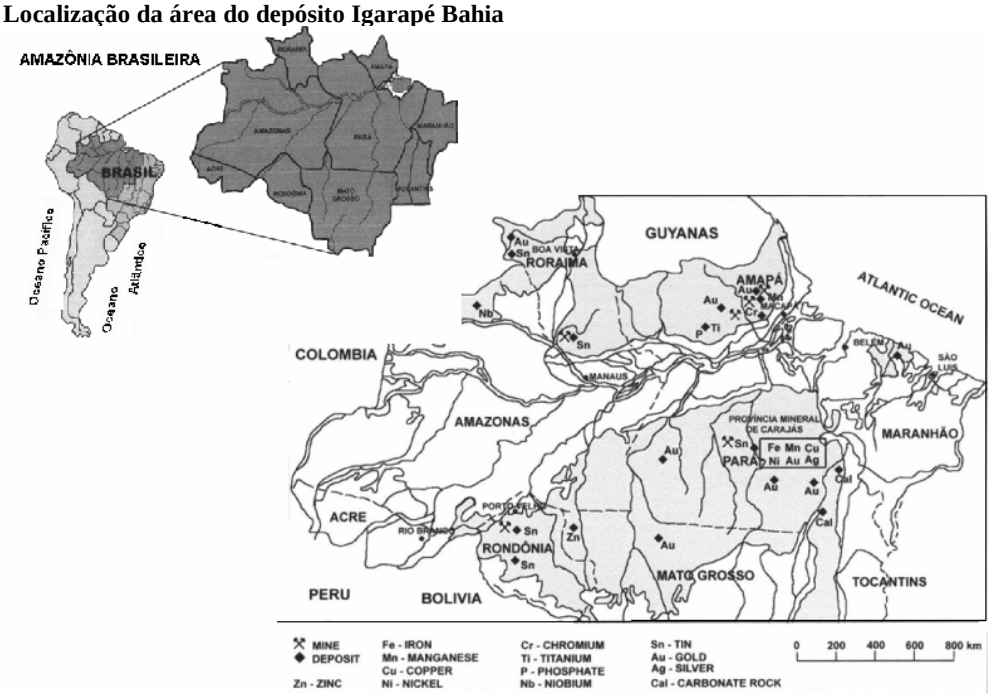
Título: Comportamento geoquímico dos metais pesados produzido pela alteração supergênica de rochas mineralizadas em cobre e ouro: estudo de caso na mina Igarapé Bahia, Carajás (PA)

Rosely Aparecida Liguori Imbernon[1], Claúdio Gerheim Porto[2], Sonia Maria Barros de Oliveira[3], Maria Cristina Motta de Toledo[1,3], Nely Palermo[4],

The Igarapé-Bahia primary Cu-Au deposits in the Carajás Mineral Province, Pará, Brazil, is hosted by hydrothermally altered fragmental rocks of the major Archean metavolcano-sedimnatary Itacaiúnas Group. Anphibole, quartz, gold and a series of accessory minerals containing elements such as Co, Mo, W, F, P, U, Mn, Pb, Sn, Te, Ag, B, Cl, and REE are also present in the matrix.
The Igarapé Bahia deposit is an example of supergene gold mineralization in which gossans system is recovered by laterite system formed by brecciated lateritic iron crust, a dismanttled iron crust or stone-lines and latossols. Geochemical associations of trace elements are variable and reflect mainly the chemical and mineralogical variations from the primary rock wich geochemical signatures were characterized by Au, Ag, Cu, As, REE and others trace elements.

Introdução:
O depósito Igarapé Bahia está localizada cerca de 450 km a sudoeste de Belém, Estado do Pará, no distrito mineral de Carajás (Fig. 1). Ocorre no domínio transcorrente do cinturão de cisalhamento Itacaiúnas, de idade Arqueana, representado pelo Grupo Grão-Pará, e constituído pelas Formações Parauapebas (metabasaltos e metadacitos), Carajás (formações ferríferas bandadas) e Águas Claras (rochas metassedimentares) (Dreher *et al.*, 2005).

Figura 1 – Localização da área do depósito Igarapé Bahia



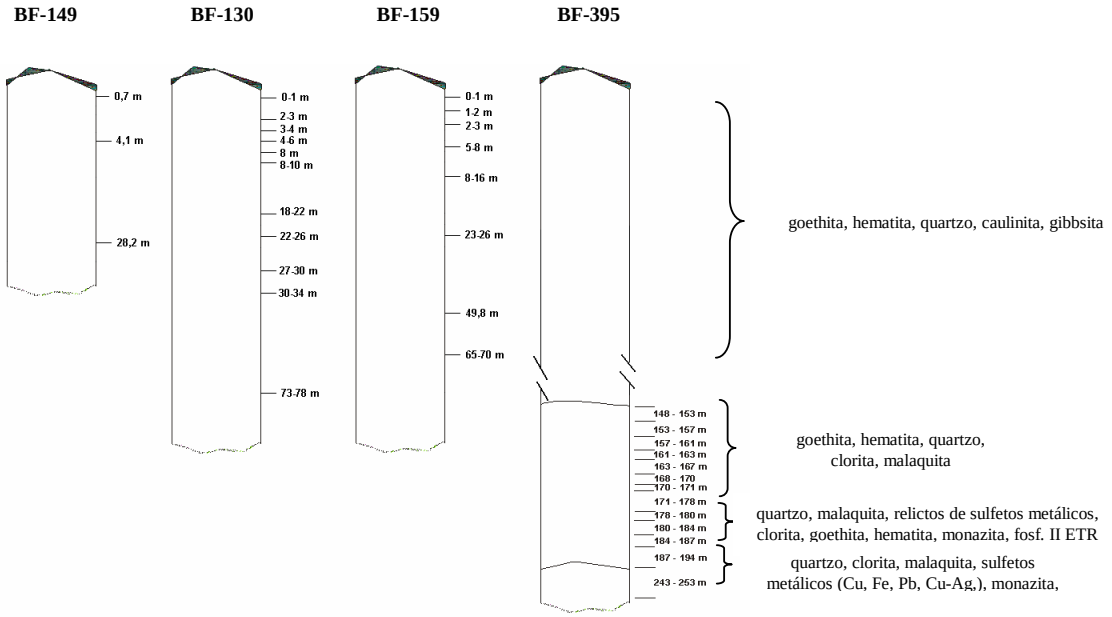
O depósito, explorado pela Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), consiste de uma cobertura *gossan*-laterita a partir da qual é extraído ouro. A mineralização de cobre e ouro primários está associada a zonas de sulfetos maciços ou disseminados, com extensão e espessura variável, com nítido controle estrutural por zonas de cisalhamento, além de um intenso hidrotermalismo caracterizado pela forte mistura de litologias e brechação (Dreher *et al.*, 2005).
A assinatura geoquímica no depósito é bem definida, principalmente pelos elementos Au-Cu-Mo, além de ETR, Pb, U e Te. Angélica *et al.* (1999), definem três grandes fases que resumem a evolução geológica supergênica: a fase de formação, na qual se desenvolveram os *gossans*; a lateritização matura, diferentemente da formação dos *gossans*, de

1 Escola de Artes, Ciências e Humanidades – Universidade de São Paulo - EACH/USP
2 Departamento de Geologia – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
3 Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo
4 Departamento de Geologia – Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ

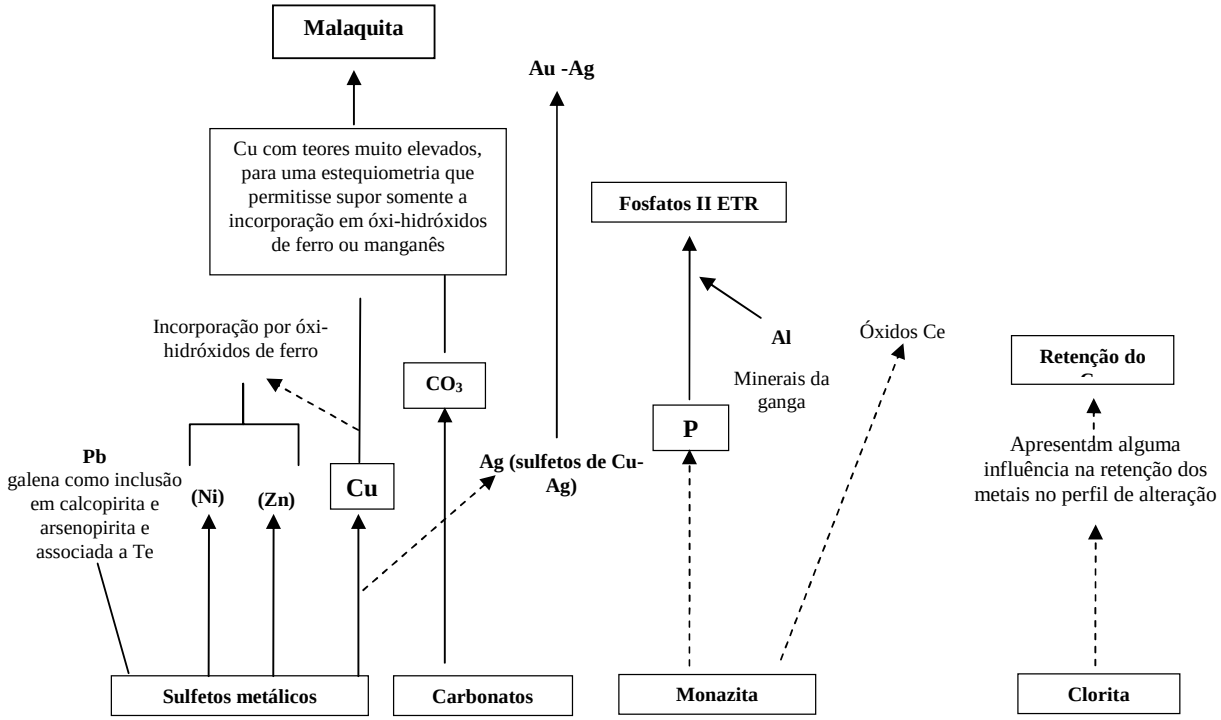
abrangência regional; e a pós-lateritização matura que envolve a transformação/intemperismo dos perfis, com a formação de latossolos e denudação da paisagem.
Para Angélica *et al.* (1999), as assinaturas geoquímicas observadas nos *gossans*, seriam incorporadas, em grande parte, pelas crostas lateríticas, diminuindo e/ou atenuando progressivamente em direção aos latossolos.

Evolução supérgena do depósito:
O regolito foi amostrado desde o latossolo, passando pelas zonas de crosta e ferruginosa nos furos de sondagem BF-130, BF-149, BF-159, e na passagem rocha fresca-saprolito no furo BF-395.
As análises por microscopia óptica, associadas às análises por difratometria de raios-X (DRX), indicaram uma mineralogia que bem distingue essa superposição dos materiais (Fig. 2). Para as amostras correspondentes a laterita (BF-130, 149 e 159) a composição mineral indicada por DRX é basicamente composta por óxi-hidróxidos de ferro, principalmente hematita e goethita, associadas a caulinita e gibbsita.
As amostras referentes ao conjunto BF-395, na profundidade de aproximadamente 180 metros, apresenta a mineralização primária em cobre (calcopirita e arsenopirita) associada a carbonatos (calcita), opacos (hematita, magnetita, ilmenita) e filossilicatos (flogopita, clorita). A mineralização primária, sob ação dos processos intempéricos, evolui para fases secundárias de cobre (malaquita).

Figura 2 – Esquematização espacial dos perfis amostrados



A evolução e maturação do *gossan* ocorrem com a liberação do cobre para o meio de alteração e fases secundárias outras, que não a malaquita. Os óxi-hidróxidos de ferro, assim como a clorita, são fases que podem incorporar metais pesados no perfil de alteração, e são descritos em depósitos de níquel (Silva *et al*. 1995), zinco (Imbernon *et al*, 1998) e cobre (Toledo-Groke *et al.* 1989; Oliveira *et al.*, 1995) exercendo o papel de armadilhas para tais metais. Esse comportamento geoquímico está associado a uma paragênese secundária que pode ser indicativa da mineralização subjacente.
Os estudos realizados nas amostras do depósito Igarapé-Bahia sugerem uma evolução geoquímica e mineralógica que pode ser sintetizada no esquema da Figura .



O cobre, nos sulfetos primários, ao decorrer e evolução do processo de formação do *gossan*, é liberado no meio de alteração sem, no entano, ser solubilizado e lixiviado do mesmo. A presença de carbonatos associados à mineralogia sulfetada primária libera íons CO_3^{-2} no meio, que permitirão a retenção parcial do Cu no perfil, formando carbonatos secundários de cobre (malaquita) (Fig. 4). A alta solubilidade dos íons carbonatos, no entanto, promovem a desestabilização das fases neoformadas portadoras de cobre (malaquita), e a precipitação de cuprita e cobre metálico são observadas. Minerais como os óxi-hidróxidos de ferro e filossilicatos (clorita), que também podem sofrer lixiviação de elementos estruturais mais solúveis (como potássio, cálcio, etc), podem incorporar o cobre, promovendo a retenção do metal no perfil ou no capeamento em superfície. De fato, as microanálises efetuadas em óxi-hidróxidos de ferro (Fig. 5) e em filossilicatos indicaram teores de Cu associados, que responderiam pelos teores do metal para as amostras, quando são observadas as análises das mesmas para elementos traços.

Os elementos terras raras (ETR) ocorrem principalmente como monazita, em diferentes níveis do perfil. Nas partes superiores, no entanto, é nítido o empobrecimento em cério na monazita, e observa-se a formação de fosfatos aluminosos secundários ricos em lantânio e óxido de cério (Fig. 5).

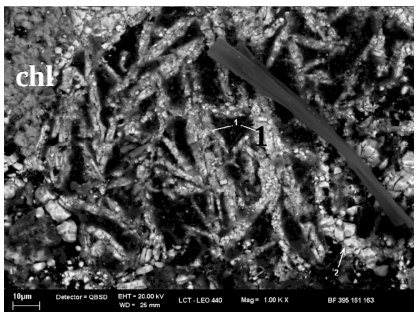
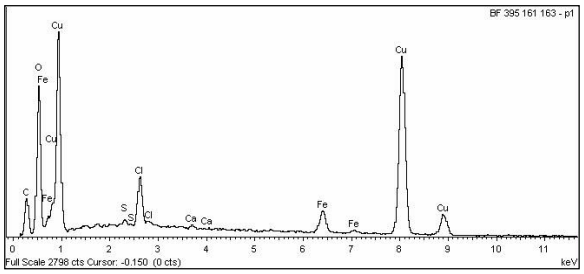


Figura 4 – Cristais de malaquita em matriz de goethita e filossilicatos



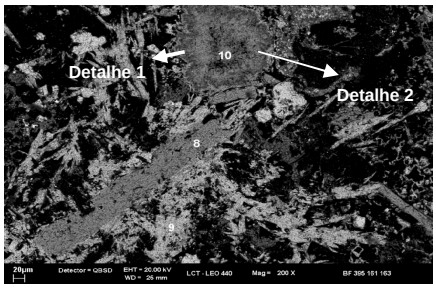
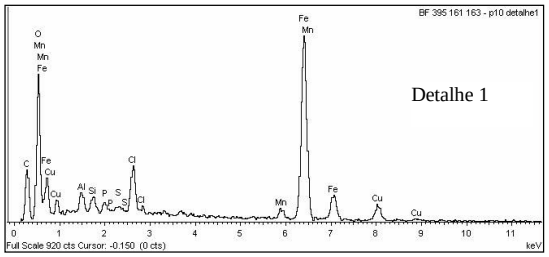
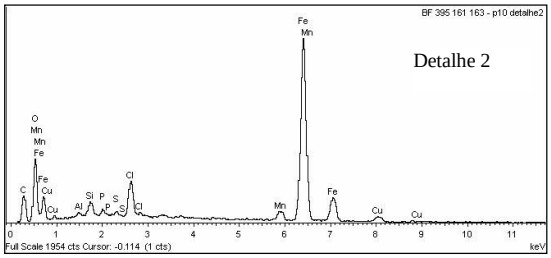


Figura 5 – Detalhe de nodulação de óxi-hidróxidos de ferro com Cu associado





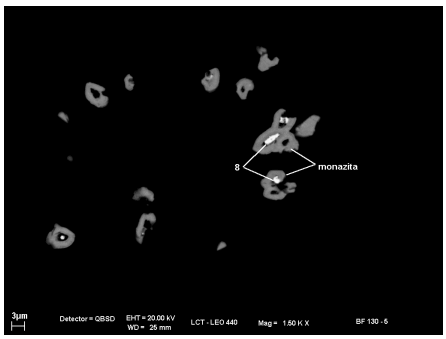


Foto 2 – Detalhe de nodulação de óxi-hidróxidos de ferro com Cu associado

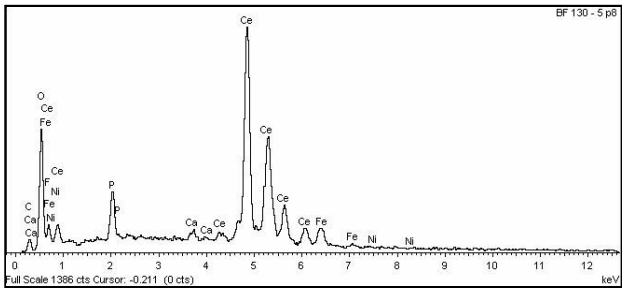


Figura 5 – Detalhes em espectro da amostra

Referências Bibligráfica:

Angélica, R.S.; Costa, M.L.; Poellmann, H. 1999. Mineralogy and geochemistry of gold-bearing gossans and laterites from the Igarapé-Bahia and Águas Claras deposits, Carajás, Brazil. In: 19th. Int. Geochemical Exploration Symposium. Vancouver.

Carvalho e Silva, M.L.M. & Oliveira, S.M.B. 1995. As fases portadoras de níquel do minério laterítico do Vermelho, Serra dos Carajás (PA). Rev. Bras. Geociências. **25**(1):69-78.

Dreher, A.M.; Xavier, R.P.; Martini, S.L. 2005. Fragmental rocks of the Igarapé Bahia Cu-Au deposit, Carajás Mineral Province, Brazil. Rev. Bras. Geociências. **35**(3):359-368.

Ildefonse, Ph.; Manceau, A.I.P.; Prost, D.; Toledo-Groke, M.C. 1986. Hidroxy-Cu vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajás, Brazil. Clay and Clay Min. **34**(3)?338-345.

Imbernon , R.A.L..; Oliveira, S.M.B.; Blot, A.; Magat, P. 1999. Os chapéus de ferro associados ao depósito de Pb-Zn-Ag na região de Canoas, Adrianópolis (PR) – Evolução geoquímica e mineralógica. Geoch. Bras. **13** (2): 145 – 16. Brasil.

Oliveira, S.M.B.; Silva, M.L.M.C.; Toledo, M.C.M. de . 1995. The role of residual 2:1 phylosilicates in lateritic metallogenesis:Ni and Cu deposits in Serra dos Carajás, Brazilian Amazonia. Geoch. Bras. **9**(2):161-171.

Porto, C. G. 1998. Gold and tellurium distribution in the stone line lateritic profile of the Posse deposit, Central Brazil. In: REGOLITH 98. Kalgoorlie.

Santos, P.F. (2006). Abordagem estraqtigrafica dos regolitos na mina de Ig Bahai, Carajas. Tese MSc IGEO, UFRJ, 115p.

Toledo-Groke, M.C.; Parisot, J.C.; Melfi, A.J.; Boulange, B. 1989. Altération dês biotites dans lês roches cupriféres de Salobo 3 A, Carajás, Brésil – Association du cuivre aus phylosilicates secondaires. Geodynamique. Paris:ORSTOM-France. **4**(2):151-160.

INFLUÊNCIA DA DISPOSIÇÃO OCEÂNICA DE ESGOTOS, POR MEIO DE EMISSÁRIO SUBMARINO, SOBRE A GEOQUÍMICA E MICROFAUNA DA ENSEADA DO ARAÇÁ, CANAL DE SÃO SEBASTIÃO, SP

Andreia C. Teodoro[1], Silas Gubitoso[1], Wânia Duleba[1], Silvio M. Prada[2], Luciana S. Filippos[1]

1 – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP. waduleba@uol.com.br
2 – Centro de Estudos Químicos – UNIFIEO – Centro Universitário FIEO. Av. Franz Voegeli, 300, Bloco Branco, 4º andar, CEP 06020-190, Vila Yara, Osasco, SP.

ABSTRACT – The main of this study was analyze the influence of sewage outfall submarine of Araçá Bay, São Sebastião Channel, Brazil, upon the local sedimentology and upon foraminiferal assemblages. Grain size, geochemical and composition of foraminiferal assemblages analysis were realized in nine samples of surface sediments in the vicinity of the outfall submarine diffusers. The samples were collected in July 2005. The grain size and geochemical results demonstrated that the area around the submarine outfall is composing of sandy sediments (fine sands) rich in nutrients and decomposing organic matter (O.M.). The values of ratios C/N and C/P indicated that the O.M represents a mixing of marine and continental material with strong bacterial components. The values of ratios C/S indicated predominance of environment with strong reducing characteristics. The living foraminiferal assemblages analysis indicated less density and richness of species in points with high sulfur and organic phosphorus contends.
Key words: sewage submarine outfall, foraminifers, geochemical

INTRODUÇÃO

O lançamento de esgotos domésticos sem tratamento na orla costeira é uma prática usual que ocorre em vários municípios litorâneos brasileiros. Na tentativa de mitigar esta situação, os governos municipal e estadual têm agido em conjunto, na tentativa de diminuir o número de esgotos clandestinos.

Dentre estas iniciativas, estão os emissários submarinos de esgoto, que apresentam menor custo que as estações de tratamento de esgoto. Contudo, apesar dos emissários serem alternativamente viáveis, há uma série de precauções que devem ser tomadas, no intuito de garantir a qualidade das águas, bem como a preservação do ecossistema litorâneo.

Isto porque, os efluentes lançados pelos emissários submarinos, passam apenas por um tratamento de pré-condicionamento, que consiste na retirada de material mais grosso, seguido da cloração, para eliminar os microorganismos patogênicos. Ou seja, toda a porção orgânica e inorgânica do esgoto original não é eliminada. Os efeitos adversos causados ao ecossistema podem ser imediatos ou não, o que faz com que o monitoramento da região onde ocorre a disposição do efluente seja de grande importância. Uma das formas de estudo é a análise geoquímica dos sedimentos em conjunto com o estudo da microfauna bentônica. Os sedimentos por representarem o depósito final do material particulado e dos poluentes a eles associados, e a microfauna bentônica, pela capacidade de registrar alterações físico-químicas ocorridas no presente, bem como pretéritas.

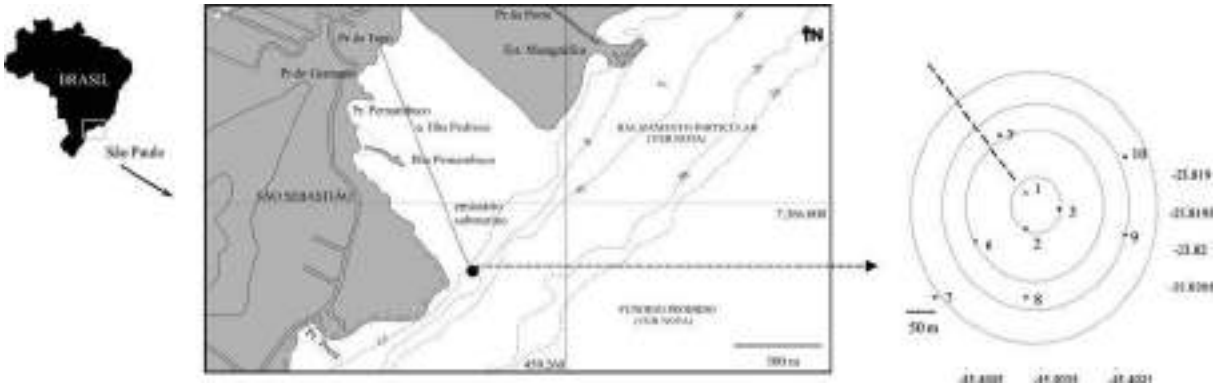
Diante do exposto, o objetivo do presente estudo foi analisar alterações sedimentológicas e da microfauna (foraminíferos) que podem ocorrer em região próxima aos difusores do emissário submarino do Araçá.

ÁREA DE ESTUDO

A enseada do Araçá (Fig. 1), localizada no lado continental do Canal de São Sebastião (23º40’ e 24º00’S, 45º30’ e 45º14’W), é um embainhamento artificial formado durante a construção do porto de São Sebastião. Apresenta profundidades máximas de 10 m em sua desembocadura tornando-se mais estreita e rasa rumo ao continente.

Apresenta pequena declividade e é amplamente descoberta durante as marés baixas. As marés variam entre os níveis médios de + 2,06 m (máximo), + 1,15 m (médio) e -0,04 m (mínimo) (Brasil Lima, 1998). Possui algumas ilhotas distribuídas em seu interior e três pequenas praias: Pernambuco, Germano e Topo.

Nesta enseada localiza-se o emissário submarino do Araçá, o qual está em operação desde 1990. O emissário do Araçá foi construído pela SABESP, e atende a uma população máxima de 21.396 habitantes. É composto por duas partes sendo uma terrestre, com início na praia do Topo, constituída por tubos de ferro fundido, com diâmetro de 400 mm e extensão de 3.800m, e submarina, constituída por uma tubulação de polietileno de alta densidade (PEAD) com diâmetro de 400 mm, extensão de 1090 m e com vazão de 0,14 $m^3 s^{-1}$ (CETESB, 2005). Localizado na Ponta do Araçá, a 7 m de profundidade, o trecho difusor possui 10 m de comprimento e contém 17 orifícios (CETESB, 2005).



Modificado: Carta náutica nº 1643 – Canal de São Sebastião (parte norte). Publicação da segunda edição no Rio de Janeiro, em 2003 (CETESB, 2005)

Figura 1 – Mapa da área de estudo com a localização dos pontos amostrais

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas, em Julho/2005, 9 amostras de sedimento, por meio de pegador tipo Petersen, em região próxima aos difusores do emissário submarino do Araçá. A malha amostral utilizada foi do tipo círculo crescente (Fig. 1). As análises dos parâmetros hidrográficos foram realizadas pela CETESB, a qual gentilmente cedeu os resultados.

As análises granulométricas foram feitas por meio de técnicas de peneiramento e pipetagem, as quais estão descritas em Suguio (1973). A classificação do diâmetro médio dos grãos e do grau de seleção foi feita segundo Wentworth (1922) e Folk & Ward (1957), respectivamente. Os teores de carbonato de cálcio foram obtidos por diferença de massa após dissolução ácida em HCl a 10%. A classificação dos sedimentos em relação aos teores de carbonato biodetrítico foi feita segundo Larsonneur *et al.* (1982).

As análises de carbono orgânico e nitrogênio foram realizadas no aparelho CHN-1000 e as de enxofre no aparelho SC-432, ambos da LECO ®. As análises de fósforo total, inorgânico e orgânico foram realizadas pelo método proposto por Legg e Black (1955) modificado.

Para analisar a origem da matéria orgânica (MO) foram calculadas razões C/N, onde valores abaixo de 6 indicam M.O. de origem marinha, valores acima de 15 indicam origem continental e valores intermediários indicam origem mista para a M.O (Bordowskiy, 1965 *apud* Yoshikazu & Matsumoto, 2001). Para demonstrar a origem da matéria orgânica, também foram analisadas razões C/P. De acordo com Ruttenberg & Goñi (1997 *apud* Barcellos, 2005) razões de C/P de 7 a 106 indicam origem bacteriana; 106 a 200 - marinha; 200 a 300 – mista e acima de 300 origem continental. O potencial de oxi-redução dos sedimentos foi analisado por meio de razões C/S, onde razões com valores inferiores a 3 indicam sedimentos com características redutoras e acima de 3 características oxidantes (Borrego *et al.*, 1998).

Para análise do conteúdo dos foraminíferos vivos, os sedimentos coletados foram previamente corados com Rosa de Bengala e preservados em álcool 70 Gl. Foram analisados sedimentos até a obtenção de 100 foraminíferos, sendo utilizados para este estudo de 10 a 40 cm^3 de sedimento. Posteriormente foi feita a análise taxonômica, analisadas as densidades e riquezas, bem como as distribuições das espécies bioindicadoras, cuja classificação baseou-se em trabalhos realizados por Boltovskoy (1958) e Duleba *et al.* (2005). Posteriormente as espécies foram divididas em dominantes (> de 50% da amostra), subdominantes (49 – 25%), acessórias (24 – 5%) e raras (< 5%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros hidrográficos (profundidade, temperatura e salinidade)

As amostras foram coletadas em profundidades que variaram entre 3 a 17 m.

Observou-se, na região estudada, fraca estratificação térmica da coluna d'água. As temperaturas variaram entre 22,1 a 22,7 ºC, sendo os menores valores observados na superfície.

A salinidade também apresentou fraca estratificação, com valores oscilando entre 34,6 e 35,1 UPS. Nas águas do meio e de fundo, observou-se pequena diminuição de salinidade de sudeste para noroeste (ponto 5) da malha amostral.

Baseado nos valores termohalinos obtidos verificou-se que massa de água atuante no período da coleta é a Água Costeira (T > 20ºC e S < 35 UPS) (Miranda, 1982).

Parâmetros Sedimentológicos

. Granulometria

A composição dos sedimentos variou entre silte grosso a areia média, com predominância de termos arenosos. O grau de seleção variou entre pobremente a muito pobremente selecionado.

As maiores concentrações de areia foram observadas nos pontos 1 (13%) e 6 (11%) localizados na saída e a oeste do emissário submarino, respectivamente. As maiores concentrações de lama, por sua vez, foram observadas na região leste da saída do emissário. Por meio da disposição granulométrica próximo aos difusores, infere-se que a tubulação do emissário submarino está funcionando como anteparo físico, impedindo a deposição de finos na região oeste ao emissário. A região onde está localizada a parte final dos difusores também parece estar sendo influenciada, uma vez que o volume de esgoto disposto pelo emissário parece estar impedindo a deposição de finos.

Grânulos foram observados em quase todos os pontos amostrais, com exceção dos pontos 5 e 9, em porcentagens que variaram 2 a 12,6%.

. Geoquímica

Os teores de carbonato de cálcio variaram entre 4,02 a 57,34%. Segundo a classificação proposta por Larsonneur *et al*. (1982) nos pontos 1, 5, 6, 7 e 10 ocorre sedimentação litoclástica, ocorrendo nos pontos 2, 3 e 9 sedimentação litobioclástica. Somente foi observada sedimentação biolitoclástica no ponto 8, o qual está relacionado a grande concentração de conchas de moluscos.

As porcentagens de carbono orgânico variaram entre 0,10 a 3,37%. As maiores concentrações estiveram presentes nos pontos 8 (3,31%) e 9 (3,37%), sendo a menores concentrações observadas nos pontos 1 (0,12%) e 7 (0,10%). Mediante a comparação das concentrações obtidas de carbono orgânico, com o observado para outros emissários, como por exemplo, emissários da Baía de Guanabara (3,05%; Rebello *et al.*, 1988) e da Baía de Santos (2%; Teodoro, 2006), bem como da região próxima ao Porto de São Sebastião (1,66%; Barcellos & Furtado, 1999), infere-se que a região do emissário do Araçá está sofrendo intenso aporte de matéria orgânica.

As porcentagens de nitrogênio variaram de 0,01 a 0,10%. Os menores valores ocorreram nos pontos 6 e 9 (0,01%), sendo o maior valor observado no ponto 8 (0,10%).

As concentrações de enxofre variaram entre 0,09 (ponto 6) e 0,46% (ponto 10). Em relação aos demais pontos, o ponto 10 apresentou teor 2 a 3 vezes mais elevado de enxofre. Ressalta-se que neste ponto, também foi encontrado a maior concentração de finos, o que pode indicar formação de FeS em possível ambiente redutor.

No tocante as análises de fósforo, os resultados indicaram que as maiores concentrações de fósforo total, orgânico e inorgânico, assim como o observado para carbono orgânico, ocorreram nos pontos 7, 8, 9 e 10, localizados nas regiões leste, sul e sudoeste da malha amostral.

Os teores de fósforo total variaram entre 0,0689 a 0,1922%. Considera-se tais concentrações elevadas quando comparadas com regiões consideradas altamente impactadas, como a Baía de Santos – 0,06% (Teodoro, 2006) e a Baía de Guanabara – 0,13% (Carreira, 1994). As concentrações de fósforo inorgânico variaram entre 0,0579 a 0,1591%, sendo observado para fósforo orgânico variações de concentração entre 0,0110 a 0,0528%.

Os resultados das razões C/N indicaram origem continental para a matéria orgânica encontrada nos pontos 2, 3, 5, 8, 9 e 10, e matéria de origem marinha para os pontos 1 e 7. Matéria orgânica de origem mista (continental e marinha) somente foi observada para o ponto 6. Ressalta-se que a matéria orgânica de origem continental pode estar relacionada ao emissário submarino, ao porto de São Sebastião, ao Terminal Almirante Barroso (TEBAR), bem como ao escoamento superficial das terras adjacentes durante períodos mais chuvosos.

No tocante aos resultados obtidos das razões C/P, valores entre 4 a 105, observou-se matéria orgânica de origem marinha com forte componente bacteriano. A alta concentração de nutrientes nos sedimentos propicia crescimento populacional anormal de bactérias.

Os valores encontrados para as razões C/S variaram entre 0,84 a 19,94. Sedimentos redutores foram observados nos pontos 1 (1,1), 3 (1,88), 5 (1,99), 6 (1,65) e 7 (0,84). Sedimentos oxidantes foram observados nos pontos 8 (19,9) e 9 (16,6). Nos pontos 2 (4,9) e 10 (3,2) foram observados sedimentos com tendências redutoras. A baixa dinâmica de correntes na região (Barcellos & Furtado, 1999), associada ao contínuo aporte de matéria orgânica disposta pelo emissário submarino pode estar transformando o local dos difusores em um ambiente anóxico.

. Microfauna – Foraminíferos

Foram identificadas 50 espécies de foraminíferos. As menores riquezas e densidades foram observadas nos pontos 9 (13 espécies) e 10 (14 espécies), onde foram necessários 30 e 40 cm^3 de sedimento, respectivamente. Ressalta-se que nestes pontos amostrais ocorreram altas concentrações de enxofre e de fósforo orgânico. Em contrapartida, de modo geral, a maior densidade e riqueza foram observadas no ponto 1, onde em 10 cm^3 de sedimento, foram obtidos 99 foraminíferos, distribuídos em 24 espécies. No ponto 1, os sedimentos são arenosos, com baixa concentração de carbono orgânico, enxofre, fósforo total, inorgânico e orgânico.

A espécie dominante e subdominante foi *Ammonia tepida*, a qual é considerada euribionte, por suportar grandes variações ambientais, bem como baixos teores de oxigênio de fundo. As demais espécies foram consideradas como acessórias ou raras.

O grupo das espécies indicadoras de ambiente rico em matéria orgânica (*Bolivina* spp., *Buliminela elegantissima*, *Pseudononion* spp.), apesar de abundantes em todas as amostras, foram predominantes em pontos sob maior influência do emissário submarino, como por exemplo no ponto 9 (31%).

Corroborando com os resultados termohalinos obtidos no dia da coleta, a maioria das espécies (93%) é indicadora da massa de água Água Costeira.

CONCLUSÕES

Por meio dos resultados geoquímicos verificou-se que a região próxima aos difusores do emissário do Araçá está em processo de eutrofização devido aos elevados valores de nutrientes. Tais resultados também indicaram que a pluma de esgoto está se dissipando na direção sul-sudeste, provavelmente dispersada pelas correntes da região mais profunda do Canal de São Sebastião. As maiores porcentagens de carbono orgânico, nitrogênio e fósforo (orgânico e inorgânico) encontradas nos sedimentos dos pontos posicionados nesta região, confirmam esta suposição.

No tocante a microfauna, observou-se baixa densidade e riqueza, bem como abundância de espécies oportunistas em pontos sob maior influência do emissário submarino.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARCELLOS, R. L. 2005. Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP). Tese (Doutorado em Oceanografia) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, v.1, 89 p.

BARCELLOS, R. L. & FURTADO, V. V. 1999. Processo sedimentar atual e a distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos no Canal de São Sebastião (SP) e Plataforma Continental adjacente. Revista Brasileira de Oceanografia, 47: 207-221.

BOLTOVSKOY, E. 1958. Foraminifera as biological indicators in the study of ocean currents. Micropaleontology, 5: 473-481.

BOREGO, J.; LOPEZ, M.; PENDON, J. G.; MORALES, J. A. 1998. C/S Ratios in estuarino sediments of the Odiel River-mouth, S. W. Spain. Journal of Coastal Research, 14(4): 1276-1283.

BRASIL LIMA, G. M. S. de S. 1998. Efeitos do efluente doméstico do emissário submarino de São Sebastião (SP), sobre o fitoplâncton marinho: estudos de campo e de laboratório. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160 p.

CARREIRA, R. 1994. Carbono orgânico e especiação de fósforo em sedimentos da área de influência do Emissário Submarino de Esgotos de Ipanema (ESEI). Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 100 p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. 2005. Qualidade das águas litorâneas no estado de São Paulo: Balneabilidade das praias 2004/CETESB. São Paulo: CETESB, 331 p.

DULEBA, W.; COIMBRA, J. C.; PETRI, S.; BARBOSA, C. F. 2005. Foraminíferos tecamebase ostracodes recentes utilizados como bioindicadores em estudos ambientais brasileiros. *In*: SOUSA, C. R.G.; SUGUIO, K.; SANTOS, M. & OLIVEIRA, P. E. (eds). Quaternário do Brasil. ABEQUA. Capítulo 9. Ribeirão Preto, Ediora Holos.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. 1957. Brazos river bar: study of the significance of grain size parameters. Journal of Sedimentary Petrology, l7: 3-27

LARSSONEUR, C.; BOUYSSE, P.; AUFRET, J. P. 1982. The superficial sediments of the English Channel and its Western Approach. Sedimentology, 19 (6): 851-864.

LEGG, J. O.; BLACK, C. A. 1955. Determination of organic phosphorus in soils: II. Ignition method. SoilScience Society of America Proceedings, 19: 139-143.

REBELLO A. L.; PONCIANO, C. R. & MELGES, L. H. 1988. Avaliação da produtividade primária e da disponibilidade de nutrientes na Baía de Guanabara. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 60: 419-430.

SUGUIO, K. 1973. Introdução à Sedimentologia. São Paulo, Ed. Edgard Blücher/EDUSP. 317p.

TEODORO, A. C. 2006. Estudo hidrogeoquímico, sedimentológico e de foraminíferos em áreas da Baixada Santista, SP, submetidas a disposição oceânica de esgotos. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 166 p.

YOSHIKAZU, S. & MASSUMOTO, E. 2001. C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, Soutwest Japan – Usefulness as an organic source indicator. Geochemical Journal; 35:189-205.

WENTWORTH, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastics sediments. Journal of Geology, 30 (1): 377-392

AGRADECIMENTOS

A FAPESP (Proc. 02/02611-2 Jovem Pesquisador e Proc. 05/59300-7 Iniciação Científica).

A CETESB – EEQL Setor de Águas Litorâneas.

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA DE SOLEIRAS INTRUDIDAS EM ROCHAS SEDIMENTARES DA BACIA DO PARANÁ, ESTADO DO PARANÁ

E. M. G. Vasconcellos[1] *C. V. Pinto-Coelho*[2, 3] *J. Costa*[4]
[1,2,4]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
[3]LABAP – Laboratório de Análise de Bacias E Petrofísica
[1]eleonora@ufpr.br; [2]cristinavpc@ufpr.br; [4]jucosta@ufpr.br

ABSTRACT

Basic intrusive rocks of Mesozoic age occur inside the sedimentary rocks of Paraná Basin, preferentially in Irati and Ponta Grossa formations and subordinately between the Serra Alta and Teresina formations, forming sills and dykes. The thicknesses of these sills vary from few centimeters to 150 m and they are composed of rocks with variable textures, being the finest ones situated at the contacts with the country rocks and the coarsest ones at the center of the bodies. The rocks are constituted preferentially by plagioclase, pyroxene and opaque, and secondarily by olivine, quartz, clorite, clay minerals and glass, with subophitic aphiric texture to porphyritic texture in subophitic matrix. By means of mineral chemisry, the plagioclase is classified as labradorite and andesine, and the pyroxene as augite and pigeonite. Chemically, the rocks are classified as basalts and basaltic trachyandesites and subordinately as trachyandesites, with TiO_2 content generally superior to 2%. The variation diagrams define models of fractional crystallization, dominated by fractionation of plagioclase, clinopyroxene and iron oxides. The study of multielemental diagrams, normalized by mantle, separates the sills in six groups with distinct degrees of fractionation.

Keys-words: sills, dykes, basic rocks, Paraná Basin

INTRODUÇÃO

No Estado do Paraná ocorrem soleiras intercaladas entre as rochas sedimentares da Bacia do Paraná, preferencialmente entre siltitos, folhelhos e arenitos das formações Ponta Grossa e Irati e, subordinadamente, encaixadas em siltitos das formações Serra Alta e Teresina. A espessura das soleiras varia desde poucos centímetros até cerca de 150 m. As intrusões provocam metamorfismo de contato nas rochas encaixantes, que pode atingir até a Fácies Sanidinito. Em uma faixa entre as latitudes 500.000 e 600.000 e as longitudes 7.100.000 e 7.300.000 são definidos de norte para sul corpos próximos às localidades de Reserva, Prudentópolis, Imbituva, Ponta Grossa, Irati e Rebouças. Estas soleiras serão denominados neste trabalho de acordo com as localidades homônimas.

Os trabalhos de campo foram desenvolvidos em pedreiras e ao longo de perfis de estradas, onde verifica-se que as rochas aflorantes possuem granulações variadas, gradando de rochas mais finas, afaníticas nos contatos com as encaixantes, até rochas de granulação média a grossa no centro dos corpos. De acordo com a granulação, as rochas foram texturalmente separadas em basaltos, micrograbros e gabros.

PETROGRAFIA

Os basaltos e/ou microgabros são cinza escuros, constituídos por plagioclásio e piroxênio, com estrutura maciça, ocasionalmente, amigdalóide ou fluidal e textura subofítica subafírica a porfirítica. Ao microscópio são descritos cristais de labradorita e augita, que ocorrem como fenocristais, microfenocristais e na matriz das rochas. Subordinadamente ocorrem minerais opacos, olivina ou quartzo, carbonato, clorita, biotita, apatita, sericita e argilominerais.

Os cristais de augita são prismáticos, anédricos a subédricos, intersticiais aos cristais ripiformes de labradorita. Os cristais de olivina raramente ultrapassam 5% da composição total da rocha, são anédricos, arredondados e submilimétricos. O quartzo ocorre como traços, representando fases finais de cristalização, ocorrendo em intercrescimento granofírico ou intersticial aos demais cristais. Apatita é o principal acessório das rochas, ocorrendo em cristais hexagonais, euédricos e submilimétricos, como inclusões em labradorita, ou na matriz da rocha.

Os minerais opacos são euédricos com formas quadradas ou retangulares, a anédricos com textura esqueletal, e são definidos como magnetita. Quando aciculares são definidos como ilmenita.

As amígdalas são arredondadas ou subarredondadas, submilimétricas a milimétricas, preenchidas por clorita e carbonato ou por vidro cloritizado.

GEOQUÍMICA

As amostras coletadas foram analisadas por fluorescência de raios X, para elementos maiores e traços. Os elementos Terras Raras (ETR) foram analisados por plasma ICP-MS. Todas as análises foram realizadas no laboratório do Instituto de Geociências da Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro, SP (IGCE-UNESP).

Considerando o diagrama classificatório TAS ($(Na_2O+K_2O)/SiO_2$) de Le Maitre (1989) a maioria das rochas é definida como basaltos, sendo que duas amostras correspondem a traquiandesitos basálticos, uma de Prudentópolis e a outra Reserva e uma amostra da soleira de Reserva é classificada como traquiandesito.

No diagrama R1R2 de De La Roche et al. (1980) as rochas variam desde toleítos na soleira de Rebouças, a basaltos andesíticos e lati-basaltos (mais comuns), latitos e quartzo-latitos. Neste diagrama já é possível visualizar que existe um padrão evolutivo, sendo as rochas de Rebouças as mais primitivas quimicamente e as rochas de Reserva e Imbituva as mais evoluídas. Esta evolução é definida pela diminuição nos valores de R2.

Considerando-se o diagrama de variação entre SiO_2 e TiO_2 de Piccirillo & Melfi (1988) as rochas são classificadas como de alto TiO_2, variando de 2,09 a 4,15%, com exceção da soleira de Rebouças, com teores entre 0,71 e 1,99 %.

A análise de diagramas de variação, considerando a sílica (SiO_2) como índice de diferenciação, mostra uma tendência evolutiva para as rochas estudadas, que possuem correlações negativas claras para o CaO e Al_2O_3 e positivas para Na_2O, K_2O e P_2O_5. Os diagramas com relação ao MgO e ao Fe_2O_3 também caracterizam *trends* negativos, porém com alguma dispersão. Essas variações são compatíveis com modelos de cristalização fracionada, com subtração de plagioclásio, clinopiroxênio e Ti-magnetita. Nos diagramas da variação a separação em grupos evolutivos é também observada, sendo as rochas divididas, desde a mais primitiva (1) até a mais evoluída (5) em: 1) soleira de Rebouças (mais primitiva), menores teores de álcalis e sílica com relação às demais; 2) soleiras de Prudentópolis e Ponta Grossa (com teores semelhantes para a maioria dos óxidos em todos os pontos amostrados); 3) soleira de Irati; 4) soleira de Reserva e 5) soleira de Imbituva.

Os elementos traço são bons discriminantes para separar estes cinco grupos, sendo que os teores de Cr e Cu são mais elevados para as rochas mais primitivas e os teores de Ba, Rb, Sr, Zr e Nb mais elevados para as rochas mais evoluídas. No diagrama Zr/Y *vs.* Y são distintos dois *trends* principais, um que inclui os dois primeiros grupos e o segundo que inclui os demais.

Em diagramas multielementares normalizados pelo manto primordial de Wood et al. (1979) a divisão em seis grupos é evidente (Fig. 1). As assinaturas para a soleira de Rebouças caracterizam um padrão *flat* com pouco fracionamento, com teores, no máximo, 10 vezes o valor do manto, com exceção para o Ba, que chega até valores 30 vezes mais elevados que o manto. Ocorrem anomalias positivas e negativas para o Nb. As assinaturas das soleiras de Prudentópolis e Ponta Grossa são semelhantes às do grupo 1, porém o fracionamento é maior e as anomalias negativas de Nb mais marcantes. Em Irati e Reserva o fracionamento é maior que nos grupos anteriores, sendo que as rochas de Reserva são pouco mais evoluídas que as de Irati. As anomalias em Nb são menores. A soleira de Imbituva é a que possui o maior fracionamento, com anomalias menos marcantes, porém com teores entre 10 e 100 vezes os do manto. Quando comparam-se as médias dos diferentes grupos (Fig. 1g) as anomalias em Nb são suavizadas e o fracionamento evidenciado.

Para os ETR, normalizados pelo condrito de Nakamura (1974), as assinaturas são semelhante para todos os grupos, porém o fracionamento observado nos diagramas de variação e multielementares também é observado.

QUÍMICA MINERAL

A química mineral foi obtida por análise em microssonda eletrônica realizada no Laboratório de Microssonda do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC/USP) e detalhada por Petersohn (2005)

Os plagioclásios, tanto em fenocristais, quanto microfenocristais e na matriz, classificados no triângulo composicional de Deer et al. (1981), possuem composição que varia de labradorita a andesina. Nos fenocristais e microfenocristais ocorre zonamento freqüente com empobrecimento em An (componente anortita) e enriquecimento em Ab (componente albita) do centro para as bordas dos cristais. O componente Or (ortoclásio) é sempre inferior a 5%. Feldspatos alcalinos são raros e descritos somente nas soleiras em Reserva.

Com relação aos piroxênios, utilizando-se a classificação de Morimoto (1988), em todas as soleiras há predomínio de piroxênios cálcicos, definidos como augita, tanto no núcleo, quanto nas bordas de fenocristais e microfenocristais e em cristais da matriz. Zonamento é pouco marcante e definido pela diminuição em MgO acompanhada por aumento, principalmente, em FeO e, subordinadamente, em CaO do núcleo para as bordas dos cristais e a partir de fenocristais e microfenocristais até minerais na matriz. Raros cristais de pigeonita ocorrem na matriz das rochas em Irati, Prudentópolis, Rebouças e Reserva. Em Ponta Grossa é mais comum a ocorrência de pigeonita, sendo descrita em fenocristais e na matriz das rochas.

Minerais opacos ocorrem em todas as rochas analisadas e são preferencialmente Ti-magnetita (TiO_2 entre 10,83% 37,35%), ilmenita e sulfetos.

Anfibólios ocorrem em porcentagem subordinada em cristais anédricos a subédricos prismáticos muito finos, em todas as soleiras analisadas e são classificados como anfibólios cálcicos, com composição variando de ferro-edenita, edenita a ferro-actinolita hornblenda e magnésio hornblenda.

Olivina foi descrita em apenas uma amostra da soleira de Reserva e classificada como faialita tanto em microfenocristais quanto na matriz, com FeO entre 62,60 e 62,92%.

CONCLUSÕES

As soleiras de Rebouças, Irati, Imbituva, Ponta Grossa, Prudentópolis e Reserva, que ocorrem no Estado do Paraná, intrudidas entre as rochas sedimentares da Bacia do Paraná são formadas por rochas predominantemente básicas, com raras ocorrências de rochas intermediárias.

Os corpos são divididos de acordo com os padrões geoquímicos em 5 grupos evolutivos, variando desde rochas primitivas em Rebouças até rochas mais evoluídas em Imbituva. Geograficamente, verifica-se que as rochas com menor fracionamento ocorrem ao sul do Lineamento Piquiri, no Setor Central (Piccirilo & Melfi 1988) e são classificadas como rochas de baixo Ti. Os demais grupos ocorrem acima do Lineamento Piquiri (Setor Norte de Piccirirlo & Melfi, 1988), sendo que os grupos 2, 3 e 5 concentram-se entre o Lineamento Piquiri e a Zona de Falha Cândido de Abreu/Campo Mourão (Zalán et al., 1984). O grupo 3 ocorre acima desta zona de falha.

Quando os diagramas multielementares são comparados com a divisão de Peate (1997) as rochas estudadas assemelham-se aos tipos Urubici, Pitanga e Paranapanema, porém as rochas das soleiras de Reserva e Imbituva possuem padrões mais fracionados que as rochas dos derrames.

REFERÊNCIAS

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1981. *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, 556p.

De La Roche H., Leterrier J., Grandclaude P., Marchal M. 1980. A Classification of Volcanic and Plutonic Rocks Using R1R2 – Diagram and Major Element Analyses – Its Relationships with Current Nomenclature. *Chem. Geol.*, **29**: 183-210.

Le Maitre R. W. 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of terms*. Blackwell Sci. Pub. Great Britain. 193p.

Morimoto N. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Min. Mag*., **52**:535-550.

Nakamura N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**: 757-775.

Peate, D.W. 1997. The Paraná-Etendeka Province. *In*: Mahoney, J.J.; Coffin, M.F. (eds.) *Large Igneous Provinces – Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism*. Geophys. Monogr. 100, Amer. Geoph. Union, p. 217-245,

Petersohn E. 2005. *Evolução térmica de sills encaixados nas formações Irati e Ponta Grossa (Bacia do Paraná) no Estado do Paraná e sua influência nos sistemas petrolíferos Irati-Rio Bonito/Pirambóia e Ponta Grossa-Itararé*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 119p.

Piccirillo E. M., Melfi A. J. 1988. *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspect*s. Instituto Astronômico e Geofísico/Universidade de São Paulo, São Paulo, 600p.

Wood., D.A., Joron J.L., Treuil M., Norry M., Tarney J. 1979. Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and the surrounding ocean floor. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**, 319-339.

Zalán P., Wolff S., Conceição J.C.J., Astolfi M.A.M., Vieira I.S., Appi V.T., Zanotto O.A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. *In*: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 3, Curitiba. *Atas*, **1**: 441-477.

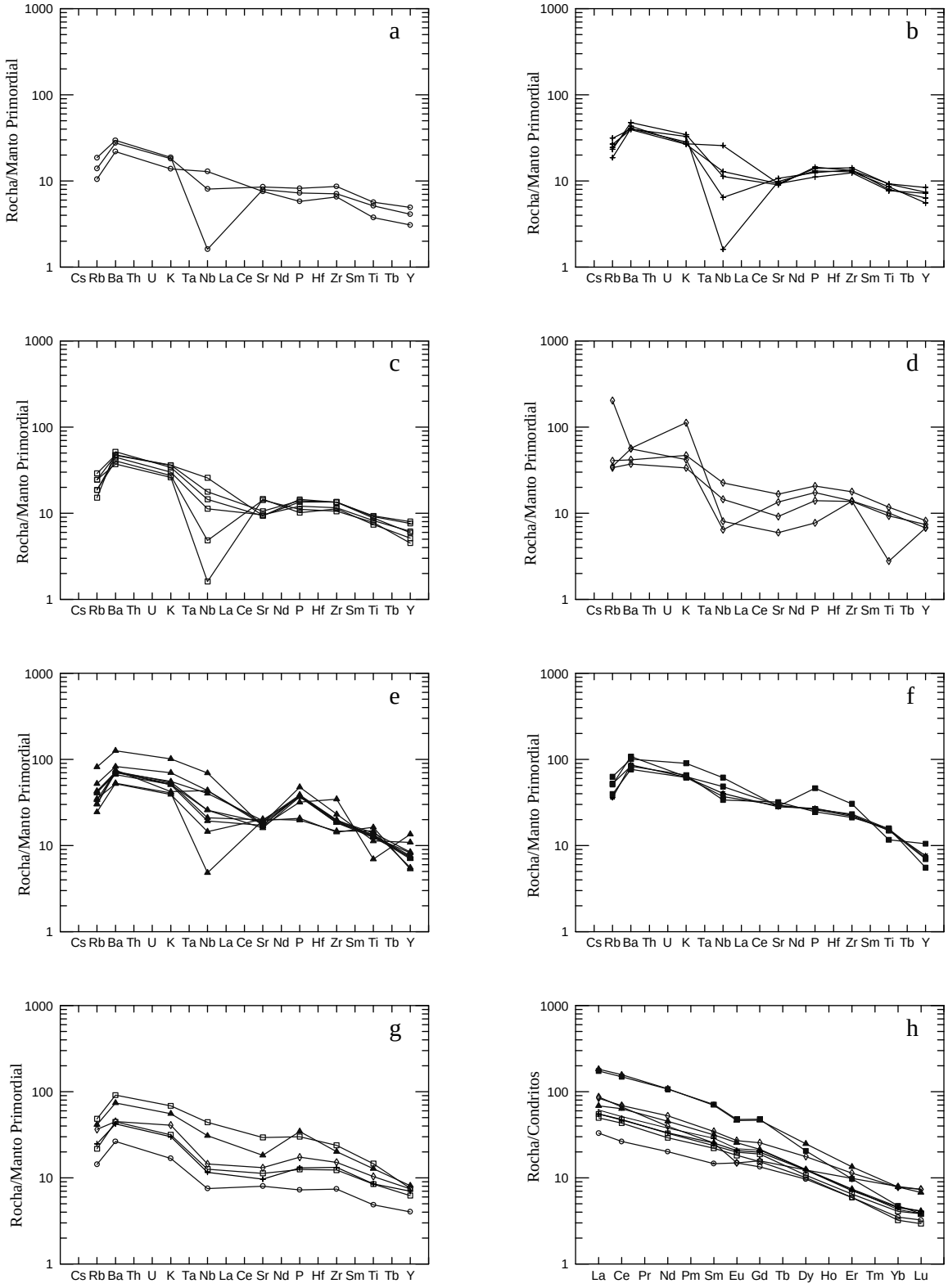


Figura 1: Diagramas multielementares normalizados para o manto primordial de Wood et al. (1979) para as rochas das soleiras de: a) Rebouças; b) Ponta Grossa; c) Prudentópolis; d) Irati; e) Reserva; f) Imbituva. g) Diagramas multielementares das médias obtidas para cada soleira. e) *Spidergrams* normalizados para os condritos de Nakamura, 1974. Símbolos: círculo=Rebouças; cruz=Ponta Grossa; quadrado vazado=Prudentópolis; losango=Irati; triângulo=Reserva; quadrado cheio=Imbituva.

Aplicação da Palinofácies na Exploração Petrolífera

João Graciano Mendonça Filho[1], Taíssa Rêgo Menezes[2] , Antonio Donizeti de Oliveira[1], Joalice de Oliveira Mendonça[1]

[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia, Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica
[2] PETROBRAS

Abstract

The concept of palynofacies was first introduced by Combaz in 1964 as being the palynological study of the total assemblage of particulate organic matter contained in a sediment following removal of the sediment matrix by hydrochloric and hydrofluoric acids. The study of organic matter in sediments and sedimentary rocks focuses on the interaction between the biosphere and geosphere. A quantitative palynofacies and organic facies study of sedimentary successions are carried out in order to examine the palaeoenvironmental distribution, chemical composition of kerogen components and its general hydrocarbon potential. The datas in palynofacies studies are obtained by counting 300 to 500 kerogen particles per sample, and then recalculating the percentages of the different constituent groups. There are a significant number of studies where quantitative organic petrological or palynofacies data have been correlated with H/C ratio, Hydrogen Index (HI) and S2 peak from Rock-Eval Pyrolysis, besides the correlation between bulk geochemical characterization and classification of organic matter using optical data. Comparison of the mean kerogen assemblages of different lithologies revealed the important role of grain size in organic matter distribution and the TOC contents are generally related with the amount of organic matter. These parameters have proved efficient in recording the magnitude of environmental changes, in the general hydrocarbon potential and in determining the apparent patterns that control such changes.
key words: Palynofacies, Organic Matter, Geochemical Parameters

Considerações gerais

O conceito de palinofácies foi introduzido por Combaz (1964) e sua definição pode ser entendida como o estudo palinológico da assembléia total de matéria orgânica contida em um sedimento seguido pela remoção da matriz sedimentar (mineral) pela acidificação com HCl e HF. A análise por palinofácies envolve o estudo integrado de todos os aspectos das assembléias de componentes da matéria orgânica como: identificação dos componentes particulados individuais, determinação de suas proporções relativas e absolutas, seus tamanhos e estado de preservação. Palinofácies representa um aspecto particular da faciologia orgânica (aquela que pode ser determinada por estudo palinológico da matéria orgânica). Palinofácies pode ser considerada uma fácies orgânica definida palinológicamente. Por isso, o estudo de palinofácies é, provavelmente, a única técnica discriminante mais simples, que pode providenciar todas as respostas para o estudo e explicação dos modelos de fácies orgânica. Isto é devido, simplesmente, a não existência de um substituto para a observação visual direta do conteúdo orgânico que está atualmente nos sedimentos. Além disso, dados de palinofácies podem gerar um número maior de parâmetros que dados geoquímicos, permitindo a análise muito mais detalhada de variações no ambiente sedimentar e da matéria orgânica geradora.

Metodologia

A caracterização da matéria orgânica contida em sedimentos e rochas sedimentares é uma questão importante para diversas áreas do conhecimento. Estas áreas empregam um número variado de técnicas para a caracterização da matéria orgânica. Os métodos usados dependem da idade da matéria orgânica (ou do sedimento hospedeiro), do "background" do investigador e dos objetivos do trabalho, sendo raro encontrar um trabalho de pesquisa que utilize mais de três ou quatro métodos em paralelo. No entanto, para o estudo da matéria orgânica particulada, tem sido particularmente utilizada a integração de técnicas de microscopia (luz branca transmitida, luz branca refletida e luz azul/ultravioleta incidentes) e geoquímica orgânica (Carbono Orgânico Total – COT, Pirólise Rock-Eval, Técnicas Cromatográficas, etc.), o que requer um entendimento dos fatores ambientais que controlam a produção de matéria orgânica na biosfera, dos processos ecológicos e sedimentológicos que controlam a distribuição e decomposição da matéria orgânica, dos fatores geomicrobiológicos e biogeoquímicos que influenciam na preservação da matéria orgânica, bem como, dos processos geoquímicos e físicos que determinam a modificação da matéria orgânica durante sua incorporação na geosfera. A aplicação da técnica de palinofácies pode ser utilizada tanto em sedimentos recentes como antigos.

Técnicas de preparação das amostras para análise de palinofácies

A preparação do material para análise de palinofácies é realizada utilizando os procedimentos palinológicos padrões, descritos por Tyson (1995), Mendonça Filho (1999), Mendonça Filho *et al.* (2002) e Oliveira *et al.* (2004). Este procedimento consiste na maceração ácida com HCl e HF e métodos para eliminação dos efeitos de aditivos de perfuração.

Análise palinofaciológica

A análise de palinofácies é um estudo interdisciplinar a qual associa palinologia, sedimentologia e geoquímica orgânica e pode ser usada em conjunção com muitos outros estudos relacionados à geociências. Em trabalhos de palinofácies o operador tenta identificar os componentes palinológicos individuais (fitoclastos, palinomorfos e matéria orgânica amorfa, Figura 1) e suas proporções relativas em qualquer uma das amostras, atentando particularmente ao seu tamanho, forma e estado de preservação (Tyson, 1995, Mendonça Filho, 1999, Mendonça Filho *et al.* 2002). Isto pode fornecer informações sobre o tipo de aporte e o estado de preservação de componentes orgânicos particulados, determinar características sobre o paleoambiente de deposição (condições redox, tendências transgressiva/regressiva, proximalidade, etc.) e determinar o potencial de geração de hidrocarbonetos de rochas geradoras. A identificação é realizada através de análise microscópica efetuada sobre as lâminas organopalinológicas utilizando microscópios de luz branca transmitida, luz branca refletida e azul/ultravioleta incidentes (fluorescência).

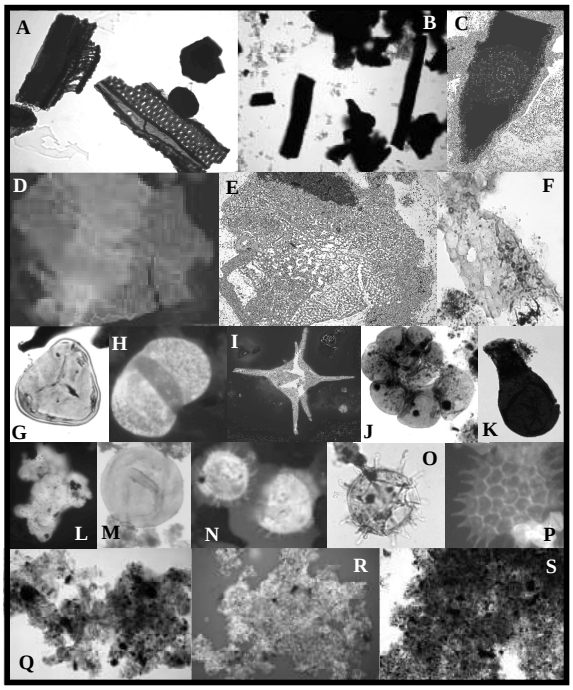


Figura 1: A. Fitoclasto não-opaco bioestruturado perfurado; **B.** Fitoclastos opacos **C.** Fitoclasto não-opaco não-bioestruturado; **D.** e **E.** Cutículas; **F.** *Spongiophyton*; **G.** Esporo; **H.** Grão de Pólen; **I.** Acritarco; **J.** Palinoforaminífero; **K.** Quitinozoário; **L.** *Botryococcus*; **M.** Prasinófita; **N** e **O.** Dinocistos; **P.** *Pediastrum;* **Q**, **R** e **N.** Matéria Orgânica Amorfa. (*Fotomigrografias A, B, C, E, F, G,J, K, M, O, Q e S em luz branca transmitida; Fotomigrografias D, H, I, L, N, P e R em fluorescência).*

Os objetivos principais da microscopia repousam, primeiramente, na caracterização da origem da matéria orgânica (precursores botânicos), bem como na determinação das percentagens relativas e estado de preservação dos diferentes constituintes que compõem a matéria orgânica total. Secundariamente, a análise microscópica fornece informações sobre o grau de alteração térmica (maturidade) e o potencial de geração de hidrocarbonetos da matéria orgânica, além de determinar a natureza do ambiente deposicional e fornecer informações sobre a composição química original da partícula orgânica.

O material orgânico particulado designado através do sistema de classificação (Figura 2), ressaltando que a classificação varia de acordo com a idade do material, é contado fazendo-se a cobertura da lâmina através de seções transversais verticais utilizando um retículo cruzado graduado em oculares de 10X e objetiva de 25X de aumento. São registradas somente as partículas que passaram diretamente sobre o retículo. Normalmente, conta-se entre 300 a 500 partículas, permitindo assim, realizar um estudo organocomposicional detalhado, correlacionando os dados ópticos com os dados geoquímicos. Tyson (1995) e Mendonça Filho (1999) mostraram que a abundância aproximada de carbono orgânico terrestre pode ser determinada pelo produto entre a freqüência numérica de componentes orgânicos do Grupo Fitoclasto (percentual/100), obtido pela palinofácies, e o conteúdo de COT, método padrão da geoquímica orgânica utilizado na indústria do petróleo, definindo o valor Fi-COT. Este parâmetro pode ser usado para dar uma idéia das tendências da abundância absoluta dos fitoclastos com base na rocha total pela combinação de COT e a percentagem de fitoclastos na assembléia de componentes orgânicos particulados do querogênio. Os resultados do parâmetro Fi-COT

podem ser usados para graduar diferentes seções ou fácies de acordo com sua proximidade em relação a aportes terrestres.

Grupos & Subgrupos			Descrição	
Matéria Orgânica Amorfa	"MOA" *Material orgânico derivado de ataque microbiológico*		Material não estruturado e com formato variado; cor: amarelo-laranja-vermelho; laranja-marrom; cinza, algumas vezes inclusões como palinomorfos, fitoclastos, pirita, etc; fluorescente a não-fluorescente.	
	Resina *Derivado de vegetais terrestres superiores de florestas tropicais e subtropicais*		Partícula não estruturada, hialina, usualmente arredondada, homogênea, fluorescente a não-fluorescente.	
Fitoclastos	Opaco	Equidimensional	Derivado de tecidos lenhosos de vegetais superiores ou fungos	Partícula de cor preta de forma quadrática. Sem bioestruturas internas.
		Alongado		Partícula de cor preta de forma alongada. Eixo longo três vezes maior do que o eixo curto. Sem bioestrutura interna.
	Não-Opaco	Não bioestruturados		Partícula de cor marrom não bioestruturada
		Bioestruturados		Partícula de cor marrom bioestruturada (estriada, listrada, bandada, perfurada)
		Cutículas		Partículas de cor amarelo-pálido a marrom claro, delgadas, com estrutura celular, em alguns casos com estômatos visíveis.
		Membranas		Partículas de cor amarelo-pálido, comumente transparentes, sem estrutura celular.
		Hifas de Fungo		Filamentos individuais do micélio da fase vegetativa dos fungos.
Palinomorfos	Esporomorfo	Esporo	Palinomorfo terrestre produzido por pteridófitos, briófitas e fungos.	Palinomorfo de forma triangular ou circular, apresentando a marca trilete ("Y") ou monolete (uma cicatriz) Ornamentação variada.
		Grão de Pólen	Palinomorfo terrestre produzido por gimnospermas e angiospermas	Palinomorfo com morfologia complexa a simples; usualmente esférico a subesférico; ornamentação variada; pode apresentar aberturas.
	Microplâncton de água doce	*Botryococcus*	Algas Chlorococcales	Colônias globulares irregulares; tamanho 30 a 2000 µm, algumas vezes com vários lóbulos; laranja-marrom. Carbonífero-Recente.
		Pediastrum		Algas verdes coloniais, radialmente simétricas; tamanho 30-200µm em diâmetro e com um dois chifres no anel mais externo das células. Células internas podem ser de forma irregular com espaços entre elas ou compactadas. Jurássico?-Recente.
	Microplâncton marinho	Dinocistos	Restos de cistos produzidos durante a parte sexual do ciclo de vida da Classe Dinophycea	Principal característica é a paratabulação que divide a teca do cisto em placas retangulares ou poligonais separadas por suturas. Três morfologias principais: proximados, cavados e corados. Muitas vezes com uma abertura (arqueópilo) através da qual ocorre o encistamento. Jurássico- Recente.
		Prasinófitas	Microfósseis produzidos por pequenas algas quadriflageladas (Divisão Phylophyta)	Maioria, como *Tasmanites*, são esféricas; diâmetro 50 à 2000 µm. Pré-Cambriano-Recente.
		Acritarcos	Algas sem *status* taxonômico formal, afinidade incerta e de origem provavelmente polifilética e a maioria está relacianda a cistos de algas fotossintéticas, microscópicas e extintas.	São eucariontes e unicelulares de pequena dimensão (5 à 150µm). Constituídos de cavidade central, circundada por uma parede de camada simples ou múltipla de esporopolenina. Possuem simetria, forma, estrutura e tipo de desenvolvimento da ornamentação bem variados. Surgem no Pré-Cambriano, com auge no Ordoviciano-Devoniano e quase se tornam extintos no Permo-Carbonífero. No Meso-Cenozóico exibem baixa diversidade.
	Zoomorfo	Palinoforaminífero	Película interna que reveste a carapaça de foraminíferos	Parede interna quitinosa; marrom; câmaras menores muitas vezes mais escuras.
Outros				

Figura 2: Classificação geral dos principais componentes da matéria orgânica (Mendonça Filho *et al*., 2002).

A pirólise Rock-Eval, um outro método padrão da geoquímica orgânica utilizado na indústria do petróleo, quando combinado com dados de COT e de qualidade de matéria orgânica, permite a identificação de rochas geradoras potenciais e dá um idéia de sua qualidade. A interpretação dos dados de pirólise Rock-Eval e COT requer informações sobre as litologias, as abundâncias relativas e a qualidade de matéria orgânica e da matriz mineral, presença ou ausência de hidrocarbonetos gerados, pirogramas e gráficos geoquímicos.

Os métodos geoquímicos são usados freqüentemente para a caracterização do querogênio; contudo, esses métodos fornecem somente uma média estimada da natureza geoquímica da assembléia de querogênio. A classificação de querogênio em tipo I, II, III foi introduzida primeiramente por Tissot *et al.* (1974), baseada na extrapolação do trabalho de Van Krevelen (1961) em carvões e no querogênio disperso em outras litologias. Os tipos de querogênio são definidos pelas razões atômicas H/C e O/C, determinadas por análise elementar, sendo que, estes parâmetros, quando plotados em um gráfico, definem o chamado diagrama de Van Krevelen. O diagrama de Van Krevelen pode mostrar

tanto a composição da matéria orgânica como a maneira com que esta mesma matéria orgânica foi modificada durante o processo de maturação, incluindo os processos de oxidação bioquímica e intemperismo. Entretanto, o diagrama de Van Krevelen torna-se de uso prático limitado em se tratando da distribuição de assembléias naturais de um tipo específico de querogênio (especialmente a valores de reflectância da vitrinita superiores a 0,7% Ro), além do que, o tipo de querogênio reconhecido no referido diagrama será uma combinação de onde a amostra é plotada e seu estágio de evolução térmica (Tyson, 1995). Neste caso, o tipo de querogênio pode ser mais bem definido relacionando os parâmetros geoquímicos à análise palinofaciológica da matéria orgânica, existindo uma maior confiabilidade no tipo de querogênio determinado através dos índices de hidrogênio (IH) e oxigênio (IO) no diagrama do tipo Van Krevelen (Espitalié *et al.*, 1977); pela relação de S2 *versus* COT no diagrama binário de Langford & Blanc-Valleron (1990) e pela relação do IH *versus* Tmax. da Pirólise no diagrama binário de Delvaux *et al.* (1990).

Conclusões

A técnica de palinofácies pode ser aplicada na caracterização paleoambiental tanto de rochas geradoras como rochas reservatórios e selantes, na determinação do potencial de geração de hidrocarbonetos de intervalos ricos em matéria orgânica, associada aos dados geoquímicos nas definições de fácies orgânica e, ainda, na caracterização de contaminantes orgânicos em sistemas atuais.

Referências

Combaz, A. 1964. Les palynofacies. *Revue de Micropaléontologie*, **7:** 205-218.

Delvaux, D., Martin, H., Leplat, P., Paulet, J. 1990. Geochemical characterization of sedimentary organic matter by means of pyrolysis kinetic parameters. *In:* Durand, B. & Behar, F. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon, Oxford. *Organic Geochemistry*, **16**: 175-187.

Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., Mennig, J.J., Leplat, P. 1977. Source rock characterization method for petroleum exploration. *In: Proceedings of the 9th Annual Offshore Techn. Conference*, p. 439-444.

Langford, F.F. & Blanc-Valleron, M.M. 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolizable hydrocarbons vs. Total organic carbon. *Amer.Assoc. of Petroleum Geologists Bulletin*, **74:** 799-804.

Oliveira, A.D., Mendonça Filho, J.G., Carvalho, M. A., Menezes, T. R., Lana, C.C., Brenner, WW. 2004. Novo método de preparação palinológica para aumentar a recuperação de Dinoflagelados. *Revista Brasileira de Paleontologia*, **7**: 2, 169-175.

Mendonça Filho, J.G., Carvalho, M. A., Menezes, T. R. 2002 *In:* T. L. Dutra (ed.) *Palinofácies*. Técnicas e Procedimentos para o Trabalho com Fósseis e Formas Modernas Comparativas, 1, Unisinos, pp: 20-24.

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 Doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 254 p.

Tissot, B.P, Durand, B., Espitalié, J., Combaz, A. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **58**: 499-506.

Tyson, R. V. 1995 . *Sedimentary Organic Matter*. Chap. & Hall, Londres, 615 pp.

Van Krevelen, D.W. 1961. *Coal: Typology-Chemistry-Physics-Constitution*. Elsevier, Amsterdam, 514 pp.

BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO: UMA COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE BIOESTIMULAÇÃO

Silva1, M. G.; Pederzolli2, E. M.; Machado3, M. I.C.S. ; Baisch4, P. M.

1- Bel. Químico, Mestrando em Oceanografia Física, Química e Geológica - PRH-27/ANP/MCT-Fundação Universidade Federal do Rio Grande maicopel@yahoo.com.br
2- MSc. Oceanografia Física, Química e Geológica - PRH-27/ANP/MCT - Fundação Universidade Federal do Rio Grande everton_pederzolli@yahoo.com.br
3- Dr. Pesquisador Visitante - PRH-27/ANP/MCT - Fundação Universidade Federal do Rio Grande isabel@log.furg.br
4- Dr. Professor Adjunto - Fundação Universidade Federal do Rio Grande pbaisch@log.furg.br

Sites contaminated with hydrocarbons have been a problem more and more constant, a time that exist a great growth in the production, distribution and consumption of oil, mainly in the last years. Of this way the knowledge of techniques efficient in the cleanness of these sites is more and more important. With this, the present work through the bioremediation technique searched to establish which the best treatment for the removal of contaminantes of light oil in sandy ground. For in such a way the simulation of oil spill with distinct treatments was carried through in laboratory (addition of nutrients and addition of nutrients and biosurfactant). The experiment was followed per 180 days, and the results show that to the end of this period the treatment with addition of nutrients presented a removal of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) of 90,4%, while the removal gotten for the treatment with addition of nutrients and biosurfactant was of 78%. In relation to aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) the treatment 1 (addition of nutrients) presented removal of respectively 96,8 and 83.6%, already the treatment 2 (addition of nutrients and biosurfactant) for this same parameters got a removal of 98,3 and 72,3%.

Key Words: Bioremediation, Petroleum Hydrocarbons, Oil Spill,

INTRODUÇÃO

O grande crescimento que o consumo mundial de petróleo e seus derivados apresentaram nas últimas décadas tem sido acompanhado por um aumento da produção de óleo, do transporte destes produtos e da transferência e estocagem. Conseqüentemente, os níveis de contaminação dos ambientes também se elevaram resultado da poluição crônica junto aos grandes centros urbanos e industriais somada à poluição acidental, causada pelos derrames de óleo decorrentes de acidentes com navios petroleiros, vazamentos de oleodutos que colocam em risco a preservação da biota e a utilização sócio-econômica destas áreas. Como petróleo contém substâncias químicas perigosas como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, naftalenos entre outros, esta contaminação pode ser perigosa a saúde de plantas, animais, e humanos (ZHOU & CRAWFORD, 1995).

Com o intuito de recuperar ambientes contaminados, existem vários métodos de tratamento que podem ser divididos em físicos, químicos e biológicos. Os métodos físicos são os mais comuns, como disposição em um depósito de lixo, incinerações e etc., no entanto são caros, além do que a incineração também é uma fonte de poluição aérea. (TING et al.,1999). O tratamento químico inclui injeção direta de oxidantes químicos no solo, alterando a composição química natural. Os processos biológicos normalmente reduzem os contaminantes a formas não tóxicas (RISER-ROBERTS, 1998) destacando-se a biorremediação, que pode ser definida como o uso inteligente das potencialidades dos microrganismos em degradar compostos poluentes, reduzindo o grau de contaminação ou mesmo descontaminando ambientes degradados (Collin, P.H., 2001). A meta da biorremediação é de ter microorganismos capazes de degradar completamente os hidrocarbonetos a gás carbônico e água. A biorremediação pode ser realizada através de dois métodos, bioadição e bioestimulação. O processo de bioadição envolve a introdução de microorganismos com capacidade comprovada para degradação de hidrocarbonetos. No processo de bioestimulação há uma introdução de nutrientes na forma de fertilizantes orgânicos ou inorgânicos em um sistema contaminado, fazendo com que aumente a população dos microorganismos nativos, que podem utilizar os hidrocarbonetos como uma fonte de alimentação (PANKRATZ, 2001).

Entretanto alguns compostos do petróleo persistem recalcitrantes na natureza, sendo necessário facilitar a assimilação destas moléculas pelos microorganismos, para isso, pode ser utilizado os surfactantes produzidos biologicamente (biossurfactantes) que nos últimos anos têm recebido atenção especial devido a sua degradabilidade, baixa toxicidade e conseqüente aceitabilidade ecológica. Além de apresentarem a vantagem de poder ser sintetizados a partir de substratos renováveis e possuírem grande diversidade química, possibilitando aplicações específicas para cada caso particular.

Rio Grande (RS) é uma cidade portuária, onde se encontram instaladas duas empresas diretamente envolvidas com o setor do petróleo, uma no refino – Refinaria de Petróleo Ipiranga S/A e outra no armazenamento e transporte do petróleo – Transpetro S/A, ambas interligadas por oleodutos utilizados para suprir tanto a refinaria com óleo cru, quanto para escoar parte da produção de derivados da mesma. Portanto, esta área tem sido bastante monitorada ao longo destes anos, mas poucos estudos foram realizados visando sua biorremediação (BENTO, 2005).

Com isso, o presente trabalho através da técnica de biorremediação buscou estabelecer qual o melhor tratamento para a remoção de contaminantes de um petróleo leve do tipo Hydra com 49,3 °API e densidade de 0,778 $g.cm^{-3}$ em solo arenoso coletado às margens do estuário, em uma região próxima ao oleoduto que liga as duas empresas já citadas. Para tanto se comparou duas técnicas de biorremediação: adição de nutrientes e adição de nutrientes e biossurfactante, no sentido de estabelecer qual a mais eficiente.

MATERIAL E MÉTODOS

O teste iniciou em janeiro de 2006, com derrames de petróleo feitos na proporção de 4% p/p de petróleo/solo. Juntamente com o petróleo foram adicionados nutrientes, nitrogênio na forma de uréia (46% de N) e fósforo na forma de superfosfato simples (18% de P) na relação 100:1,25:1 (C:N:P) que segundo TRINDADE, 2005 é uma boa relação para este tipo de experimento. O biossurfactante foi adicionado na relação 1:1 v/v de petróleo/biossurfactante (BENTO, 2005). Junto com os tratamentos (nutrientes e nutrientes + biossurfactante) foi montado um controle de petróleo, para um acompanhamento da atenuação natural. O experimento foi avaliado por um período de 6 meses, sendo que neste período as caixas foram mantidas com umidade entre 65-80% da capacidade de campo conforme SARKAR et al., 2005, sendo que a temperatura e o pH também foram monitorados. A composição das caixas segue o planejamento experimental apresentado na figura 1.

Figura 1. Planejamento experimental: controle de petróleo, tratamento com nutrientes (1) e tratamento com nutrientes + biossurfactante (2).

Para a produção do biossurfactante, foi utilizada uma cepa bacteriana isolada na região de Rio Grande-RS e classificada pelo Laboratório de Microbiologia da FURG, como *Pseudomonas Aeruginosa* LBM10.

As análises de pH foram realizadas segundo metodologia descrita por TEDESCO et al. (1995), a umidade feita por secagem em estufa a 105ºC até peso constante, o carbono orgânico total (COT) foi realizado por metodologia descrita por GAUDETTE et al. (1974), o nitrogênio total (N) pelo método micro-Kjeldhal (TEDESCO et al., 1995), o fósforo total (P) pelo método espectrofotométrico (RUTTENBERG, 1992), os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) foram determinados por método gravimétrico descrito por WEISMAN (1998) e os Hidrocarbonetos Alifáticos e Hidrocarbonetos Poliaromáticos seguiram as recomendações do *"Reference methods for marine pollution studies, n° 20: determinations of petroleum hydrocarbons in sediment"* (UNEP, 1991) para a determinação.

A precisão dos métodos de Fósforo, Nitrogênio e Carbono Orgânico Total foram calculados através da reprodutibilidade, sendo as amostra feitas em triplicatas. Os parâmetros estatísticos foram determinados através de softwares (Excel®, Statistica®) usando ANOVA e teste Tukey, com um grau de significância de 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os solos possuem naturalmente uma grande quantidade de microorganismos que precisam de uma fonte de carbono para o crescimento celular, assim como de uma fonte de energia e nutrientes para a manutenção das funções metabólicas. O acompanhamento dos teores de nutrientes determina se existe a necessidade de suprir a sua falta, corrigindo os níveis e possibilitando a criação de um ambiente ideal à biodegradação.

O solo utilizado no experimento foi classificado como arenoso com 93,7% de areia, 1,8 % de silte e 4,5% argila, durante o período de estudo, o pH do solo manteve-se entre 6 e 8 considerando-se uma boa variação para o desenvolvimento da microbiota. Com relação à temperatura, verificou-se uma variação superior a 20°C, sendo as baixas temperaturas as prováveis inibidoras de alguns microrganismos degradadores.

Com relação à análise de nutrientes, na caixa controle o nitrogênio não apresentou diferenças e o fósforo mostrou um pequeno declive na primeira semana, porém quando levados em consideração o primeiro e último dia de experimento as diferenças não são significativas. O carbono foi similar ao TPH, apresentando uma queda na primeira semana e um acréscimo até o fim do primeiro mês, voltando a cair no último mês.

Nos tratamentos 1 e 2 (adição de nutrientes e adição de nutrientes + biossurfactante) os teores de nitrogênio fósforo e carbono decaíram até o final do experimento.

Na degradação de TPH (Fig. 2), pode-se verificar que no controle de petróleo houve uma redução mais efetiva no primeiro mês, em seguida tendendo a estabilidade. Esta caixa reproduz os processos de intemperização naturais do petróleo, demonstrando que os processos iniciais, como a evaporação, tiveram um papel importante. Já nos tratamentos propostos (1 e 2) é possível observar remoções mais efetivas quando comparados ao controle, apresentando os dois tratamentos, comportamentos semelhantes, sendo que o tratamento com adição de nutrientes + biossurfactante (2)

apresentou remoção de 78%, contudo o tratamento com adição de nutrientes (1) apresentou uma remoção um pouco melhor, de 90,4% ao final de 180 dias de experimento.

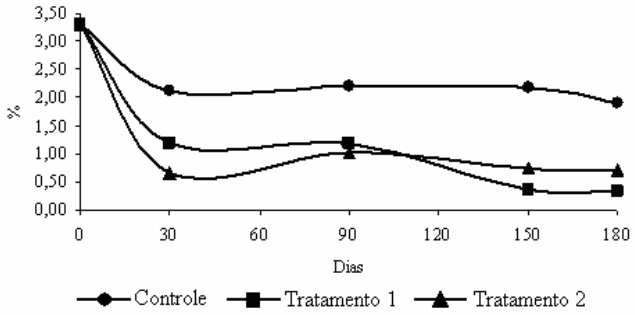


Figura 2: Remoção de TPH no período de seis meses de experimento.

Quanto aos resultados de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) pode-se verificar que o tratamento 1, exibe uma redução bastante efetiva tanto para hidrocarbonetos alifáticos quanto para os HPAs com respectivamente 96,8 e 83,6% conforme Tabela 1. Observa-se também na Tabela 2 que este tratamento foi o que apresentou as melhores taxas de remoção para os HPAs de maior peso molecular (4 a 6 anéis) reduzindo seus teores em 71,6%.

Tabela 1. Remoção de Hidrocarbonetos Alifáticos para os tratamentos com adição de nutrientes (1) e adição de nutrientes + biossurfactante (2).

Tratamento		Alifáticos ($\mu g.\ g^{-1}$)	% Remoção
1	0	229,39	96,82
	90	149,75	
	180	7,29	
2	0	1492,8	98,35
	90	67,55	
	180	24,65	

Analisando os resultados obtidos no tratamento 2 (adição de nutrientes + biossurfactante) verifica-se que este também apresentou bons índices de remoção tanto para os hidrocarbonetos alifáticos quanto para HPAs, com respectivamente 98,3 e 72,3%.

Tabela 2. Remoção de HPAs para os tratamentos com adição de nutrientes (1) e adição de nutrientes + biossurfactante (2)..

Tratamento		Σ 2-3 Anéis ($\mu g.\ g^{-1}$)	% Remoção	Σ 4-6 Anéis ($\mu g.\ g^{-1}$)	% Remoção
1	0	3,038	95,753	0,639	71,552
	90	1,343		0,420	
	180	0,129		0,182	
2	0	7,057	94,742	1,202	49,873
	90	2,741		1,024	
	180	0,371		0,603	

Ao final do período de experimento, verifica-se que ambos os tratamentos apresentaram bons índices de remoção para os hidrocarbonetos alifáticos como pode ser observado na Tabela 1, corroborando com os resultados obtidos pela análise de TPH. Quanto aos resultados de HPAs, verifica-se que o tratamento 1 apresentou resultados um pouco melhores que o tratamento 2, sendo importante ressaltar que este tratamento apresentou bons índices de remoção para os HPAs leves (94,7%), porém estes não foram tão bons quando levados em consideração os HPAs pesados apresentando uma redução de 49,8%.

CONCLUSÕES

Com relação a TPH, ambos os tratamentos propostos (adição de nutrientes e adição de nutrientes e biossurfactante) apresentaram melhores resultados quando comparados a remoção natural, sem a participação de nenhum método de tratamento. O tratamento com adição de nutrientes se mostrou mais eficiente na remoção de HPAs pesados (4 a 6 anéis), reduzindo seus teores cerca de 71,6%.

De forma geral, pode-se dizer que os resultados encontrados para ambos os tratamentos são semelhantes, e dessa forma seriam necessárias outras informações, estudos mais aprofundados para selecionar qual o melhor tratamento.

REFERÊNCIAS

BENTO, D. M. 2005. Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS. Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande. p. 103

GAUDETTE, H., MULLER, G. & STOFFERS, P. 1974. An inexpensive titration method for the determeination of organic carbon in recent sediments. ***Journal of Sedimentary Petrology***, V. 44(1), p. 249-253.

PANKRANTZ, T.M., 2001. Environmental Engineering Dictionary and Directory. CRC Press, Boca Raton, FL.

RISER-ROBERTS, E., 1998. Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes. CRC Press LLC, Boca Raton, FL.

RUTTENBERG, K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. ***Limnology & Oceanography***, V. 37, p. 1460-1482.

SARKAR D., FERGUSON M., DATTA R, BIRNBAUM S., 2005. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. ***Environmental Pollution*** 136, 187-195.

TEDESCO, M. J., GIANELLO, C., BISSANI, C. A., BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. 1995. Análises de solo, plantas e outros materiais. ***2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.*** 174p. (Boletim técnico, 5).

TING, Y.P., HU, H.L., TAN, H.M., 1999. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil microcosms. Resource and Environmental Biotechnology 2, 197-218.

TRINDADE, P.V.O., SOBRAL L.G., RIZZO, A.C.L., LEITE, S.G.F., SORIANO, A.U. 2005. Bioremediation of a wehatered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study. ***Chemosphere*** 58, 512-522.

UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME), 1991. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. ***Reference methods for marine pollution studies, no 20***, p. 97.

ZHOU, E., CRAWFORD, R., 1995. Effects of oxygen, nitrogen, and temperature on gasoline biodegradation in soil. Biodegradation 6, 127-140.

WEISMAN, W. 1998. "Analysis of Petroleum Hydrocarobns in Environmental Media"; ***Amherst Scientific Publishers***; Vol.1; pp:1-98.

Avaliação da qualidade da água do Rio Piranga – formador do Rio Doce

C. M. Fukuzawa*; R. M. Goulart; F. O. Dayrell; M. R. Pires; H. M. P. Roeser
Universidade Federal de Ouro Preto.
*E-mail: celinafukuzawa@yahoo.com.br

Abstract

Hydro-geochemical studies were carried out from the lower part of the Piranga River. We took samples between the location, where de Xopotó River leads in the Piranga river until the confluence of the Piranga with the Rio do Carmo river, the location, from where on the river is called Doce River. The lithology of the area is characterized by the units of the Mantiqueira Complex, composed principally by acid rocks like granites, gneisses and migmatites, and metasedimentary rocks and amphibolites of the Dom Silverio group. 25 water samples were collected along the Piranga River and its tributaries. The physico-chemical parameters of the water quality , temperature: 23,2ºC - 26ºC, pH: 6 – 9 , turbidity: 5 – 90 FTU, alkalinity: 18 – 55 mg/L, contents of sulphate: 1,2 – 5,7 mg/L and chloride: 2,5 – 4,4 mg/L, as well as main- and trace elements, were determined. Comparing this results with resolution of CONAMA 357 (2005), the waters of the Piranga River can be classified as belonging to the classes 1, 2 and 3. The concentration of the chemical elements is related wit the lithology of the area (i.e. Cr, Ni, Co to ultramafic rocks) and also being influenced by anthropogenic activities (Zn , Cu).

Key words: Piranga River, water classification, water quality.

Introdução

Durante muito tempo a idéia de abundância serviu de suporte à cultura do desperdício da água, a não realização dos investimentos necessários para seu uso e proteção mais eficientes. Os problemas de escassez hídrica decorrem da combinação do crescimento exagerado das demandas e da degradação da qualidade das águas, principalmente a partir da década de 1950, com a aceleração do processo de urbanização, industrialização e expansão agrícola (FARIA, 2004).

Paralelamente ao aumento da demanda hídrica, todas as intervenções humanas contribuíram para a degradação e poluição ambiental, dentre estas intervenções podemos citar as obras civis, as atividades de mineração e agrícola, entre outras formas de uso e ocupação do solo.

Assim pode-se contextualizar o Rio Piranga, formador do Rio Doce. Considerando-se que na Bacia do Rio Doce vivam aproximadamente 2,8 milhões de pessoas, segundo dados do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM, 2005), necessita-se cada vez mais de informações sobre a qualidade de suas águas e eventuais fontes de poluição.

A área em estudo está inserida litologicamente no Grupo Dom Silvério e no Complexo Mantiqueira. O primeiro grupo é formado basicamente por mica xistos, quartzitos, anfibolititos, tremolititos e gonditos, principais fornecedores dos elementos As, Cd, Co, Cr, Ni, V e Zn (Roeser *et al*., 1984, Polli *et al.* 1984). O segundo grupo é formado por granitóides, gnaisses e migmatitos, graníticos ou tonalitico com intercalações de metassedimento, xisto magnesianos e anfibolitos (SIAM, 2007).

O presente trabalho pretende classificar a parte inferior do Rio Piranga segundo os valores propostos pela Resolução CONAMA 357 (2005). Este trecho é compreendido entre a confluência com o Rio Xopotó e o encontro com o Rio do Carmo, de onde passa a se chamar Rio Doce. E pretende também identificar as prováveis fontes responsáveis pela contaminação do dito trecho. Disponibilizando assim dados sobre a região de estudo, e que dessa maneira venha a estimular o estudo e preocupação com a questão ambiental no Rio Piranga.

Materiais e Métodos

Para a realização do presente trabalho foram colhidas amostras de água durante a estação chuvosa, entre dezembro de 2006 e março de 2007 ao longo do Rio Piranga e nos seus principais tributários. Os pontos de amostragem e o número de pontos foram definidos através de visitas a área de estudo e também de acordo com as condições favoráveis à coleta. Definiram-se assim 25 pontos de amostragem de água, sendo 7 ao longo do Rio Piranga e 18 em seus principais tributários (Fig. 1).

As amostras de água foram coletadas de acordo com a metodologia proposta por Agudo (1987), tais procedimentos foram feitos para evitar a contaminação das amostras.

Foram coletadas, para cada ponto, duas amostras de água. A primeira amostra para a determinação de alcalinidade, turbidez, teor de sulfatos e o teor de cloretos a serem feitas no laboratório. A segunda amostra passava pelo processo de filtração, em seguida era acidificada com ácido nítrico concentrado (HNO_3 65 %). Esta amostra era acondicionada em frascos de 60ml para a determinação de metais traços.

As determinações de temperatura e pH foram feitas no local. As demais análises foram feitas no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

As análises de turbidez, alcalinidade, teor de cloretos e teor de sulfatos foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Greenberg *et al*. (1992). A determinação de metais traços nas amostras de água foram feitas por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

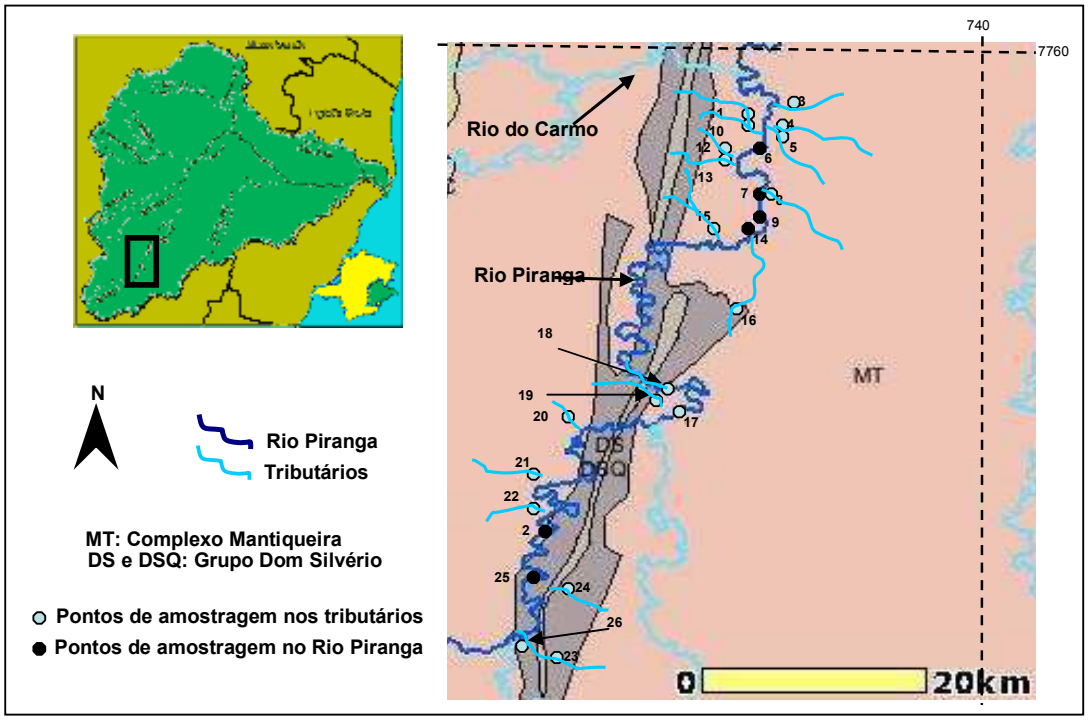


Figura 1: Mapa de localização dos pontos de amostragem (mapa adaptado do SIAM, 2007 e SIMGE, 2007)

Resultados e Discussão

O Rio Piranga apresentou temperaturas variando entre 24ºC a 26,5ºC, já os seus tributários apresentaram temperaturas variando de 23,2ºC a 26ºC.

A alcalinidade no Rio Piranga e em seus tributários pode estar relacionado à presença de íons carbonatos. A alcalinidade no rio variou de 18,91 a 45,14 mg/L, nos tributários estes valores estavam entre 19,74 e 55 mg/L.

De acordo com os resultados obtidos da determinação do pH no Rio Piranga e em seus tributários pode-se enquadrar estes corpos d'água nas Classe 1, 2 e 3 (pH entre 6 e 9). O Rio Piranga apresentou variações entre 6,11 e 7,97, e seus tributários apresentaram variação entre 6,8 e 8,26.

A turbidez apresentou valores bastante alto tanto no Rio Piranga como nos seus tributários. No Rio Piranga estes valores sofreram variações entre 5 a 70,75 FTU, e nos tributários estes valores variaram entre 10 a 93 FTU. Essa grande variação deve-se ao fato de que em alguns dias teve ocorrência de chuva e em outros não. De modo que nos dias que sucederam aos dias chuvosos houve maior quantidade de material em suspensão. De acordo com esses dados pode-se enquadrar o Rio Piranga e seus tributários na Classe 2, segundo a Resolução CONAMA 357/05.

A tabela a seguir apresenta os parâmetros analisados das águas do Rio Piranga e os valores máximos permissíveis para a classificação destes nas Classes 1, 2 e 3 da Resolução CONAMA 357/2005.

Assim, de acordo com esta tabela os teores de cloretos e sulfatos enquadram o Rio Piranga como sendo de Classe 1, a turbidez enquadra o Rio Piranga na Classe 2 e o pH enquadra nas três classes citadas. Os teores de arsênio, cádmio, cromo, lítio, níquel e vanádio apresentaram valores abaixo do limite de quantificação, não sendo possível utilizar os valores obtidos da análise destes elementos para o enquadramento do Rio Piranga. Os teores de bário, cobre, manganês e zinco enquadram o Rio Piranga nas Classes 1 e 2, e os teores de alumínio, cobalto e ferro na Classe 3.

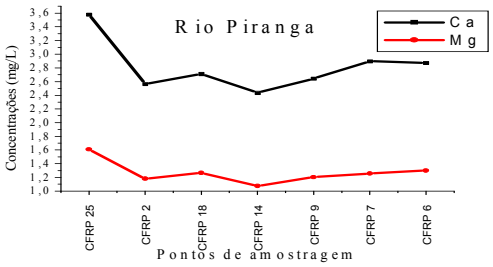
Tabela 1: Parâmetros físico-químicos das águas do Rio Piranga

Parâmetro	Unidade	Classe			Rio Piranga	
		1	2	3	Mínimo	Máximo
pH		6 a 9	6 a 9	6 a 9	6,11	7,97
Turbidez	FTU	40	100	100	5	70,75
Cloreto	mg/L	250	250	250	2,5	4,4
Sulfato	mg/L	250	250	250	1,2308	5,689

Alumínio	µg/L	100	100	200	9,54	197,3
Arsênio	µg/L	10	10	33	85 (<LQ)	85 (<LQ)
Bário	µg/L	700	700	1000	17,67	24,68
Cádmio	µg/L	1	1	10	8,0 (<LQ)	8,0 (<LQ)
Cobalto	µg/L	50	50	200	15,0 (<LQ)	92,7
Cobre	µg/L	9	9	13	5,9	8,2
Cromo	µg/L	50	50	50	10,0 (<LQ)	10,0 (<LQ)
Ferro	µg/L	300	300	5000	145,5	1179
Lítio	µg/L	2500	2500	2500	0,75 (<LQ)	0,75 (<LQ)
Manganês	µg/L	100	100	500	3,585	97,3
Níquel	µg/L	25	25	25	20,0 (<LQ)	20,0 (<LQ)
Vanádio	µg/L	100	100	100	10,0 (<LQ)	10,0 (<LQ)
Zinco	µg/L	180	180	5000	5,0 (<LQ)	44,56

<LQ = Menor que o limite de quantificação
FTU = Unidade de Turbidez em Formazina

Foram elaborados alguns gráficos com os pares de alguns elementos para demonstrar o comportamento e correlação destes no Rio Piranga e em seus tributários:



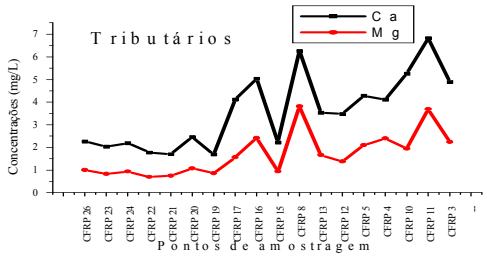
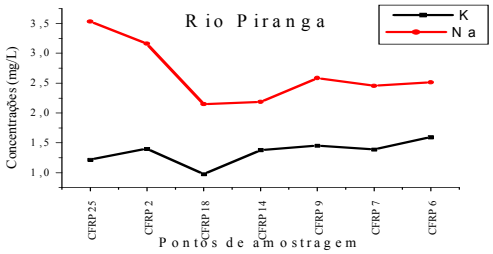


Figura 2: Variação da concentração de Ca/Mg.Figura 3-Figura 3: Variação da concentração de Ca/Mg



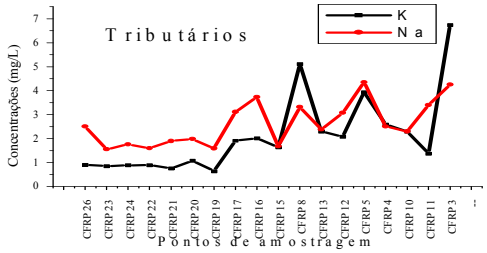


Figura 4: Variação da concentração de K/Na

Figura 5: Variação da concentração de K/Na

Como mostrado nas Figuras 2 e 3, o cálcio e o magnésio apresentam correlações positivas tanto no Rio Piranga, como nos seus tributários. Estes elementos fazem parte dos elementos maiores na composição da crosta terrestre. Isso reflete, com certeza, uma ocorrência litológica em comum, já muito dos minerais mencionados ocorrem em rochas do Grupo Dom Silvério (Evangelista & Roeser, 1990), cuja litologia influencia grande parta da área em estudo. Parte do cálcio pode ser resultante do intemperismo dos feldspatos

A distribuição de potássio e sódio deve se, provavelmente, à litologia local, como se pode ver na semelhança na distribuição destes elementos, contribuindo para a presença destes na água do Rio Piranga e de seus tributários (Fig. 4 e 5). Os dois elementos fazem parte dos dez elementos mais abundantes na crosta terrestre. Eles são fixados principalmente nos feldspatos. Como mostra o mapa geológico da região (Figura 1). As rochas predominantes na região são as do Complexo Mantiqueira, composto principalmente de rochas feldspáticas

Os gráficos das Figuras 6 e 7 evidenciam um aumento no teor de zinco nos pontos CFRP 9 (Rio Piranga) e CFRP 13 (tributário). Possivelmente oriundo de alguma fonte em comum, uma vez que estes pontos estão localizados próximo um ao outro. O zinco, como elemento calcófilo, ocorre geralmente em conjunto com outros elementos deste tipo, como, por exemplo, Pb, Cu, As, Cd. Mas nenhuma correlação positiva foi observada para estes dois pontos.

Especialmente o cobre mostra-se indiferente, não apresentando ligações com zinco. Assim, novos estudos são necessários para a identificação desta fonte, para confirmar a possibilidade de ocorrência natural (se o zinco neste caso não está ligado com algum tipo de sulfeto) ou, se eventualmente temos aqui uma fonte de poluição antropogênica.

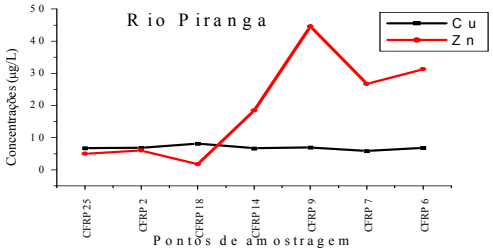


Figura 6: Variação da concentração de Cu/Zn.

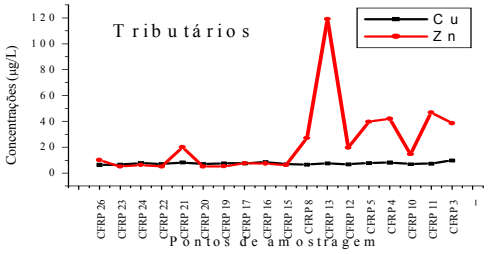


Figura 7: Variação da concentração de Cu/Zn.

Conclusões

Os resultados analisados possibilitou a comparação destes com os limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA 357/2005 no enquadramento das águas nas Classes 1, 2 e 3. Assim, de acordo com estes resultados pode se enquadrar o Rio Piranga com sendo de Classes 1, 2 ou 3.

Os elementos químicos analisados nas águas podem ser correlacionadas positivamente, concluindo que eles tem uma origem em comum, e, a presença destes elementos deve-se na maioria dos casos à litológica da região.

Foi observado que os elementos litófilos como Ca, Mg, Na, K são oriundos das rochas ácidas do Complexo Mantiqueira, como granitos, granitóides, orto - e paragnaisses e migmatitos, e, outras rochas graníticas ou tonaliticas com intercalações de metassedimento, xisto magnesianos e anfibolitos.

Os metais pesados tipicamente calcófilos, como Cu e Zn são derivados do Grupo Dom Silvério e de rochas máficas e metamáficas na região. Considerando atividades de garimpeiros, especialmente na parte superior do Rio Piranga, a ligação da ocorrência destes elementos com o ouro não poder ser excluída.

Vale ressaltar que o rio está inserido em uma área com significativos conglomerados urbanos e que parte das concentrações dos elementos observadas poderia ser conectada à ação antrópica. Assim, os teores elevados de Zn em algumas amostras de água, concentrações não correlacionáveis com outros elementos calcófilos, podem ter origem antropogênica. Deste modo estudos aprofundados e ações para a melhoria da qualidade ambiental do Rio Piranga são de suma importância.

Agradecimentos : CAPES - DAAD (projeto PROBRAL 162/03), CNPq.

Referências

Agudo E. G. 1987. Guia de coleta e preservação de amostra de água. 1 ed. CETESB, São Paulo, 150 p.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 2005. Resolução do CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005. http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf

Evangelista, H.J.; Roeser, H.M.P. :1990. "Sobre O Manganês No Distrito de Saúde e Suas Rochas Encaixantes O (Grupo Dom Silverio), Minas Gerais". REM 43, pp. 36 – 43

Faria J. L. 2004. Conflitos e participação da sociedade civil na instalação do Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Dissertação de Mestrado, Extensão Rural, Universidade Federal de Viçosa. 145 p.

Greenberg A. E., Clesceri L. S., Eaton A. D. 1992. Standard methods for the examination or water and wastewater. 18 ed. Ed. American Public Health Association.

Polli G.O., Roeser H, P.M., Krisotakis K.: 1984 - Prospecção Geoquímica No Embasamento SE do Quadrilátero Ferrífero, M.G. (Folha de Ponte Nova), XXXIII CBG Anais: 4561-4569, Rio de Janeiro.

Roeser H, P.M., Polli G.O., Krisotakis K.: 1984 - Prospecção Geoquímica No Embasamento SE do Quadrilátero Ferrífero, M.G. (Folha Barra Longa), XXXIII CBG Anais: 4552 – 4560 , Rio de Janeiro.

IGAM (Instituo Mineiro de Gestão das Águas) 2007. http://www.igam.mg.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=155&Itemid=140

IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas). 2005. Relatório de monitoramento das águas superficiais na Bacia do Rio Doce em 2004. 233p. http://www.igam.mg.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=142&Itemid=201

SIAM (Sistema Integrado de Informação Ambiental) 2007. http://www2.siam.mg.gov.br/webgis/semadmg/viewer.htm

SIMGE (Sistema de Meteorologia e Recursos Hídricos de Minas Gerais) 2007. http://www.simge.mg.gov.br/alerta/doce/bacia_hidrografica/index.html

Litogeoquímica das rochas do Complexo Alcalino de Nova Iguaçu: um exemplo de magmatismo bimodal K-Na.

Carlos Eduardo Miranda Mota e Mauro Cesar Geraldes

Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier 524, 4° Andar, Sala 4024ª, Maracanã, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. CEP: 20559-900.

Abstract

The Nova Iguaçu Alkaline Complex (NIAC), which is located at southern Nova Iguaçu, Brazil, is composed by plutonic, sub-volcanic and extrusive alkaline rocks. It compounds the Alkaline Series of Mesozoic's Magmatism (Upper Cretaceous to Eocene) of southeastern Brazil. The objective is to present new geochemical data of ten samples of NIAC trachytes, syenites and lamprophyres, and their analysis on Harker and rare-earth elements (REE) charts and their chemical and tectonic classification, based in Le Maitre et al, Irvine & Baraghar and Pearce et al studies. The data analyses show the bi-modality of an intra-plate alkaline magma, with great predominance of trachytic rocks, and rare phonolytes. The felsic rocks, which are the evolved phase of magma are enriched in Al_2O_3, K_2O and Na_2O, with fell of CaO, FeO (T), MgO and TiO_2, justified by fractal crystallization. The REE also had differentiation, with Eu negative anomalies in evolved magmas, when mafic rocks present better appearance with primordial mantle's composition. The value K_2O/Na_2O shows that most of the NIAC rocks are K-enriched, with some samples are Na-enriched, that characterizes the bi-modal magmatism.

Introdução, Objetivos e Metodologia.

O Complexo Alcalino de Nova Iguaçu (CANI), localizado no extremo sul do município de Nova Iguaçu, Rio de Janeiro representa uma elevação montanhosa, que se destaca das planícies aluviais do Graben da Guanabara. Esta elevação caracteriza-se num corpo elíptico, com eixo maior NE-SW, constituídas por rochas alcalinas plutônicas, subvulcânicas e extrusivas.

O CANI faz parte da série alcalina de magmatismos registrados entre o Cretáceo e o Eoceno, denominado Província Alcalina do Sudeste. Esta província é caracterizada por dois alinhamentos geográficos principais de *stocks* alcalinos: O primeiro orientado ENE-WSW, associado aos grandes lineamentos reativados, e o segundo, de direção WNW-ESE definido como Lineamento Magmático Poços de Caldas-Cabo Frio de idades do Cretáceo superior ao Terciário inferior.

Os objetivos principais deste trabalho consistem na apresentação dos dados litogeoquímicos de dez amostras compreendidas entre rochas de composição traquítica e lamprófiros sódicos, além da interpretação, a respeito de suas características químicas.

As amostras de rocha total foram analisadas pelo laboratório ACTLABS (Canadá). As técnicas analíticas empregadas incluíram ICP-AES para os elementos maiores. O traços P, S, Cl, Rb, Sr, Ba e Zr foram analisados por fluorescência de raios-X (em pastilhas fundidas). A espectrometria de absorção atômica foi utilizada para as análises de Mn, Mg, Na, K, Cu, Mo, Sn e Pb. A espectrometria óptica, para análises de Nb, Y, Ni e V. A espectrometria de emissão com plasma induzido (ICP) para terras raras e titulação com $KMnO_4$ para Fe^2.

Aspectos Petrológicos e Petrográficos

O CANI é composto por litotipos alcalinos caracterizados por ampla variação textural e pequenas variações composicionais, compreendendo sienitos e traquitos. Algumas destas sofreram um processo de resfriamento lento, que fica evidenciado pelo fato de localmente alguns feldspatos atingem mais de 10 mm de comprimento. A presença de traquitos porfiríticos indica variações da velocidade de resfriamento ao longo da solidificação.

A cristalização dos sienitos ocorreu em profundidades de alguns quilômetros e sua presença nos níveis topográficos atuais pode ser resultado do soerguimento e erosão de todo o maciço alcalino posteriormente a sua formação ou da existência de falhas ativas durante o processo de intrusão destas rochas, de forma a ficarem justapostas às rochas extrusivas. A presença de brechas piroclásticas em disposição aproximadamente concêntrica, com aglomerados no centro e brechas de granulometria mais grossa, condiz com a possibilidade de um conduto extrusivo. Abaixo, estão listados as principais fácies do Complexo Alcalino de Nova Iguaçu

Fácies plutônicas - A fácies plutônica, representada pelos sienitos possui textura fanerítica, onde pode até possuir textura traquítica e granulometria grossa, sendo essa fácies subdividida em fácies porfirítica e equigranular (Arena et al., 2005). Os sienitos, compostos essencialmente de ortoclásio e sanidina euédricos a subédricos, com raros plagioclásios euédricos, biotitas pretas a pardas subedricos a anédricos, e apatita e sulfetos como acessórios. Geralmente

apresentam enclaves de outros sienitos de texturas variadas e de basalto. A rocha possui sulfetos na matriz, concentrados em fraturas, formando venulações. Eventualmente os minerais fluorita e calcita aparecem em concentrações na rocha.

Fácies vulcânicas - Representadas pelos traquitos, que podem ser subdivididos em três fácies distintos (Arena et al., 2005). Todas as fácies possuem textura traquítica, quase sempre porfiríticos com aproximadamente 30-50% de fenocristais, localmente com presença de textura de fluxo de cristais e apresentam sulfetos de granulometria fina. Localmente, são observadas orbículas esféricas a irregulares. A rocha apresenta raros enclaves, alguns com geometria hidrodinâmica, indicando fluxo magmático.

Brechas magmáticas e piroclásticas - Há vários tipos de brecha, mas as mesmas podem ser separadas em dois grupos principais. O primeiro compreende brechas magmáticas (Mota et al., 2006), que correspondem a brechas com fragmentos geralmente retangulares e triangulares, compostas por rochas do CANI e rochas encaixantes do orógeno Ribeira. O segundo grupo é representado por brechas piroclásticas, constituídas por piroclastos traquíticos, vesiculados ou não, variando entre cinza grossa, *lapilli* e blocos. Os tipos com granulação mais fina (aglomerados) encontram-se no centro de uma estrutura concêntrica, enquanto que os mais grossos e vesiculados constituem os depósitos mais distais.

Diques alcalinos - Os diques que aparecem no complexo correspondem, quase que exclusivamente, a traquitos de cor cinza-claro. Porém, também ocorrem diques de lamprófiro alcalino e diques básicos em menor quantidade. Eles variam em torno de 10 a 70 cm de espessura, com os lamprófiros apresentando as menores espessuras, com freqüentes bordas de resfriamento nos traquitos (Mota et al., 2006). Os diques variam quanto ao padrão estrutural, mas geralmente são verticais, exibindo um *trend* preferencial NE e são os prováveis alimentadores desse magmatismo.

Litogeoquímica

Segundo as análises geoquímicas de amostras do corpo alcalino (Anexo 1), foi identificado um padrão bimodal, conforme os estudos realizados através dos diagramas Harker (Figura 1). Eles ressaltam algumas características importantes: o padrão decrescente de elementos como o ferro, o magnésio e o cálcio, estes abundantes em rochas mantélicas, e com baixas concentrações nas rochas diferenciadas destes magmas mantélicos. Elementos maiores incompatíveis são transportados pelo magma alcalino diferenciado, o que explica o padrão discordante dos outros elementos.

O trend evolutivo mostra claramente uma série traquítica (Le Maitre et al., 1989), isso em adição as rochas analisadas apresentam caráter alcalino (Irvine & Baragher, 1971) vista na figura 2. Há o predomínio de rochas com baixas razões Na_2O/K_2O, caracterizando rochas alcalinas potássicas (Le Maitre et al., 1989), com exceção das amostras VNI-1B, VNI-52B e VNI-52C, cujas razões são ainda menores, implicando na cristalização de plagioclásios.

Os parâmetros tectônicos e petrogenéticos baseados nas concentrações de Rb, Nb e Y (Pearce et al., 1984) indicam que o magmatismo foi gerado em ambiente intra-placas, como ilustra a figura 3. As rochas alcalinas félsicas possuem, de uma forma geral, baixas concentrações de Sr. Este elemento, de tamanho iônico semelhante ao do íon Ca, realiza troca iônica com este elemento, substituíndo-o em retículos cristalinos de minerais portadores, neste caso, os plagioclásios cálcicos. Isso pode explicar o comportamento semelhante destes dois elementos. Os elementos traços incompatíveis, como o Sm, Nd, Zr, Nb e Y, migram para a fase diferenciada deste magma mantélico, o que explica a sua maior abundância nas amostras mais ricas em sílica.

De acordo com a análise do diagrama de Terras Raras, observaram-se dois diferentes padrões. As rochas félsicas apresentam padrão inclinado assinalando as anomalias negativas de Eu, indicando possível fracionamento magmático e as máficas, padrões mais horizontalizados, apresentando composições próximas da sua fonte geradora.

Conclusões

Com a análise e interpretação dos dados litogeoquímicos das rochas do CANI, pode-se concluir que o magma alcalino tem caráter bimodal, com grande predominância de litotipos félsicos, quimicamente classificados como traquitos, e mais raramente, fonolitos (Le Maitre et al., 1989) de caráter alcalino (Irvine & Baragar, 1971). As rochas félsicas, caracterizando a fase evoluída do magma são enriquecidos em elementos como o Al_2O_3, K_2O e Na_2O, os dois últimos típicos de feldspatos (ortoclásio, sanidina e, mais raramente plagioclásio An_{0-30}), minerais essenciais dos sienitos. Também fica evidente a perda de CaO, FeO (T), MgO e TiO_2 em fases evoluídas, o que é justificado pela cristalização fracionada de minerais de maior temperatura e no caso do CaO, devido à congruência com o raio iônico do Sr, também retido no magma parental.

No diagrama de ETR também fica evidente a bimodalidade do magma alcalino, com perda de Eu em fases mais evoluídas, porem com facies mais enriquecidas em K e outras relativamente enriquecidas em Na.

Com relação à relação K_2O/Na_2O (figura 5), as rochas caracterizam-se por serem potássicas, com algumas amostras apresentando porcentagens maiores de sódio, caracterizado por uma fácies sienítica, descrita como biotita-sienito (Arena et al., 2005) que possui maior quantidade de plagioclásio, relativo ao campo 7 da classificação de Streckeisen.

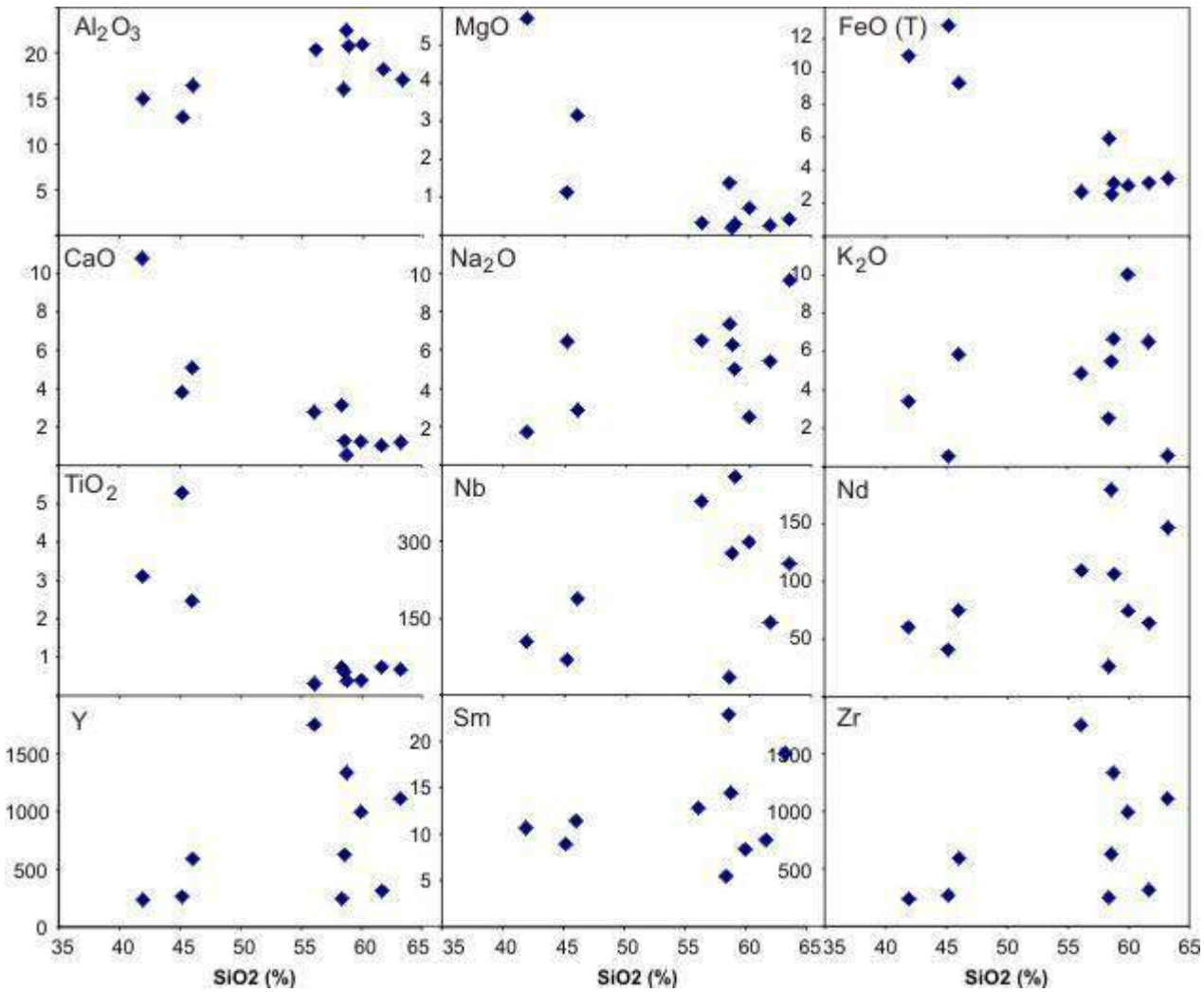


Figura 1. Diagramas de Harker para as amostras do CANI. Os resultados indicam a existência de dois agrupamentos de rochas: o primeiro composto por facies mais evoluída, mais rico em SiO_2, Al_2O_3, K_2O e Na_2O; e a segunda, menos evoluída, ricos em CaO, FeO (T), MgO e TiO_2. Os gráficos de elementos menores incompatíveis (Nb, Nd, Y, Sm, Zr) mostram a tendência de migração dos mesmos para a fase evoluída do magma.

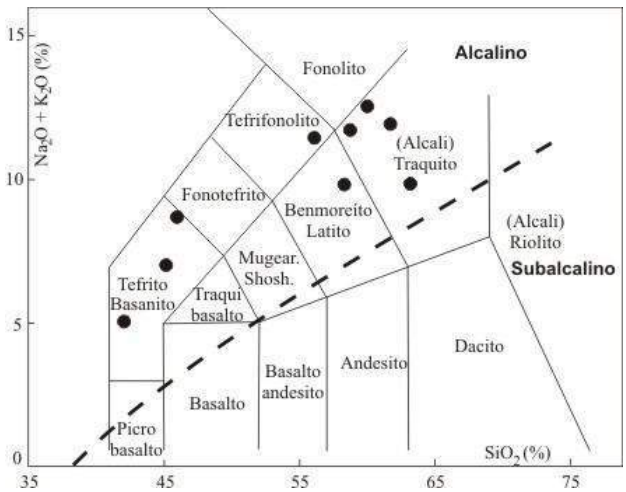


Figura 2. Diagrama K_2O+ Na_2O *versus* SiO_2 das amostras, indicando campos de rochas traquíticas alcalinas (Irvine & Barager, 1971; Le Maitre et al., 1989).

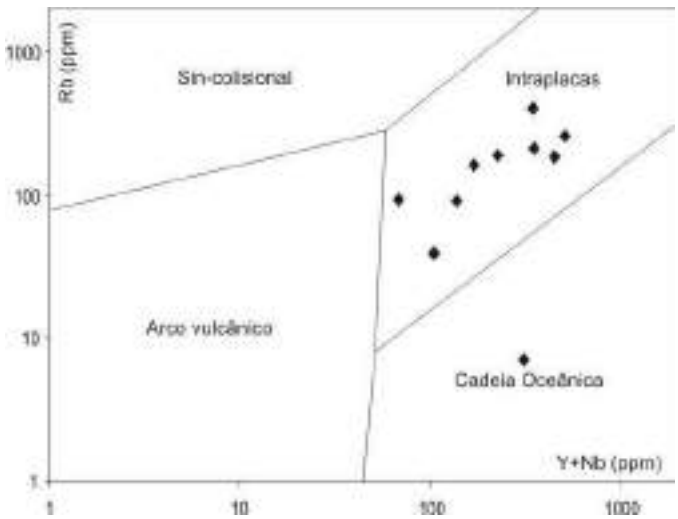


Figura 3. Diagrama discriminante entre os ambientes tectônicos (Pearce et al., 1984), indicando ambiente intra-placas, com exceção da amostra VNI 52B, pobre em Rb.

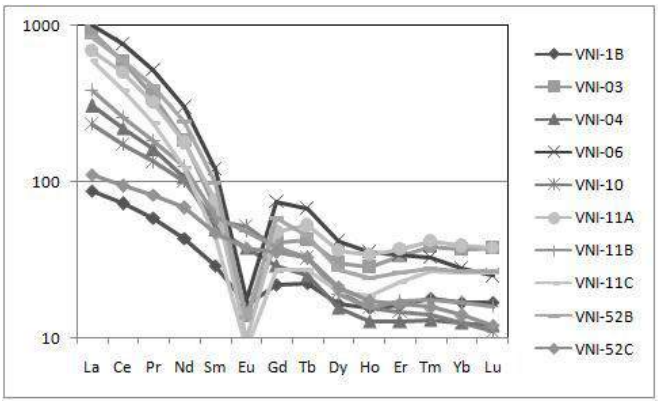


Figura 4. Diagrama de elementos terras raras das amostras do CANI. Os resultados indicam dois grupos de rochas: um com padrões horizontalizados e o segundo com anomalias negativas de Eu, resultado de fracionamento magmático.

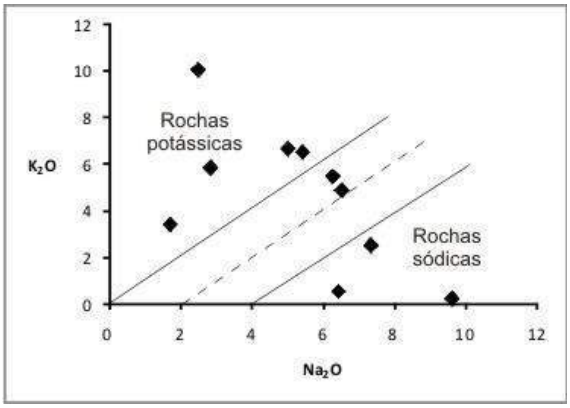


Figura 5: Diagrama binário potássio *versus* sódio, caracterizando a bi-modalidade do magmatismo do CANI (Le Maitre et al., 1989).

Referências Bibliográficas

Arena, M., Silveira L., Dutra, T. Corval, A. e Valente, S. 2005. Geologia e Petrologia dos Traquitos e Sienitos da Pedreira Vigné, Nova Iguaçu, RJ. *Anais do III Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Cabo Frio, RJ, 109-114.

Irvine T. N & Barajar W. R. A., 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Canadian Journal of Earth Sciences, **8**, 1989. 523- 548.

Le Maitre, R. & Bateman, P. & Dudek, A. & Keller, J. & Lameyre Le Bas, M. & Sabine, P. & Schmid, R. & Sorensen, H. & Streckeisen A. & Woolwy A. & Zanettin B. 1989. A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell, Oxford.

Mota, C. & Geraldes, M. 2006. A classificação das Brechas Magmáticas e sua implicação na evolução do complexo Alcalino de Nova Iguaçu. *Geociências* **25 (1)**, 37-48, UNESP.

Pearce, J. & Harris N. & Tindle, A. 1984. Trace elements discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, **25 (4):** 956-983.

Anexo 1. Resultado das análises químicas para as amostras do CANI. As amostras VNI-11B, VNI-10, VNI 52C, são de lamprófiros alcalinos, as outras amostras correspondem a traquitos e sienitos.

Elemento:	**VNI-1B**	**VNI-03**	**VNI-04**	**VNI-06**	**VNI-10**	**VNI-11A**	**VNI-11B**	**VNI-11C**	**VNI-52B**	**VNI-52C**
SiO_2	58,36	56,12	61,66	58,6	41,9	58,79	46,03	59,95	63,22	45,17
Al_2O_3	15,99	20,33	18,19	22,45	14,98	20,75	16,42	20,87	17,02	12,97
Fe_2O_3(T)	5,95	2,71	3,23	2,55	10,99	3,22	9,29	3,07	3,51	12,8
MnO	0,12	0,274	0,223	0,239	0,164	0,377	0,221	0,278	0,162	0,306
MgO	1,37	0,33	0,25	0,21	5,69	0,29	3,14	0,71	0,42	1,13
CaO	3,15	2,77	1,01	1,28	10,8	0,55	5,1	1,26	1,22	3,81
Na_2O	7,34	6,53	5,43	6,27	1,71	5,02	2,84	2,5	9,63	6,43
K_2O	2,51	4,88	6,51	5,47	3,42	6,66	5,84	10,04	0,23	0,55
TiO_2	0,739	0,317	0,741	0,631	3,108	0,384	2,472	0,41	0,684	5,287
P_2O_5	0,17	0,03	0,22	0,05	1,01	0,04	0,97	0,04	0,07	0,48
Total	99,95	99,92	100	99,84	99,92	99,55	99,84	99,12	99,94	99,76
Sc	14	2	4	4	19	2	10	2	6	30
Be	6	5	2	5	2	6	5	6	2	3
V	68	< 5	12	11	239	< 5	162	10	31	151
Ba	755	3	339	3	2156	103	795	118	33	91
Sr	252	41	189	15	1819	48	793	106	45	221
Y	34	73	29	75	34	82	37	48	54	37
Zr	247	1753	320	626	239	1338	594	996	1109	271
Cr	< 20	< 20	< 20	< 20	70	< 20	< 20	< 20	< 20	70
Co	22	17	10	14	33	5	20	25	23	47
Ni	< 20	< 20	< 20	< 20	40	< 20	< 20	< 20	< 20	90
Cu	10	< 10	< 10	< 10	30	< 10	10	< 10	< 10	< 10
Zn	80	130	40	100	100	180	130	130	120	230
Ga	19	43	19	36	20	38	27	35	36	28
Ge	1	1	< 1	2	1	1	< 1	1	< 1	< 1
As	10	5	7	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Rb	92	185	163	211	91	257	187	398	7	39
Nb	34	378	141	277	104	426	188	299	257	68
Mo	2	51	< 2	13	3	14	8	< 2	11	8
Ag	0,6	1,2	< 0.5	0,6	< 0.5	0,9	0,7	1,6	1,6	< 0.5
In	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Sn	2	5	1	4	1	6	2	4	< 1	1
Sb	1,5	1,2	1,2	1,4	1,4	1,1	1,5	1,4	0,6	< 0.5
Cs	0,8	7,9	0,7	1,7	1,9	0,7	0,5	0,7	< 0.5	< 0.5
La	27	280	94,9	311	72,2	215	119	187	263	34,4
Ce	57,9	473	177	610	138	400	206	310	477	75
Pr	7,03	42,5	19,4	62,3	16,2	38,7	22	28,8	48,6	9,85
Nd	26,2	110	63,9	180	60,1	107	74,7	74,2	147	40,8
Sm	5,5	12,8	9,4	22,9	10,7	14,4	11,4	8,4	18,7	8,9
Eu	1,14	0,98	2,65	1,22	3,65	0,69	3,37	0,6	0,95	2,63
Gd	5,5	10,2	7,3	18,6	9,5	11,9	9,7	6,9	14,7	8,9
Tb	0,9	1,7	1	2,7	1,3	2,1	1,3	1,1	1,8	1,3
Dy	5,3	9,6	5	13,4	6,3	11,6	6,1	6,4	8,8	6,7
Ho	1,1	2	0,9	2,5	1,1	2,4	1,1	1,3	1,7	1,2
Er	3,4	7	2,7	7,2	3,1	7,8	3,6	4,8	5,5	3,5
Tm	0,54	1,15	0,39	0,99	0,42	1,26	0,53	0,8	0,83	0,48
Yb	3,4	7,4	2,5	5,6	2,5	7,8	3,4	5,2	5,4	2,8
Lu	0,51	1,13	0,36	0,75	0,33	1,14	0,48	0,79	0,81	0,36

ESTUDO SOBRE TEMAS GEOCIENTÍFICOS ABORDADOS POR PROFESSORES DO ENSINO FUNDAMENTAL

Santos, R.N.[1], Moronizato, K.H.[2] e Silva, E.F.[2]

[1] Departamento de Física – CCET – PUC/SP, Rua Marques de Paranaguá, 111; rosana@pucsp.br
[2] Alunos de graduação do Curso de Física - CCET – PUC/SP

Abstract

Geoscience teaching at the primary and secondary education in Brazil is very recent and it needs investments in technology and teacher formation. This study intends to show the difficulties that these teachers possess in teaching this type of subject, supplying technical information offered by the intrinsic epistemology in this knowledge field. How the study about the subject "Earth Planet" is taught in didactic books used in public and private schools of the east zone of city of the São Paulo will be detailed. Moreover, it is intended to help the teachers acquire a strong knowledge about the Geosciences, in order to prepare the didactic material to be used in their lessons, and they will be able to motivate the students in learning this important subject.

Key words: Geoscience teaching, Internal structure of the Earth, primary and secondary education

A história do ensino de ciências no ensino fundamental no Brasil é muito recente, portanto a formação de professores desse nível, se apresenta escassa e pouco adotada pelas universidades brasileiras. Assim, vivemos um momento histórico que leva a educação brasileira a desempenhar baixíssimos resultados frente às outras nações (Magalhães Junior & Oliveira, 2005). A disciplina de "Ciências" passou a ser obrigatória no país a partir da Lei de Diretrizes e Bases da Educação (LDB) nº. 4.024/61, sendo que a discussão sobre a formação inicial desses professores teve início apenas na década de 70. Segundo Wortmann (2003), o Conselho Federal de Educação (CFE) criticava as licenciaturas por suas especificidades, sugerindo o modelo de curta duração para uma ciência integrada. Porém, este modelo não se mostrou eficaz necessitando ser modificado e as licenciaturas científicas tornaram-se plenas em uma das áreas das ciências, o que também não proporcionou uma boa formação nem para o ensino fundamental e nem tão pouco para o ensino médio. Somente na década de 90, foi promulgada mais uma Lei de Diretrizes e Bases da Educação (LDB) de Nº. 9.394/96 (Brasil, 1996) onde, além de vários avanços e objetivos, torna-se obrigatória a formação em nível superior de cursos plenos para profissionais da educação (BRASIL, 1998a). Apesar destes avanços e alterações, pode-se perceber que os resultados ainda são insuficientes, levando-nos a considerar que um dos problemas está ligado ao modelo de formação dos professores, que oscila entre a especificidade disciplinar e a generalidade.

O Ensino de Ciências no nível fundamental é também conhecido como Ciências Naturais ou ainda designado como Ciências Físicas e Biológicas. As Ciências Físicas compreendem a Física, a Química, a Geologia e Astronomia. Já as Ciências Biológicas abrangem a Biologia Geral, Botânica e Zoologia (BRASIL, 1998a). Além dos conteúdos específicos das áreas das ciências, em 1998, a Secretaria de Educação Fundamental através dos "Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) - Ciências Naturais" apresenta quatro eixos temáticos que norteiam o Ensino de Ciências: Terra e Universo, Vida e Ambiente, Ser Humano e Saúde, Tecnologia e Sociedade. No mesmo período, foi lançado o "PCN - Temas Transversais", que objetiva a educação para a cidadania dentro de uma realidade social, propondo dessa forma seis Temas Transversais a serem incluídos no currículo: Ética Pluralidade Cultural, Meio Ambiente, Saúde, Orientação Sexual e Trabalho e Consumo (BRASIL, 1998b).

Nos últimos anos com o advento da evolução científica e tecnológica houve uma mudança qualitativa nas relações humanas e na relação entre sociedades, estados e continentes. Como conseqüência do rápido desenvolvimento tecnológico há uma maior exigência ao sistema de ensino, onde as questões da qualidade e qualificação intelectual são a essência da discussão contemporânea. Portanto, deve-ser levar em conta que uma vez que a Física, Química, Biologia e Geociências são campos que dizem respeito à natureza, não devem se restringir apenas a ela. Seus fundamentos devem servir para a criança e o adolescente passarem a ter maior contato com a natureza, mediante processo de ação-reflexão que possa prepará-los para vivenciar capacidades, atitudes e sentimentos, formando-os como pessoas e cidadãos críticos. É importante que eles possam desenvolver novas formas de convivência, baseadas no respeito às diferenças e à igualdade de direitos, tanto no relacionamento com a natureza, quanto com o seu grupo social e os demais do planeta (Brasil, 1998b). Para tanto, o professor, que tem papel fundamental neste processo, deve estar devidamente capacitado e munido de informações de caráter científico. Dessa maneira, questionamos como deve ser então a formação para o educador de ciências.

Ciências da Terra (ou Geociências), é um termo abrangente aplicado às ciências relacionadas com o estudo do planeta Terra. Existem abordagens reducionistas, nas quais descreve-se a idéia de que todos os fenômenos podem ser reduzidos a explicações científicas, e holísticas, cuja idéia é de que as propriedades de um sistema não podem ser

explicadas apenas pela soma de seus componentes. Historicamente, as principais disciplinas aplicam conhecimentos de física, geografia, matemática, química e biologia de modo a construir um conhecimento quantitativo das principais áreas do sistema Terra. O Ensino de Geociências há muito tem sido alvo de pesquisas realizadas por profissionais da área, principalmente em virtude da problemática ambiental. Os conceitos e procedimentos desta área contribuem para a ampliação das explicações sobre os fenômenos da natureza, para o entendimento e questionamento dos diferentes modos de nela intervir e, ainda, para a compreensão das mais variadas formas de utilizar recursos naturais. Existe uma enorme dificuldade na formação de professores nessa área, pois a defasagem de tempo, a disparidade conceitual e a falta de capacitação desses professores são as possíveis causas para essa realidade (Brasil, 1998a, b).

Para compreender o real significado da Educação Ambiental, é necessário investir em pesquisas e conhecimento. Dentro do cotidiano escolar, percebe-se que o ensino de Ciências, de forma geral, precisa sofrer transformações. Ao voltarmos nossos olhares para um objeto mais específico como a Educação Ambiental, essa compreensão precisa ser ampliada, aprofundada e melhor discutida no interior da escola, dentro das salas de aula, na formação de nossos alunos e de nossos professores. Na prática, nos deparamos com muitas dificuldades, seja no entendimento do real significado do tema, ou no trato com os problemas ambientais, nas habilidades para resolver os problemas emergentes, na sensibilização dos próprios indivíduos para conviver com o meio ambiente e nas atitudes necessárias para proteger e melhorar o meio ambiente.

Este trabalho se enquadra no que Thiollent (1988) define como sendo um dos principais objetivos das propostas de pesquisa alternativa que é "(...) dar aos pesquisadores e grupos de participantes os meios de se tornarem capazes de responder com maior eficácia aos problemas da situação em que vivem (...)". É desenvolvida em base empírica, isto é, voltada para a descrição de uma situação concreta, visando servir de norte para a intervenção e buscando a resolução de problemas efetivamente detectados (Santana & Barbosa, 1993). Assuntos relacionados às Geociências como, por exemplo, tectônica de placas, constituição e idade da Terra, magnetismo, rochas, minerais, minérios, recursos naturais energéticos, solos, águas superficiais, águas subterrâneas, etc., que, de acordo com os PCNs, deveriam ser tratados a partir do 3º ciclo do ensino fundamental, muitas vezes são apenas discutidas superficialmente dentro de outras matérias como a Geografia. Este fato acarreta uma grande dificuldade na abordagem de assuntos ancorados em temas geocientíficos.

O projeto que está sendo estruturado no Departamento de Física da PUC/SP tem como objetivo fazer um estudo detalhado de como o tema "Planeta Terra" está sendo abordado a partir da 5ª série do ensino fundamental. Para tanto, o projeto foi dividido em: 1) avaliar as necessidades que os professores de escolas públicas e particulares, localizadas na zona leste da cidade de São Paulo, estão encontrando para trabalhar com este tema; 2) fazer um levantamento detalhado e analisar os livros didáticos utilizados em relação aos conteúdos geocientíficos; 3) verificar a possibilidade da utilização de recursos didáticos a fim de motivar e despertar o interesse do aluno e facilitar a sua aprendizagem. Os primeiros resultados mostram que os professores participantes da pesquisa responderam questionários com perguntas diretas e indiretas tendo como parâmetros: conhecimento conceitual do conteúdo, percepção do professor sobre os alunos em relação às Geociências, concepção da abordagem feita pelo livro e opinião sobre isto, recursos didáticos utilizados, sugestões de outros recursos e opinião do professor sobre a confecção de coleção didática básica contendo amostras de minerais e rochas. No momento, estes dados estão sendo compilados e devidamente analisados. Em seguida, será realizada uma pesquisa detalhada que envolve a análise de livros didáticos utilizados em diversas escolas públicas e particulares da zona leste da cidade de São Paulo, devido ao grande contraste sócio-econômico da região. De posse desses resultados, será possível fazer sugestões quanto ao material didático utilizado, a fim de auxiliar o professor na preparação das aulas teóricas e, quando possível, práticas. Cabe ressaltar que este trabalho faz parte de um projeto mais amplo que está sendo elaborado e que priorizará a interdisciplinaridade e a integração entre universidades.

Referências

Brasil 1996. *Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional*. Lei nº 9394, 20 de dezembro de 1996.

Brasil - MEC/SEF 1998a. "*Parâmetros curriculares nacionais: Ciências Naturais*". Brasília: MEC/SEF, 90 p.

Brasil - MEC/SEF 1998b. "*Parâmetros curriculares nacionais: Terceiro e Quarto Ciclos do Ensino Fundamental; Temas Transversais*". Brasília: MEC/SEF, 138 p.

Magalhães Jr.,C.A.O. & Oliveira M.P.P. 2005. A formação dos professores de ciências para o ensino fundamental. *In:* SBF, XVI SNEF, Simp. Nac. Ens. Física, *Atas*, pdf.

Santana, J.C.B. & Barbosa, L.M. 1993. A realidade do ensino de geociências no 2º grau em Feira de Santana – Bahia. *Rev. Bras. Geoc*., **23(1)**:98-106.

Thiollent, M. 1988. *Metodologia da Pesquisa Ação. São Paulo*, Cortez/Autores Associados, 108pp.

Wortmann, M.L. 2003. Currículo e Ciências: as especificidades pedagógicas do ensino de ciências. In: M.V. Costa (3 eds) *O currículo nos liminares do contemporâneo*. DP&A Editora, Rio de Janeiro, pp. , 37-67.

TEOR DE MERCÚRIO EM DISTINTAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS EM SOLOS DE ÁREA CONTAMINADA EM DESCOBERTO, MINAS GERAIS

Cesar, R. G [1,2].; Egler, S. G[1].; Ramos, A. S.[1]; Polivanov, H.[1,2]; Rodrigues, A. P. C.[1]; Castilhos, Z. C.[1]

1 - Centro de Tecnologia Mineral/MCT, Laboratório de Ecotoxicologia, Serviço de Desenvolvimento Sustentável. Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ.

2 - Universidade Federal do Rio de Janeiro, CCMN–Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geologia. Av. Brigadeiro Trompowski s/n Prédio do CCMN – Bloco G Sala G1-31 - Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ.

Email: geo_ricardocesar@yahoo.com.br

Abstract

Descoberto District is located at Minas Gerais State and it has a mercury contamination historic due to gold mining activities. At December, 2002, the local habitants observed metallic mercury appearance on soil surface. The purpose of this work is to analyze mercury levels on distinct granulometric fractions at critical areas delimited previously and evaluate its preliminary potential for dissemination of this environmental contamination. Eleven samples were collected at 20 cm of profundity, package on plastic bags and preserved at cold chamber until posterior processing. The samples were dried at environment temperature, disaggregated, and separated with nylon strainer into 200 # (75 μm), 100 # (150 μm), e 80 # (180 μm) fractions. Mercury levels were determined on < 75 μm, 75-150 μm, *in natura*, 150-180 μm e > 180 μm fractions. Results demonstrated that it is possible to identify a geochemical affinity between mercury levels and particle length, since that clay-silt fractions showed higher mercury levels than the others. However, as sand fractions are very low reactive, in this fraction contaminants are easily available, confirming the critical situation of this area, pointing a high potential for dissemination of this contamination to near areas.
Key Words: mercury, soil, geochemical affinity

1. Introdução

Durante as últimas décadas a contaminação ambiental por mercúrio tem se mostrado preocupante devido, sobretudo, aos efeitos negativos que este metal vem causando ao meio ambiente e à saúde humana. Para o caso brasileiro, Lacerda & Solomons (1992) assinalaram que a maior parte do mercúrio lançada ao meio ambiente provem da mineração artesanal de ouro, e que tal situação decorre do emprego de técnicas rudimentares de beneficiamento mineral (amalgamação e concentração gravítica). Além disso, ainda é notória a emissão de mercúrio proveniente de indústrias de cloro-soda, cujos efluentes contêm comumente altas concentrações do metal.

Em termos de toxicologia, o mercúrio inorgânico (Hg^0, Hg^{+2}) possui importância secundária quando comparado a sua forma orgânica ($HgCH_3^+$), uma vez que esta última provoca danos irreversíveis ao organismo. O processo de metilação mercurial pode ocorrer da toxicidade que a sua forma inorgânica representa para algumas bactérias, que ao biotransforma-lo excretam o mercúrio sob a forma metilada. (Newberne, 1974).

O Município de Descoberto, localizado na porção meridional do Estado de Minas Gerais, apresenta histórico de poluição ambiental por mercúrio. Durante o século XVIII áreas geográficas do espaço rural da cidade foram submetidas à extração de ouro, utilizando técnicas inadequadas de beneficiamento (FEAM et al., 2005). Em dezembro de 2002, moradores locais constataram o aparecimento de mercúrio metálico sobre a superfície do solo, e no ano de 2005 o perímetro crítico de contaminação foi delimitado pela Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM), em associação com o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN). O presente trabalho propõe a análise do teor de mercúrio em distintas frações granulométricas na área delimitada durante estudo executado por FEAM et al. (2005), e na avaliação preliminar do potencial de disseminação da contaminação ambiental.

2. Materiais e Métodos

O Município de Descoberto (sede 21°27’36’’S, 42°58’04’’O) está localizado na Zona da Mata de Minas Gerais, distando 199 km de Belo Horizonte e 52 km de Juiz de Fora (FEAM et al., 2005).

A área de estudo está situada à nordeste do município, próxima à margem esquerda do Ribeirão da Grama, e é cortada por uma pequena drenagem de segunda ordem, denominada localmente por Córrego Rico. O Ribeirão da Grama é um tributário da margem esquerda do rio Novo, sub-bacia do rio Pomba (afluente do Rio Paraíba do Sul).

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas em agosto/2006, durante campanha de amostragem realizada em conjunto com a FEAM e o CDTN. Após a remoção cuidadosa de vegetais e outros detritos presentes na superfície, 11 amostras foram coletadas a 20 cm de profundidade com trado, acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas em câmara fria até processamento.

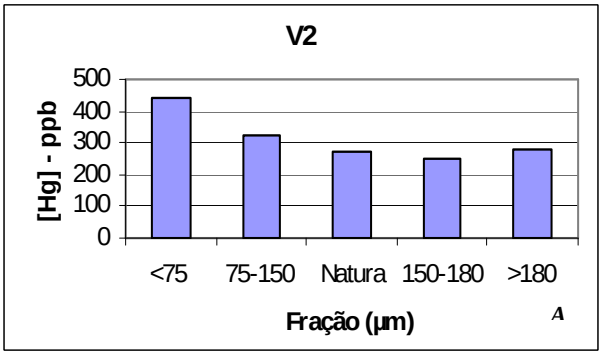
As amostras foram secas à temperatura ambiente, e depois desagregadas com o auxílio de grau e pistilo de porcelana. Após essa etapa, foi realizado o fracionamento granulométrico a seco utilizando-se peneiras de nylon de 200 # (75 μm), 100 # (150 μm), e 80 # (180 μm) e a concentração de mercúrio foi quantificada em duplicata nas frações < 75 μm, 75-150 μm, *in natura*, 150-180 μm e > 180 μm.

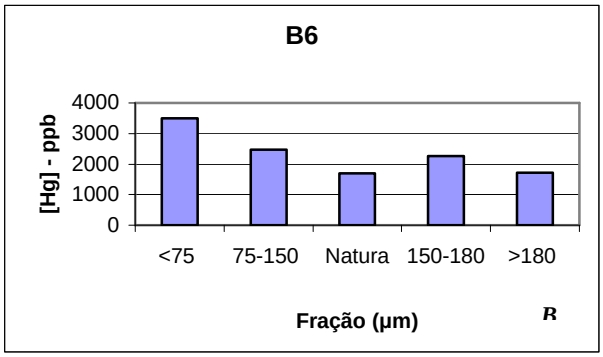
O método quantitativo para análise de mercúrio total foi baseado na pirólise amostral, sendo a determinação analítica efetuada com o equipamento analisador de mercúrio portátil Lumex. Como padrão foi utilizado San Joaquin soil, do NIST.

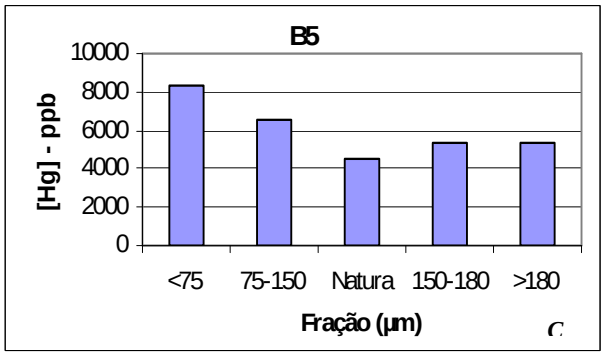
A significância da diferença entre as concentrações de mercúrio nas frações analisadas foi avaliada com o teste não-paramétrico Wilcoxon para duas amostras dependentes, utilizando o programa Statistica para Windows 5.1.

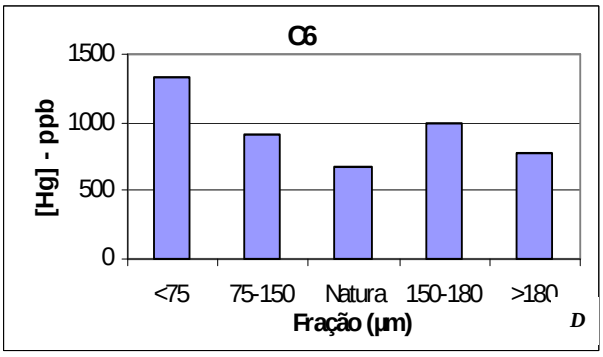
3. Resultados e Discussão

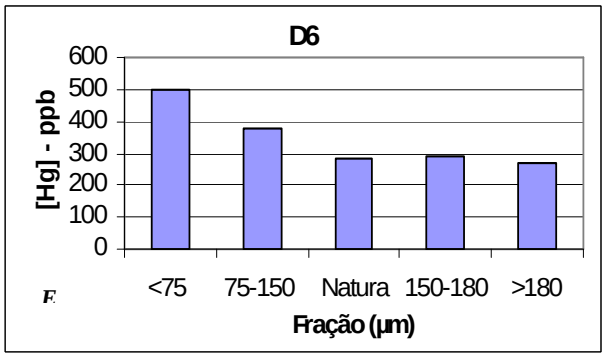
Os resultados (Figura 1.A-L) demonstraram ser possível identificar uma afinidade geoquímica entre o tamanho de partícula e a concentração de mercúrio, dado que as frações argilo-siltosas apresentaram teores de mercúrio maiores que as demais. As frações < 75 μm e 75-150 μm foram significativamente diferentes das demais frações (p = 0,0000). I*n natura* não foi significativamente diferente de 150-180 μm e > 180 μm (p = 0,1311 e p = 0,7332, respectivamente) e 150-180 μm também não foi significativamente diferente de > 180 μm (p = 0,4077). Esta constatação sugere que a retenção de mercúrio está diretamente relacionada à superfície específica de contato entre amostra e o metal e, dessa maneira, depende diretamente da textura do solo ou sedimento (Ramos & Rodrigues-Filho, 1996). Além disso, a fração grosseira, por não apresentar composição mineralógica complexa, tende a fixar de maneira menos eficiente os contaminantes.

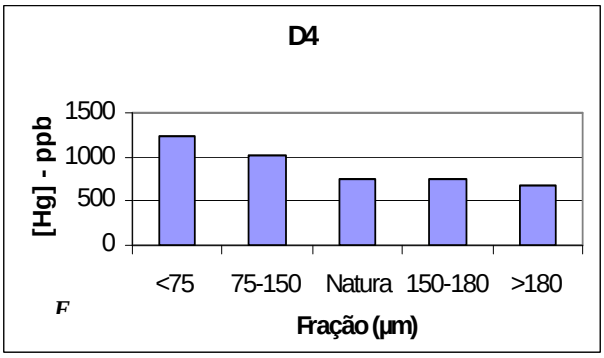


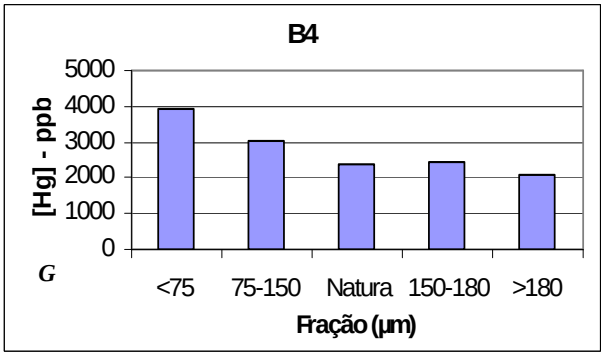


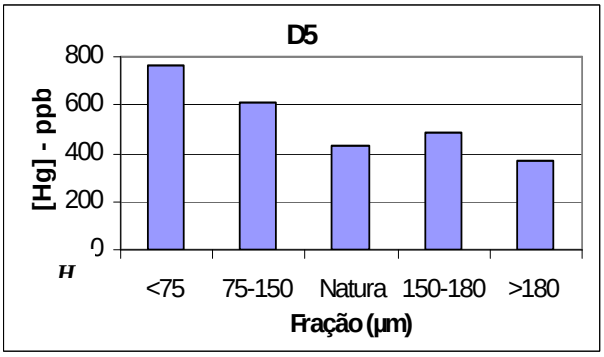


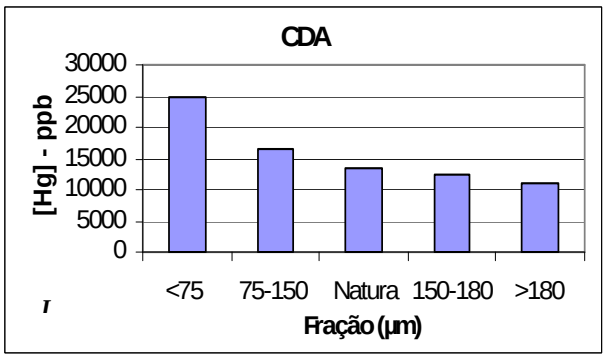


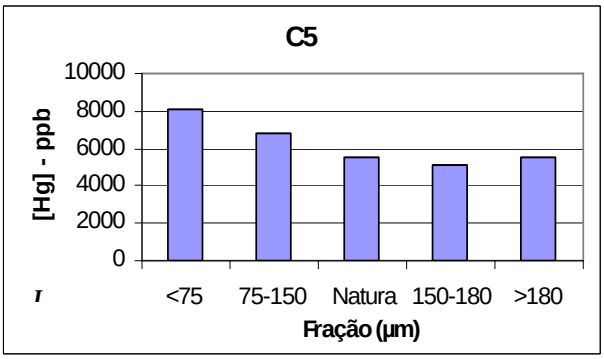












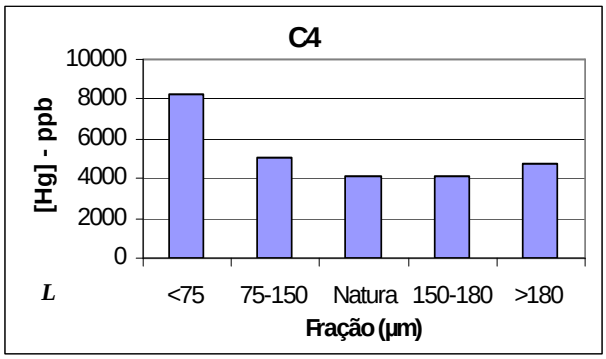


Figura 1 A a L – Teor de mercúrio em distintas frações granulométricas

Certamente outras propriedades físicas e químicas da matriz do solo (mineralogia das argilas, teor de matéria orgânica, pH, concentração de outros metais) e variáveis físico-químicas (condutividade elétrica, pH, potencial de oxi-redução) das drenagens, influenciam a geodisponibilidade de mercúrio. A fixação diferenciada do metal entre as amostras acaba dificultando sua modelagem geoquímica, já que diversas variáveis afetam seu comportamento.

Dentre as propriedades físico-químicas supracitadas, seguramente a presença diferenciada de argilominerais, dada a presença de cargas negativas presentes na superfície das argilas, deve afetar de modo decisivo a adsorção de mercúrio nesta fração. O fato de argilas do tipo *caulinita*, por exemplo, apresentarem menor superfície específica de contato em comparação a argilominerais do tipo *montmorilonita* ou *vermiculita*, pode promover a adsorção preferencial do mercúrio a estas últimas variedades mineralógicas. A presença diferenciada de argilominerais desempenha papel essencial na retenção de nutrientes, devido à existência de argilas que apresentam superfície interna de contato, além da externa (como é o caso da *montmorilonita* e *vermiculit*a). Interpretações mais sofisticadas sobre a influência da mineralogia das argilas na retenção de metais pesados deverão ser efetuadas em trabalhos subseqüentes.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo indicam que além das frações finas, as mais grosseiras ("esqueleto" do solo) também apresentaram altos teores de mercúrio. A fração arenosa é muito pouco reativa, e os contaminantes nela fixados encontram-se facilmente disponíveis. Esta constatação confirma a gravidade da situação, já caracterizada por FEAM et al. (2005), e aponta para um elevado potencial de disseminação da contaminação ambiental para as regiões geográficas vizinhas. A análise dos minerais argilosos, acoplada aos resultados da análise textural e de especiação geoquímica (extração seqüencial), desses solos deverá revelar de modo mais detalhado o potencial de retenção e mobilidade espacial de mercúrio no ambiente.

Por fim, espera-se que os resultados possam funcionar como suporte à análise de risco ambiental e à saúde humana subsidiando a tomada de decisão em medidas de controle ambiental.

5. Bibliografia

FEAM (Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais); CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear); CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). *Diagnóstico da Contaminação Ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em Decorrência do Afloramento de Mercúrio em Dezembro de 2002*. Relatório de Progresso, Belo Horizonte, 2005.

LACERDA, L. D.; SOLOMONS, W. *Mercúrio na Amazônia, Uma Bomba Relógio Química?*, Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 78p. 1992.

NEWBERNE, P. *Mercury in Fish: a Literature Review*. CRC. Critical Reviews in Food Technology, p.311-335, 1974.

RAMOS, A. J.; RODRIGUES-FILHO, S. *Diagnóstico Ambiental das Áreas Submetidas à Garimpagem de Ouro em Rio Preto – MG*. Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

ULTRAFILTRAÇÃO COMO FERRAMENTA EM ESTUDOS AMBIENTAIS.

CLAVER, Daniela[1]; KNOPPERS, Bastiaan Adriaan[1]; BERNARDES, Marcelo Corrêa[1]; ALMEIDA, Marcelo Gomes[2]; MACIEL, Marcelo Santos[2]; SALOMÃO, Marcos Sarmet Moreira Barros [2] & REZENDE, Carlos Eduardo[2].

[1] UFF- Universidade Federal Fluminense. Departamento de Geoquímica. Outeiro de São João Batista, Morro do Valonguinho s/n. Centro - Niterói/ RJ. E-mail: dclaver@gmail.com
[2] UENF- Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Laboratório de Ciências Ambientais; Centro de Biociências e Biotecnologia. Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia - Campos dos Goytacazes/RJ; 28013-602.

ABSTRACT

This work describes the application of the Ultrafiltration technique for the quantification and behavior of bulk parameters, molecular markers and elements in particulate, colloidal and dissolved fractions for physical-chemical, biogeochemical and pollution studies. It helps to discern the individual pathways through which materials are transported, transformed and exported from the environment, as well as, to quantify their transfer between fractions induced by physical, chemical and biological environmental processes. Examples of fractionation studies are given for the Paraiba do Sul and Piracicaba rivers.

KEYWORDS

Environment, Ultrafiltration, Colloid.

INTRODUÇÃO

A zona costeira é submetida a constantes e progressivos impactos resultantes de diversas fontes naturais ou antropogênicas, como por exemplo: descarga de esgoto doméstico e industrial (poluentes orgânicos e inorgânicos); desmatamento e erosão (material particulado); agricultura (pesticidas, organoclorados, HPAs), etc.. O desenvolvimento humano e a implantação de indústrias geraram um aumento no fluxo de poluentes e causaram diversas alterações ambientais (Jiann et al., 2005).

Os rios representam a principal via de transporte de materiais originados por fontes do continente para o oceano (Monbet, 2004). A cada ano os rios chegam a transportar cerca de 0,4 Gt de carbono orgânico para os oceanos e destes, cerca de 37 a 42 % na forma particulada (Middelburg & Herman, 2006). Ao longo dos rios e, principalmente nos estuários, diversos processos físicos, químicos e biológicos podem alterar as formas geoquímicas originais (McCallister et al, 2006). Ocupando a área de interface terra-mar, os estuários são muitas vezes a conexão mais importante na transferência de materiais para o oceano (Knoppers et al., 1999). Drásticas mudanças de salinidade ocorrem durante a zona de mistura estuarina, afetando a coagulação da matéria orgânica dissolvida, a adsorção e desorção de nutrientes, a deposição das partículas no sedimento e os outros processos, tais como: floculação, co-precipitação, respiração, remineralização, oxidação, redução (Suzumura et al., 2004). Estas mudanças nas condições ambientais induzem a repartição da matéria orgânica entre as fases particulada e dissolvida, com maior conseqüência na composição e degradabilidade (Komada & Reimers, 2001). O material particulado em suspensão seria a principal forma em que nutrientes, micropoluentes orgânicos e metais, são transferidos dos rios para os oceanos (Suzumura et al., 2004). Este material particulado é representado pela ampla combinação de material inorgânico e material orgânico detrítico ou vivo. O potencial de retenção e exportação de poluentes no sistema depende de sua associação às frações particulada, coloidal e dissolvida. Elementos associados às partículas possuem maior potencial de retenção e as associadas às frações coloidais e dissolvidas maior potencial de exportação. Portanto, as transformações e transferências dos elementos gerados após processos físico-químicos e biológicos (zona de mistura estuarina) entre as frações determinam o destino final dos elementos. Acredita-se que entendendo a natureza e o comportamento do material particulado em suspensão e o dissolvido no sistema estuarino, seria possível estimar a dinâmica de transferência de elementos nos sistemas para o ambiente marinho (Zhou et al., 2004).

Ainda são escassos os estudos sobre a composição e comportamento de materiais considerando o tamanho das estruturas químicas, a contribuição quantitativa de material terrestre e autóctone (fonte) e as transformações na zona de mistura (processos físico-químicos, biogeoquímicos e biológicos). No entanto, sabe-se que o fracionamento entre as fases particulada e dissolvida depende de inúmeros fatores, incluindo o pH, salinidade, temperatura, condições redox, carbono orgânico dissolvido e composição do material em suspensão (Hatje et al., 2003). Para uma melhor caracterização do material particulado presente na coluna d'água, são necessárias medições a nível individual e em conjunto das partículas, pois, quando se examina o tamanho das partículas presentes neste compartimento, não se observa uma separação nítida entre o material particulado e o dissolvido. A transição entre particulado e dissolvido seria progressiva e a separação arbitrária do material apenas em 0,45 μm seria imprópria, pois grande parte do material coloidal passaria nesta fração dita dissolvida (Carmouze,1994). Guéguen & Dominik (2003) afirmam que após a filtração de 0,45 μm o material "dissolvido" fracionado não representa a fração verdadeiramente dissolvida dos íons metálicos, pois ainda é composta de metais livres ou fracamente ligados, metais com uma variedade de ligantes, íons

complexados e moléculas de diversas dimensões e características químicas, o que seria definido como fase coloidal. Os colóides aquáticos, incluindo macromoléculas e micropartículas, são abundantes nas águas naturais (Guo et al., 2001) e a presença desta fase coloidal nessas águas é uma das razões de regulação da especiação, biodisponibilidade, mobilidade e reatividade de muitos elementos traço, radionuclídeos e componentes orgânicos em sistemas aquáticos. No caso específico dos metais, as partículas reativas desses poluentes freqüentemente adsorvem no material suspenso (colóides orgânicos e inorgânicos), precipitam e são depositadas no sedimento, sendo removidos, portanto da coluna d'água (Caccia et al., 2003). Ressalta-se que os organismos são também um importante fator que influenciaria a dinâmica dos íons metálicos em ambientes aquáticos naturais, principalmente os microorganismos aquáticos encontrados na coluna d'água; quer na fração particulada (plâncton, nanoplâncton e pico plâncton), quanto na dissolvida (cianobactérias, vírus e algumas bactérias) (Schmitt et al., 2001).

Devido a significância da fase coloidal no ambiente aquático, o isolamento e medições do colóide têm recebido muita atenção nos últimos anos. Uma das técnicas mais comuns de isolamento de colóides das águas naturais seria a Ultrafiltração (Guo et al., 2001). Este método surge, como uma ferramenta importante nos estudos ambientais, principalmente relacionados ao transporte e ciclagem de substâncias em ambientes aquáticos.

O MÉTODO DE ULTRAFILTRAÇÃO

A ultrafiltração permite obter uma distribuição mais detalhada dos elementos dentro do ecossistema, possibilitando relacionar de maneira mais estreita as estruturas biológicas e biogeoquímicas (Lead *et al*.,1999). Através de fracionamento detalhado obtêm-se por sucessivas microfiltragens (malhas superiores a 0,5µm), seguida de ultrafiltragens (várias malhas inferiores a 0,5µm - por exemplo 0,22µm, 1 KDa, 10 KDa, 100 KDa), a separação das frações: particulada, coloidal e verdadeiramente dissolvida.

A filtração pode ser realizada de dois modos operacionais diferentes – filtração com fluxo normal e com fluxo tangential. A diferença entre estes dois modos é o fluxo contínuo do fluido (direto ou tangencialmente à membrana filtradora) (Fig. 01) Na filtração normal (NFF-Normal Flow Filtration) o fluido é levado diretamente em direção à superfície de membrana, sob uma pressão aplicada. As partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e acumulam na sua superfície, sendo uma desvantagem operacional. Já na filtração tangencial (TFF-Tangential Flow Filtration), o fluido é bombeado tangencialmente ao longo da superfície da membrana. Assim como em NFF, partículas e macromoléculas que são demais grandes para atravessar os poros de membrana são retidas no lado contra a corrente (Fig. 01). Um esquema geral do processo de filtração tangencial pode ser visualizado na figura 02. Na filtração tangencial, os componentes retidos não acumulam na superfície da membrana, em vez disso, eles são varridos ao longo do sistema, pelo força de fluxo de tangencial (Fig. 03). Esta característica de TFF transforma este processo ideal para separações de partículas em fluidos. (Millipore, 2007).

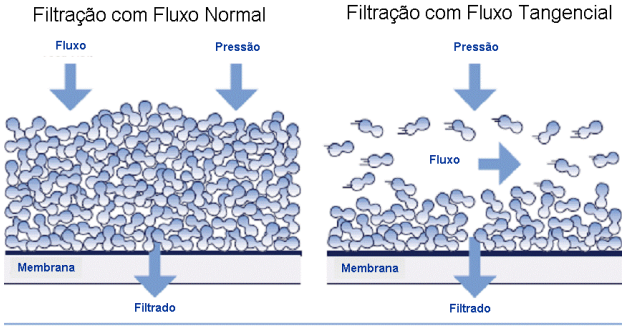


Figura 01: Comparação entre NFF e TFF.

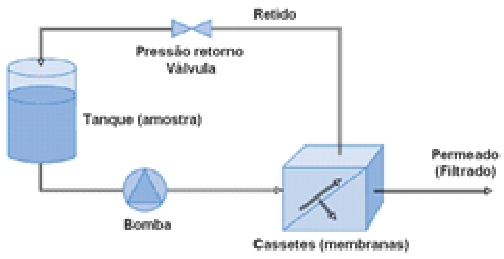


Figura 02: Esquema processo de filtração tangencial

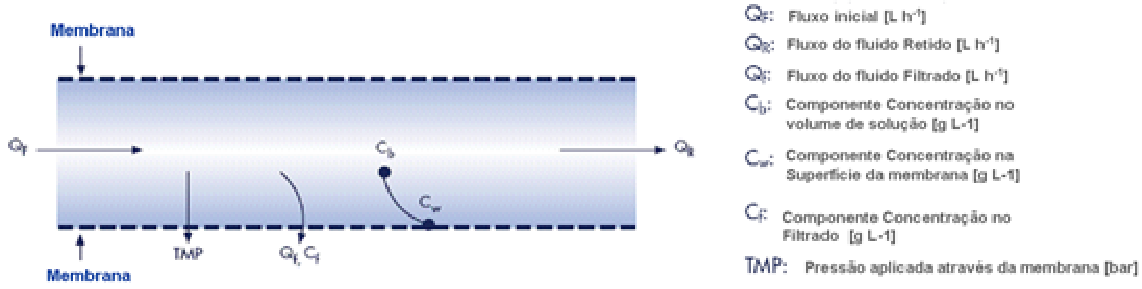


Figura 03: Fluxos, forças e componentes envolvidos na ultrafiltração tangencial.

Traçadores ambientais, tais como, isótopos estáveis ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$) e suas razões isotópicas; análises elementares (carbono, nitrogênio e fósforo) e suas razões (C: N, N: P); concentrações de poluentes (por. ex., metais pesados), são utilizados em associação ao fracionamento, fornecendo em conjunto dados precisos e minuciosos, relacionados com a caracterização das fontes e mudanças na ciclagem de materiais, principalmente as que apresentam efeitos longe do local do impacto antrópico. Além disso, auxiliam na melhor caracterização dos processos biogeoquímicos envolvidos e na previsão do comportamento do transporte fluvial dessas substâncias.

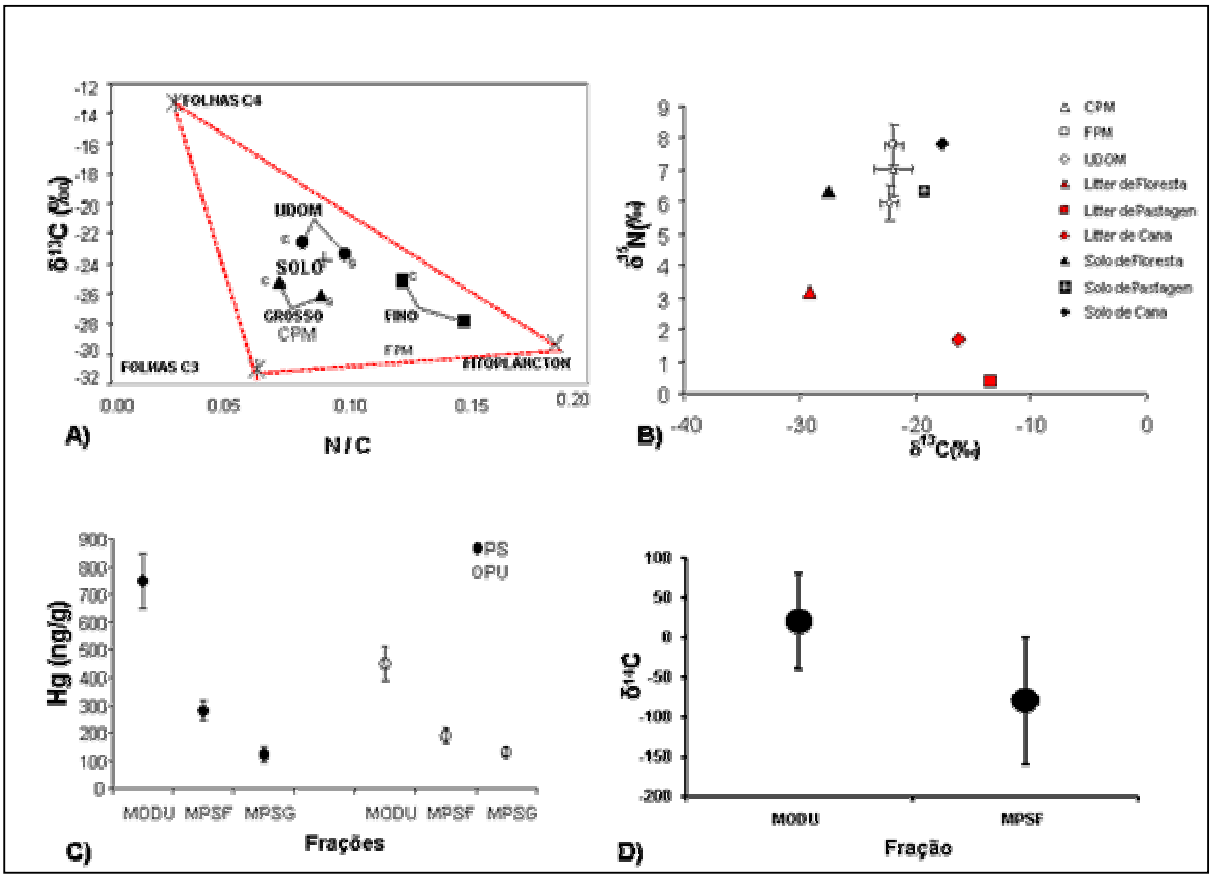


Figura 04: (a) Diferentes frações do material ultrafiltrado e fontes em dois períodos do ano (Seco e Chuvoso) no Rio Piracicaba – Uso da razão elementar N/C e da composição isotópica de carbono; (b) Diferentes frações do material ultrafiltrado e fontes no Rio Paraíba do Sul – Uso da composição isotópica do carbono e nitrogênio; (c) Diferentes frações do material ultrafiltrado e concentração total de mercúrio no Rio Paraíba do Sul; (d) Diferentes frações do material ultrafiltrado e a razão entre o radiocarbono ($\delta^{14}C$) e o carbono estável mais abundante ($\delta^{12}C$).

No Brasil, alguns estudos têm sido realizados utilizando-se a ultrafiltração como ferramenta para o entendimento dos processos na bacia do Rio Paraíba do sul, (RJ) e na bacia do Rio Piracicaba (SP). No entanto, ressaltamos que os estudos pioneiros com esta técnica foram realizados na bacia Amazônica em diferentes tipologias hidroquímicas. Como foi descrito acima o acoplamento da técnica de preparação das amostras através da ultrafiltração com algumas ferramentas analíticas, podemos inferir sobre a participação das diferentes fontes de matéria orgânica dentro do sistema. Na Figura 4a podemos observar a separação entre períodos seco e chuvoso assim como predominância das fontes nas diferentes frações (Bernardes, 2000). No material particulado fino (FPM) evidencia-se a maior participação da fonte fitoplanctônica quanto no material orgânico ultradissolvido (UDOM) há o domínio de fontes C4 e no material particulado grosso a fonte C3. A abordagem seguinte mostra o fracionamento isotópico entre o ***litter*** ou serapilheira depositado sobre os solos, sujeitos aos diferentes usos, e os solos (Fig. 4b). Neste caso pode ser descrito o processo de desnitrificação com liberação do isótopo mais leve de nitrogênio e o sinal conservativo da composição isotópica de carbono. Portanto, nesta região é possível utilizar o modelo de duas fontes (C3 – C4) e calcular de forma consistente a participação de cada grupo vegetal. Os dois últimos exemplos, Figuras 4c e 4d, exemplificam o uso da ultrafiltração no estudo de poluentes junto a idade do material transportado. Neste caso é possível notar o nítido

enriquecimento do material ultradissolvido durante o período seco, quase 2x maior, e a similaridade das concentrações do material grosso e fino nos dois períodos estudados (Figura 4c). Este material ultradissolvido ($D^{14}C$ mais positivo), que é mais enriquecido de Hg, também é mais recente do que o material fino ($D^{14}C$ mais negativo). (Fig. 4d) (Krusche et al., 2002).

Atualmente segue a série histórica dos dados do rio Paraíba do Sul (Projetos Milênio 2005-2008 e Polcamar). Além disso, se inicia um estudo que pretende comparar dois sistemas flúvio-estuarinos brasileiros: um sub-tropical úmido, no litoral sudeste (Baía de Sepetiba, RJ), com múltiplas fontes poluidoras, desde a industrialização e agricultura a intenso desenvolvimento urbano. Outro sob condições semi-áridas, no litoral nordeste (Foz do rio São Francisco), com fonte potencialmente única (barramento de rios contribuintes para a bacia de drenagem). Sugere-se que a concentração dos elementos orgânicos e inorgânicos nas frações seria preferencialmente em maior quantidade na fração particulada em áreas mesotróficas e múltiplas fontes poluidoras como a Baía de Sepetiba e na fase dissolvida em sistemas oligotróficos, como o São Francisco. Ambos utilizando a ferramenta ambiental (Ultrafiltração) em associação com o uso de traçadores ambientais. Assim, espera-se obter uma escala temporal e espacial à análise dos fenômenos responsáveis pelo transporte, acumulação, ciclagem, e biodisponibilidade de nutrientes e metais pesados nesta interface continente-oceano. Representam em conjunto, pioneira quantificação dos fluxos e rendimentos de água e materiais na zona costeira Leste-Nordeste do Brasil e inserindo-se, portanto, em área de ponta nas ciências ambientais, com enorme potencial gerador de novos conhecimentos e estratégias para o desenvolvimento sustentado de regiões costeiras tropicais, particularmente quando levados em conta os acelerados processos de mudanças ambientais sofridos pela região costeira do Brasil.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão de bolsa de estudos (Doutorado) e financiamento de projeto de tese. Este estudo está associado ao Projeto Instituto do Milênio Estuários "Transferência de Material na Interface Continente – Oceano" (CNPq Proc. 420050/2005-1) e ao Projeto Polcamar do CNPq / Ascin/ Brasil-RFA (Proc 590002/2005-08). CER recebe auxilio financeiro do CNPq (Proc. 306188/2004-0; 4788454/2004-8). BAK recebe auxílio financeiro do CNPq (Proc. 300772/2004-1).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNARDES, M. C. 2000. *Dinâmica do carbono e biomarcadores na bacia hidrográfica do R. Piracicaba, SP.* Tese de Doutorado, CENA, USP.

CACCIA, V. G.; MILLENO, F. & PALANQUES, A. 2003. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Mar. Poll. Bull.* 46:1420-1433.

CARMOUZE, Jean Piere.(Eds) 1994. *O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.* Edgard Blucher. FAPESP. São Paulo.

GUÉGUEN, C. & DOMINIK, J. 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*. 18: 457-470.

GUO, L. HUNT, B. J. & SANTSCHI, P. H. 2001. Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl and SO_4) in natural waters. *Wat. Res.* 35 (6):1500-1508.

HATJE, V.; PAYNE, T. E.; HILL, D. M.; McORIST, G.; BIRCH, G. F. & SZYMCZAK, R. 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading. *Environment International*. 29: 619-629.

JIANN, K. T.; WEN, L. & SANTSCHI, P. H. 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni e Pb) partitioning, affinities an removal in the Danshuei river estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry*. 96:293-313.

KOMADA, T. & REIMERS, C. E. 2001. Ressuspension induced partitioning of organic carbon between solid and solution phases from a river-ocean transition. *Marine Chemistry*. 76:155-174.

KNOPPERS, B.; EKAU, W. & FIGUEIREDO, A.G. 1999. The coast and Shelf of east and northeast Brazil and material transport. *Geo-Mar. Lett*. 19 (3): 171-178.

KRUSCHE, V; MARTINELLI,L. A.; VICTORIA, R. L.; BERNARDES, M. C.; CAMARGO, P. B.; TRUMBORE, S. 2002. Composition of particulate organic matter in a disturbed basin of southeast Brazil (Piracicaba River basin). *Wat. Res.* 36: 2743-2752.

LEAD, J. R.; HAMILTON-TAYLOR, J.; DAVISON, W.; HARPER, M.1999. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63(11-12): 1661-1670.

McCALLISTER, S. L.; BAUER, J. E.; DUCKLOW, H. W.; CANUEL, E. A. 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*. 37: 454-468.

MILLIPORE. 2007.Protein concentration and diafiltration by tangencial flow filtration. *Technical Brief.*

MIDDELBURG, J. J. & HERMAN, P. M. J. 2006.Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*. *In press*

MONBET, Ph. 2004. Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany, France): mass balance in a small estuary with strong agricultural catchments. *Marine Pollution Bulletin.*48: 78-86.

SUZUMURA, M.; KOKUBUN, H. & ARATA, N. 2004. Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavily eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*. 49: 496-503.

SCHMITT, D.; MÜLLER, A.; CSOGOR, Z.; FRIMMEL, F. H.; POSTEN, C. 2001. The adsorption kinetics of metal ions onto different microalgae and siliceous earth. *Wat. Res*. 35: 779-785.

ZHOU, H.; PENG, X. & PAN, J. 2004. Distribution, sources and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl river estuary, China. *Cont. Shelf Research*. 24: 1857-1875, 2004.

CARACTERIZAÇÃO QUIMIOESTRATIGRÁFICA DO PLIENSBAQUIANO-TOARCIANO INFERIOR (JURÁSSICO INFERIOR) DA REGIÃO DE PENICHE (BACIA LUSITÂNICA, PORTUGAL)

Leonardo Ribeiro Tedeschi[1], Luiz Carlos Veiga de Oliveira[1], Luis Vitor Duarte[2], René Rodrigues [3]

[1]Petrobras/CENPES (RJ), Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21941-915 (Rio de Janeiro, RJ) leonardo.tedeschi@petrobras.com.br, lcveiga@petrobras.com.br; [2]Departamento de Ciências da Terra, Centro de Geociências, F. C. T., Universidade de Coimbra, 3000-272 (Coimbra, Portugal) lduarte@dct.uc.pt; [3] Departamento de Estratigrafia e Paleontologia., Faculdade de Geologia, UERJ, 20550-900 (Rio de Janeiro, RJ) rene@uerj.br

Abstract

In Portugal, the Peniche section constitutes one of the most continuous outcrops of Lower Jurassic. This study based on a detailed chemostratigraphic analysis of the Pliensbachian – lowermost Toarcian marly limestones, belonging to the Vale das Fontes, Lemede and Cabo Carvoeiro formations. The aim is to perform a chemostratigraphic characterization, including statistical analysis. 196 samples of limestones and marls were analyzed in terms of rock total concentrations of Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sc, Sn, S, Si, Ti, Tl, Tl, Th, U, V, W, Y, Zn e Zr. The results revealed eleven chemostratigraphic units in this series. It also allowed understand witch is the behavior of this chemostratigraphic units compared to lithostratigraphic units, ammonites zones and nannofossil zones.
Key words: Chemostratigraphy, Pliensbachian – lowermost Toarcian, Lusitanian Basin.

Introdução

A quimioestratigrafia ou estratigrafia química abrange a aplicação de dados de geoquímica na caracterização e correlação de camadas, tanto em seqüências carbonáticas como em seqüências siliciclásticas. Com base em assinaturas geoquímicas diagnósticas, estas seqüências podem ser subdivididas em unidades quimioestratigráficas distintas, permitindo correlação sobre amplas áreas (Rodrigues, 2005).

Neste estudo é apresentado um detalhado arcabouço quimioestratigráfico do Pliensbaquiano-Toarciano Inferior da região de Peniche, uma das seções estratigráficas mais contínuas deste intervalo cronoestratigráfico em Portugal. Além de definir e caracterizar as unidades quimioestratigráficas, utilizando ferramentas estatísticas, também foi possível comparar as unidades quimioestratigráficas com as unidades bioestratigráficas e litoestratigráficas já estabelecidas para esta seção.

Contexto Geológico

A Bacia Lusitânica em Portugal (figura 1), localizada na borda oeste da Placa Ibérica, pertence a um conjunto de bacias oceânicas marginais atlânticas que iniciaram sua formação durante a fase rifte ocorrida no final do Triássico. Sua orientação é NE-SW com cerca de 300km de comprimento e 150km de largura, incluindo-se a parte submersa, com espessura sedimentar máxima de 5km. Os sedimentos desta bacia foram depositados entre o Triássico Superior e o Cretáceo Superior e apresentam cobertura do Terciário.

A região de Peniche possui uma seção estratigráfica que se constitui em uma das seções mais contínuas do Jurássico Inferior da Bacia Lusitânica (Duarte, 2004). A seção estudada corresponde a Formação Vale das Fontes (Membro Margas e Calcários com *Uptonia* e *Pentacrinus* – MUP, Membro Margas e Calcários Grumosos – MCG, Membro Margo-calcários com níveis betuminosos – MCNB), Formação Lemede e a parte da Formação Cabo Carvoeiro (Membro Cabo Carvoeiro 1 – CC1 e Membro Cabo Carvoeiro 2 – CC2; Duarte & Soares, 2002). Todas estas formações são essencialmente formadas por calcários e margas. A região apresenta estudos bioestratigráficos fundamentais baseados nos zoneamentos em amonites e também apresenta estudos bioestratigráficos baseados nos zoneamentos em nanofósseis. As unidades bioestratigráficas definidas por meio de amonites no intervalo estudado são as biozonas *jamesoni*, *ibex*, *davoei*, *margaritatus*, *spinatum*, *polymorphum* e *levisoni* e as unidades bioestratigráficas definidas por meio de nanofósseis são as biozonas NJ3, NJ4a, NJ4b, NJ5a, NJ5b e NJ6 (Oliveira, 2007).

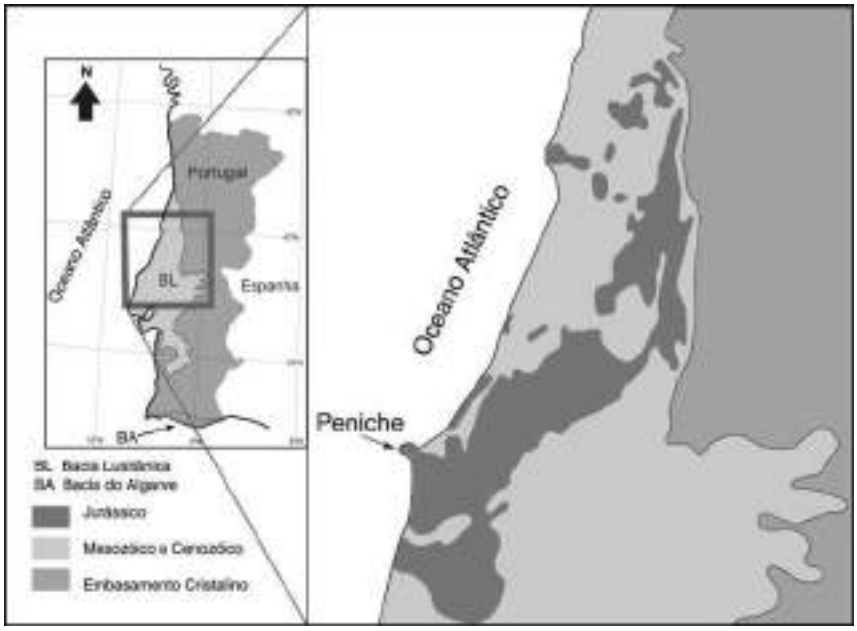


Figura 1 – Localização da região de Peniche na Bacia Lusitânica (modificado de Oliveira *et al*., 2007).

Métodos

Foram analisadas 196 amostras de rocha, sendo que, macroscopicamente, 103 amostras foram classificadas como marga, 90 como calcário e 3 como folhelho. Cada amostra coletada pesava cerca de 300g. As amostras foram submetidas à pulverização em grau de ágata até que todo material tenha atingido fração menor do que 100 mesh. Posteriormente, foram analisados 35 elementos (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sc, Sn, S, Ti, Tl, Tl, Th, U, V, W, Y, Zn e Zr) por meio de ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*, marca *Varian*, modelo *Pró*, laboratórios da *SGS-Geosol*) e 10 elementos (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Ti) foram analisados por meio de FRX (Fluorescência de raios-X, marca Philips, modelos MagiX, Axios e PW 1480, laboratórios da *SGS-Geosol*). Também foi determinada a perda ao fogo (P.F.). Para as análises no ICP-AES, cerca de 0,25 a 0,50g de amostras pulverizadas foram pesadas em cadinhos de Teflon e submetidas à digestão em uma combinação de ácidos clorídrico, nítrico, perclórico e fluorídrico. Após secagem, a preparação ácida foi novamente retomada com HCl e água régia, sendo que as amostras foram resfriadas e avolumadas em tubos de ensaios e frascos plásticos aferidos para a análise. Para as análises no XRF, cerca de 0,5g de amostras pulverizadas foram secas em estufa e abertas por fusão com tetraborato de lítio anidro. Então, após a confecção de pastilhas resultantes da fusão, as análises foram realizadas. O controle de qualidade das análises foi realizado em cada lote (40 a 58 amostras) através da inclusão no conjunto de amostras de duas duplicatas, duas replicatas, um material de referência e um branco.

A interpretação foi realizada em quatro etapas básicas:

- Construção dos perfis químicos de cada elemento químico analisado, plotando as concentrações dos elementos químicos versos a espessura estratigráfica.
- Confecção dos perfis do vetor de SiO_2, Al_2O_3, CaO e P. F., que consistem em plotar os valores do vetor de cada um destes quatro parâmetros obtidos no poço versos a espessura estratigráfica. O vetor foi obtido por meio da seguinte fórmula matemática:

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\log\left(\frac{x_i}{x_D}\right)\right)^2},$$

  em que x_i são cada um dos elementos maiores e x_D é o elemento que se pretende calcular o vetor. Esta fórmula, basicamente, soma as variações dos outros elementos maiores em relação a um dado elemento maior. Como exemplo, o vetor de SiO_2 considera que x_D são os valores de concentração SiO_2, ou seja, a fórmula elimina o efeito do SiO_2 e ressalta as diferenças de concentrações dos outros elementos maiores em relação a este composto (Reyment, 2004).
- Cálculo de parâmetros básicos de estatística dos elementos químicos (média, máximo, mínimo e outros) para cada unidade quimioestratigráfica obtida observada visualmente nos perfis químicos e de vetores.
- Cálculo da correlação Pearson (r) e confecção dos dendogramas dos elementos químicos (*cluster analysis*).

Resultados e Conclusões

Alguns elementos analisados apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção das análises realizadas em todas as amostras (Ag e Be < 3ppm, Th < 5ppm, Se, Sb e U < 10ppm, Bi, Sn, Tl e W < 20 ppm). Os elementos Mo e La apresentaram concentrações acima do limite de detecção em apenas 6 e 23 amostras, respectivamente (Mo < 3ppm e La <20ppm). Desta forma, estes elementos não foram utilizados na definição de unidades quimioestratigráficas.

A partir dos perfis químicos e dos perfis de vetores, foram observadas onze unidades quimioestratigráficas numeradas de 1 a 11 a partir da base da seção estudada. As unidades quimioestratigráficas foram definidas a partir de mudanças visualmente expressivas no comportamento das concentrações ao longo dos perfis químicos (figura 2).

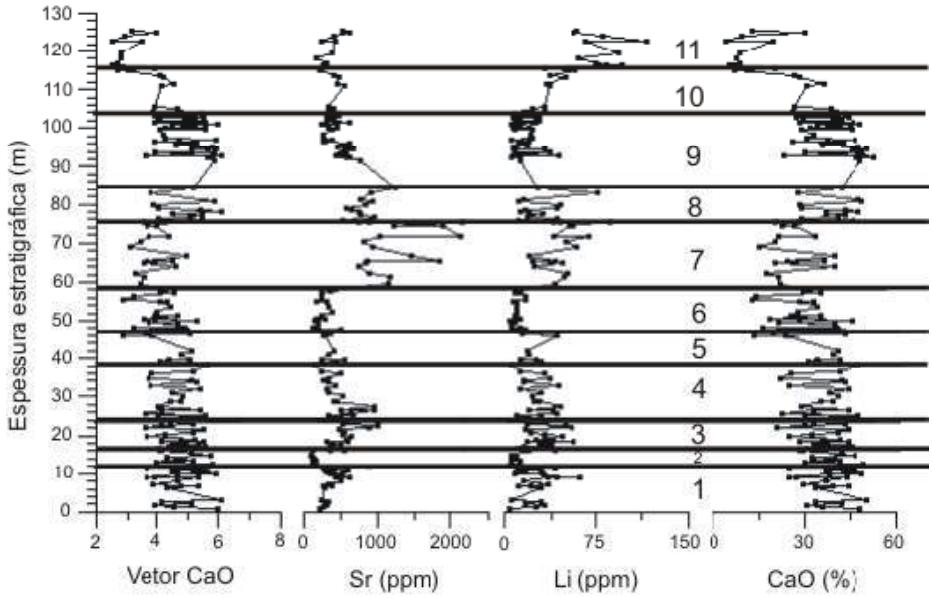


Figura 2 – Perfis de vetor de CaO, Sr (ppm), Li (ppm) e CaO (%) com os limites das 11 unidades quimioestratigráficas.

A comparação entre as unidades quimioestratigráficas, litoestratigráficas e bioestratigráficas está sumarizada na figura 3. Entre as onze unidades quimioestratigráficas observadas, as unidades quimioestratigráficas 1 a 7 correlacionam-se com a Formação Vale das Fontes, sendo que as unidades 1 a 3 correspondem ao Membro MUP, a unidade 4 e 5 são correlacionáveis ao Membro MCG e as unidades 6 e 7 relacionam-se ao Membro MCNB. As unidades 8 e 9 equivalem a Formação Lemede e as unidades 10 e 11 a Formação Cabo Carvoeiro, sendo que o limite entre estas últimas coincide com o limite entre os Membros CC1 e o CC2. O limite entre as unidades 3/4, 5/6, 7/8, 9/10 e 10/11 coincidiram, aproximadamente, com os limites das unidades litoestratigráficas definidas para o local estudado.

Quanto à comparação com as unidades bioestratigráficas estabelecidas para a região, às unidades quimioestratigráficas 1 e 2 foram observadas dentro da biozona de nanofósseis NJ3, o limite entre as unidades 2/3 coincide aproximadamente com o limite entre as zonas de nanofósseis NJ3 e NJ4. O limite das unidades quimioestratigráficas 4/5 coincidiu, aproximadamente, com o limite entre as zonas de amonites *jamesoni* e *ibex*. O limite entre as unidades quimioestratigráficas 6/7 foi definido entre os limites das biozonas de nanofósseis NJ4a e NJ4b e das biozonas de amonites *davoei* e *margaritus*. Este limite entre as unidades 6/7 é muito próximo do contato entre o Pliensbaquiano Inferior e o Pliensbaquiano Superior. O limite entre as unidades 7/8 coincide com o limite entre as zonas de amonites *margaritatus* e *spinatum* que coincide com o limite entre as Formações Vale das Fontes e Lemede. O limite entre as unidades 8/9 coincidiu com o limite entre as zonas de nanofósseis NJ4 e NJ5. Já os limites entre as unidades 9/10 e 10/11 coincidiram com os limites entre as zonas de amonites *spinatum/polymorphum* e *polymorphum/levisoni*, respectivamente. O limite entre as unidades quimioestratigráficas 9/10 coincidiu com o limite Pliensbaquiano/Toarciano.

Em resumo, neste trabalho foi possível estabelecer correlações entre as unidades quimioestratigráficas litoestratigráficas e bioestratigráficas de amonites e nanofósseis, para a seção Pliensbaquiano – Toarciano Inferior de Peniche. Estas correlações permitiram o refinamento estratigráfico, com freqüência maior do que as divisões definidas anteriormente.

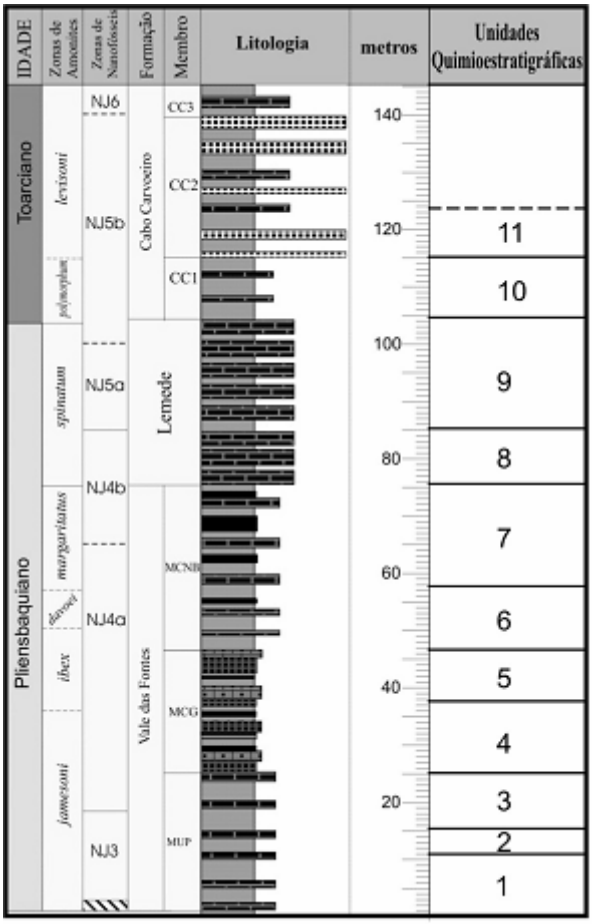


Figura 3 – Comparação entre as unidades litoestratigráficas, bioestratigráficas e quimioestratigráficas (modificado de Oliveira *et al*., 2007)

Bibliografia

DUARTE, L. V. & SOARES, A. F. 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Com. Serv. Geol*. Portugal, **89**: 135-154.

DUARTE, L. V., 2004. The Geological Heritage of the Lower Jurassic of Central Portugal: Selected Sites, Inventory and Main Scientific Arguments. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, **110**: 381-387.

OLIVEIRA, L. C. V. 2007. *Bioestratigrafia de nanofósseis e estratigrafia química do Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico Inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal).* Porto Alegre, 356 p. Tese de Doutoramento. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

OLIVEIRA, L. C. V.; RODRIGUES, R.; DUARTE, L. V. & LEMOS, V. B. 2007. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadors e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano – Toarciano Inferior (Jurássico Inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). *Boletim de Geociências da Petrobras*, **14**(2): 207-234.

REYMENT, R. A. 2004. A quantitative procedure for chemostratigraphy. *Stratigraphy*, **1** (1): 101-102.

RODRIGUES, R. 2005. Chemostratigraphy. In: Koutsoukos, E. (Ed.) *Applied Stratigraphy*. Netherlands, Springer. p. 165-178.

DISTRIBUIÇÃO DE COBRE E ZINCO ENTRE ÁGUAS INTERSTICIAIS E FASES SÓLIDAS REATIVAS EM UM TESTEMUNHO SEDIMENTAR DA BAÍA DE GUANABARA (RJ)

Luis C.A. Viana; Wilson Machado; Ricardo E. Santelli; John E.L. Maddock; Renato C. Cordeiro;
Leonardo S. Villar; Fabio F. Monteiro; Eliane P. Oliveira

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150

ABSTRACT

This study evaluated possible factors affecting the distribution of trace-metals (Cu and Zn) between dissolved and reactive solid phases (Kd) within a sediment core from Guanabara Bay (Rio de Janeiro State), evidencing a significant association of Cu distribution in reactive solid phase and Cu Kd with the Mn distribution in reactive solid phase, whereas the variability of Zn Kd values was significantly correlated with dissolved sulfide levels in pore waters. While Zn molar concentrations exceed those of acid-volatile sulfides (AVS), Cu concentrations were two orders of magnitude below AVS levels, suggesting that AVS are accumulated in a sufficient extent to be an additional phase involved in the retention of Cu. These preliminary results suggest that the availability of metals in pore waters was associated with Mn and S behavior.

Key words: sediments, distribution coefficients, metal contaminants.

INTRODUÇÃO

A Baía de Guanabara, localizada no Estado do Rio de Janeiro, é um sistema estuarino eutrofizado, particularmente na sua região oeste, onde a descarga fluvial tem gerado o aporte de contaminantes químicos, incluindo metais-traço (Rebello et al., 1986; Kjerfve et al., 1997). O presente estudo faz parte de um projeto que visa atender à carência de informação existente sobre os mecanismos que determinam a partição entre fases sólidas e dissolvidas de metais de interesse ambiental em sedimentos da Baía de Guanabara, conseqüentemente influenciando a capacidade de retenção destes metais pelos sedimentos. Constituintes sedimentares como a matéria orgânica, sulfetos e óxidos de Fe e Mn vêm sendo identificados como possíveis fatores de influência sobre esta retenção em outras áreas (Chapman et al., 1998). Desta forma, fases sólidas e dissolvidas de metais de interesse ambiental foram determinadas em um testemunho sedimentar da região noroeste da baía, determinando-se coeficientes de distribuição entre estas fases (Kd) para testar hipóteses de que interações com sulfetos, Fe e Mn podem influenciar a partição dos contaminantes metálicos quantitativamente mais importantes no local estudado (Cu e Zn). Foi avaliada a possibilidade da aplicação dos pressupostos do "modelo AVS" (baseado no equilíbrio químico entre fases dissolvidas e a fase sólida "reativa" dos) para os sedimentos estudados (Ankley et al., 1996). Este modelo indica que elevados níveis de sulfetos voláteis em ácido (*acid-volatile sulfides* ou AVS) em relação aos níveis de metais na fase sólida (considerando apenas a fração extraída em HCl) são capazes manter baixos níveis de metais dissolvidos nas águas intersticiais dos sedimentos, pela sua rápida precipitação na forma de sulfetos metálicos.

MÉTODOS

O testemunho estudado foi coletado na região noroeste da Baía de Guanabara (Figura 1), usando-se um tubo de acrílico descontaminado (lavagem com HCl 0,5 mol/L). O testemunho foi transportado para o laboratório e inserido num *glovebox* preenchido com N_2 para prevenir a oxidação dos sedimentos durante todo o processamento para as análises. Sedimentos até os 18 cm de profundidade foram secionados para este estudo. Amostras de cada seção foram centrifugadas, o sobrenadante foi filtrado (filtro Millipore de 0,45 µm) e acidificado com HNO_3 (Billon et al., 2002). Os sedimentos foram rapidamente congelados após a retirada da câmara. O tratamento das amostras para determinação de AVS e MSE (metais extraídos simultaneamente ao AVS) foi baseado no método recomendado pela USEPA (USEPA, 1991). Amostras de sedimento úmido (3 g) recém descongeladas foram purgadas, em sistema fechado, por 10 minutos com argônio para a eliminação de algum H_2S residual livre presente no sedimento. Em seguida, foram adicionados 20 mL de HCl 6 mol/L, sendo a mistura agitada magneticamente por 1 h. O H_2S liberado no ataque ácido foi recolhido em uma solução de NaOH 0,5 mol/L. A solução absorvedora foi analisada para determinação de sulfeto, por espectrofotometria, após reação de formação do complexo de azul de metileno. Este método foi também usado para a análise de sulfetos dissolvidos nas águas intersticiais. Para a determinação dos metais sob a forma de MSE (Fe, Mn, Cd, Ni, Pb, Cu e Zn) a solução resultante do ataque ácido foi filtrada em papel de filtro quantitativo. A determinação dos metais nesta solução e nas águas intersticiais foi realizada por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma (ICP-OES).

Coeficientes de distribuição (Kd) foram calculados para representar a partição entre as concentrações de MSE, que correspondem à fração “reativa” destes elementos, e as concentrações na fase líquida dos sedimentos, como indicado por Lee et al. (2000). Considera-se como reativa a fração dos metais associados a carbonatos, sulfetos metálicos amorfos, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (por exemplo, Huerta-Diaz & Morse, 1992).

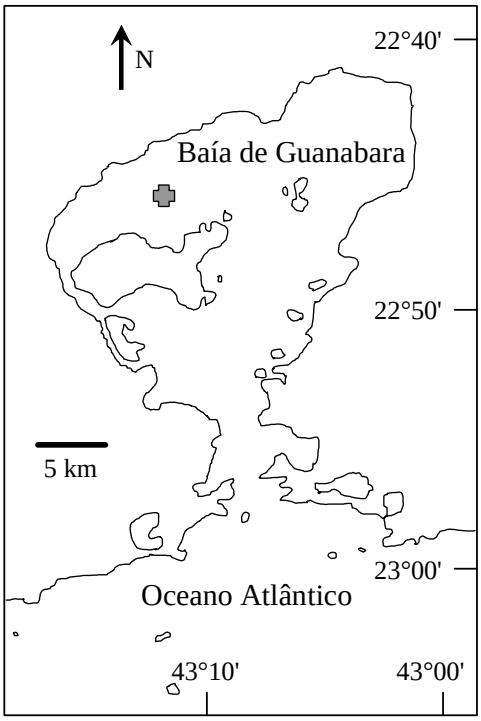


Figura 1 – Localização da estação de coleta do testemunho estudado (indicada por uma cruz), na área noroeste da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação vertical dos dados encontrados em relação à fase sólida é apresentada na Tabela 1. Foi observada uma relativamente baixa variabilidade das concentrações de MSE, enquanto as concentrações de AVS variaram em uma ordem de grandeza. Embora o Ni não tenha apresentado correlações com outros metais, os demais metais geralmente apresentaram correlações significativas ($r = 0,90$ a $0,96$; $p < 0,05$) entre suas distribuições (com a exceção do Cu com o Fe e o Zn). Esta tendência pode refletir a influência de fontes similares e/ou processos em comum entre a maioria dos metais. Como as concentrações de ΣMSE foram predominantemente compostas pelas concentrações de Zn (três a seis ordens de grandeza acima das concentrações de Cd, Cu, Ni e Pb), foram obtidas concentrações de AVS abaixo das observadas para o ΣMSE nos sedimentos estudados. Ao se considerar apenas as concentrações de Cu, observou-se que as concentrações de AVS ocorreram em níveis suficientes para sustentar a hipótese de que estes sulfetos são capazes de desempenhar um papel importante na biogeoquímica deste metal (Cooper & Morse, 1998), desde que condições anaeróbicas sejam mantidas. Porém, não houve correlação significativa entre AVS e os metais estudados. O papel dos sulfetos na retenção de Cu parece ser secundário, destacando-se que este elemento apresentou correlação significativa com o Mn. Desta forma, compostos reativos de Fe e Mn parecem ser importantes fases sedimentares envolvidas na distribuição de metais de interesse ambiental em sedimentos do local amostrado.

A Tabela 2 apresenta a variação vertical encontrada em relação à fase dissolvida dos sedimentos. As concentrações dissolvidas de Cd, Ni e Pb foram abaixo da sensibilidade analítica, considerando-se os limites de detecção de 9 nmol/L, 0,03 μmol/L e 0,02 μmol/L para estes metais, respectivamente. Não foram encontradas correlações significativas entre as concentrações dos constituintes estudados nas águas intersticiais. Por outro lado, o Kd do Cu apresentou uma correlação significativa com as concentrações de Mn na fase sólida ($r = 0,93$; $p < 0,05$), enquanto o Kd de Zn apresentou uma

correlação significativa com as concentrações de sulfetos dissolvidos nas águas intersticiais ($r = 0,89$; $p < 0,05$). Estes resultados confirmam a importância de uma associação com o Mn para determinar a distribuição de Cu, assim como sugerem uma associação entre os coeficientes de distribuição de Zn com a acumulação de sulfetos nas águas intersticiais. Este estudo preliminar destaca que abordagens que integrem análises do fracionamento entre fases dissolvidas e sólidas são extremamente relevantes para uma avaliação mais compreensiva dos fatores de influência sobre a dinâmica de retenção de contaminantes metálicos em formas reativas pelos sedimentos da Baía de Guanabara.

Tabela 1 – Concentrações de sulfetos voláteis em ácido (AVS) e metais extraídos simultaneamente (MSE), expressas em nmol/g (Cd, Ni e Pb) ou μmol/g (demais variáveis), soma das concentrações de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (ΣMSE) e razões MSE/AVS e Cu/AVS encontradas nos sedimentos.

Prof,	AVS	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	ΣMSE	ΣMSE/AVS	Cu/AVS
0-2	24	252	1,6	4,7	0,74	92,1	123	191	192	8,0	0,09
2-4	64	307	1,7	5,3	0,72	67,4	123	199	200	3,1	0,23
4-6	35	223	1,3	3,5	0,52	82,5	90	158	158	4,5	0,11
10-12	63	189	1,0	3,5	0,47	62,7	83	151	152	2,4	0,19
16-18	101	302	1,6	4,8	0,68	71,6	122	216	216	2,1	0,32

Tabela 2 – Concentrações dissolvidas de metais e sulfetos nas águas intersticiais, expressas em nmol/L (Cu) ou μmol/L (demais variáveis), e coeficientes de distribuição (Kd) dos metais, expressos em L/g.

Prof,	Sulfetos	Fe	Mn	Cu	Zn	Kd_{Fe}	Kd_{Mn}	Kd_{Cu}	Kd_{Zn}
0-2	5,2	15,7	4,47	62,9	0,33	0,062	2,84	0,086	0,0017
2-4	14,6	4,7	3,85	53,5	0,32	0,015	2,23	0,074	0,0016
4-6	660	22,1	3,55	70,8	0,74	0,099	2,80	0,136	0,0047
10-12	310	5,2	2,44	62,9	0,38	0,027	2,34	0,135	0,0025
16-18	28,9	8,5	0,78	67,7	0,62	0,028	0,48	0,099	0,0029

BIBLIOGRAFIA

ANKLEY, G. T., DI TORO, D. M., HANSEN, D. J. & BERRY, W. J. 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 2056-2066.

BILLON, G., OUDDANE, B., RECOURT, P. & BOUGHRIET, A. 2002. Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 167-181.

CHAPMAN, P.M., WANG, F., JANSSEN, C., PERSOONE, G. & ALLEN, H.E. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavilability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55: 2221-2243.

COOPER, D.C., MORSE, J.W. 1998. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. *Environmental Science and Technology*, 32: 327-330.

EPA. 1991. Determination of acid volatile sulfide (AVS) in sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Method 821/r-91-100.

HUERTA-DIAZ, M.A. & MORSE, J.W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2681-2702.

KJERFVE, B., RIBEIRO, C.H.A., DIAS, G.T.M., FILIPPO, A.M. & QUARESMA, V.S. 1997. Oceanographic characteritics of na impacted coastal bay: Baia de Guanabara, Rio de Janeiro. Brazil. *Continental Shelf Research*, 17: 1609-1643.

LEE, J.S., LEE, B.G., LUOMA, S.M, CHOI, H.J., KOH, C.H., BROWN, C.L. 2000. Influence of acid Volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments.*Environmental Science & Technology*, 34: 4511-4516.

REBELLO, A.L., HAEKEL, W., MOREIRA, I., SANTELLI, R. & SCHROEDER, F. 1986. The fate of heavy metals in an estuarine tropical system. *Marine Chemistry*, 18: 215-225.

Atividade Microbiana e Dispersão de Efluentes Orgânicos da Cana de Açúcar no Baixo Rio Paraíba do Sul, RJ

Savergnini, F[1]; Guerra, L. V.[1]; Chequer, L.[2]; Lopes-Rosa, T.D.[2] ; Crapez, M. A. C. [2] & Knoppers, B. A[1].

1- *Departamento de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense - CEP 24020-150, Niterói - RJ – Brasil.*

2- *Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense - CP. 100644, CEP 24.001-970, Niterói – RJ, Brasil.*

E-mail: nandabiomar@gmail.com

Abstract

The output of the effluent vinasse is a sugarcane monoculture's impact in the aquatic environment because of its high organic load and associates contaminants. A range of substances including vinasse are essential elements sources for the maintenance of microbial metabolism and this up take lead to the nutrient mineralization and environmental depuration. The aim of this investigation is to determine the impact of sugarcane industrials effluents (vinasse) at the low sector Paraíba do Sul River (RJ). This objective was reached determining the metabolic bacterial activities (respiration, sterase enzyme activity and electron transportation system activity) and the amount and quality of the organic matter (proteins – PTN, carbohydrates – CHO, total organic carbon – TOC and total organic nitrogen – TON) in five sediment samples adjacent to the effluent outfall. Values of TOC, C:N and PTN:CHO ratios were higher downstream than upstream of the discharge point confirming the influence of the vinasse and defining its mix gradient with the river water. The input of vinasse created a detritic environment as the oxygen concentrations decrease and the anaerobic activity increases after the discharge point.

Introdução

A produção agrícola com a monocultura de cana de açúcar é uma estratégia amplamente disseminada em países tropicais, sendo o Brasil o maior produtor mundial desde a década de 70. Apesar de ser um negócio lucrativo em expansão, a monocultura de cana de açúcar acarreta uma série de problemas ambientais. Tais problemas podem restringir o desenvolvimento desta agroindústria e a utilização dos recursos do corpo receptor, como a pesca no caso do rio Paraíba do Sul.

Dentre os impactos ambientais decorrentes por este agronegócio está a introdução do vinhoto no ambiente aquático, que consiste em um líquido com alta carga orgânica, demanda bioquímica de oxigênio, nutrientes e contaminantes da cana-de-açúcar da qual se originou (SBRT, 2006) (Tab.1). Estima-se que para cada litro de álcool produzido, são gerados 10 a 14 litros de vinhoto. Considerando que o Brasil produz cerca de dezesseis bilhões de litros de álcool/ano, somente esta indústria é responsável pela produção de 160 bilhões de litros de vinhoto anualmente (SBRT, 2006).

Tabela 1: Composição média do vinhoto operado na destilaria PAISA, Penedo, AL, na safra 81/82 modificado de Sudene (1986).

Propriedade	Vinhoto
pH	3,73
DBO	17.070 mg/L
Nitrogênio	412 mg/L
Fósforo	109 mg/L
Potássio	1.473 mg/L

Este vinhoto, produzido pela indústria sulcroalcooleira, freqüentemente é lançado em corpos d´água, como é o caso do Rio Paraíba do Sul, acarretando modificações dos teores e da composição da matéria do ambiente. Microrganismos utilizam uma gama enorme de substâncias como fonte de carbono para a sustentação do seu metabolismo, inclusive o vinhoto, resultando na ciclagem de nutrientes e depuração ambiental.

O objetivo do trabalho é determinar o impacto e as atividades metabólicas bacterianas geradas pela introdução dos efluentes industriais da cana de açúcar (vinhoto) no Rio Paraíba do Sul (RJ).

Materiais e Métodos

O Rio Paraíba do Sul nasce na Serra da Bocaina no Estado de São Paulo, percorrendo um total de 1.150Km, até a foz em Atafona, Norte Fluminense (FEEMA, 2006). Sua bacia ocupa aproximadamente 55.400 km^2, compreendendo os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Apresenta vazões médias mensais variando entre 700 e 1300 m^3/s nos meses de dezembro a março e de 400 e 500 m^3/s entre junho e outubro. Este sistema possui uma série de fontes poluidoras como um número elevado de indústrias e efluentes domésticos das cidades localizadas às margens do rio (DNAEE, 1987). A área amostrada neste trabalho corresponde às imediações da usina de Barcelos onde o vinhoto é lançado diretamente no rio Paraíba do Sul (Lat. 0274176, Long. 7595905; Fig. 1).

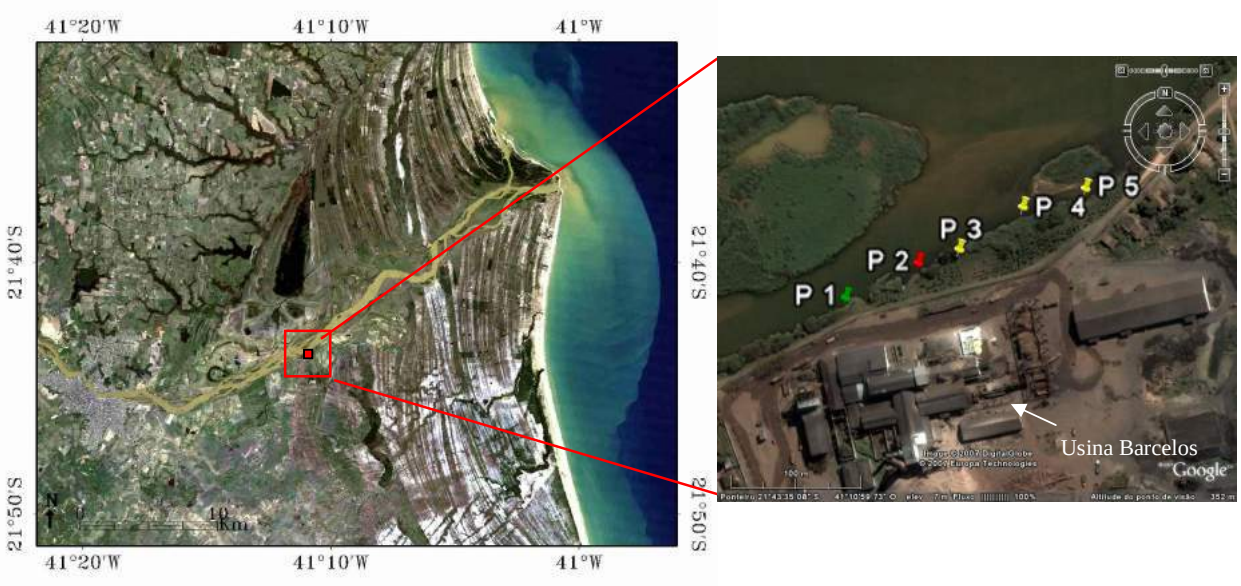


Figura 1: Mapa do Baixo Rio Paraíba do Sul com a localização dos pontos de coleta (P1, P2, P3, P4 e P5) e a Usina Barcelos.

Para a realização deste trabalho foram coletados água e sedimento (aproximadamente 2 litros e 400 gramas respectivamente) nas imediações do lançamento de efluentes da Usina de Barcelos (Tab. 2). A amostragem foi realizada em Outubro de 2006 no final da safra da cana de açúcar. Nos locais de coleta foram quantificados parâmetros físico-químicos da água como pH (pH Metro CG 837, Schott Geräte), oxigênio dissolvido (OD) e temperatura (T) determinado com Oxímetro CG 867, Schott Geräte. As amostras coletadas foram transportadas para o laboratório em caixa térmica, sendo uma parte imediatamente utilizada para a análise dos parâmetros da atividade bacteriana, e outra parte congelada para posterior análise dos parâmetros bioquímicos sedimentares.

Os parâmetros microbiológicos foram: atividade respiratória das bactérias (ARB; Alef *et al.*, 1995), atividade das enzimas esterases (EST; Stubberfield *et al.*, 1990), atividade do sistema transportador de elétrons (ASTE; Trevors, 1984; Houri-Davignon *et al.*, 1989) e o carbono bacteriano (CB; Kepner Jr *et al.*, 1994; Carlucci *et al.*, 1986). Os parâmetros de caracterização bioquímica do sedimento incluíram as proteínas (Rice, 1982), os carboidratos (Gerchacov. & Hachter, 1972), o carbono e o nitrogênio orgânico total (Analisador CHN tipo Carlo-Erba; Grasshoff et al., 1983) e o conteúdo de matéria orgânica (MO; Muller, 1967).

Resultados e Discussão

A Tabela 2 compreende uma breve descrição dos pontos amostrados e resultados de parâmetros físicos medidos *in situ* na água. A concentração de OD diminuiu com a proximidade do ponto de descarga do efluente, o que já era esperado uma vez que o vinhoto apresenta alta demanda de oxigênio.

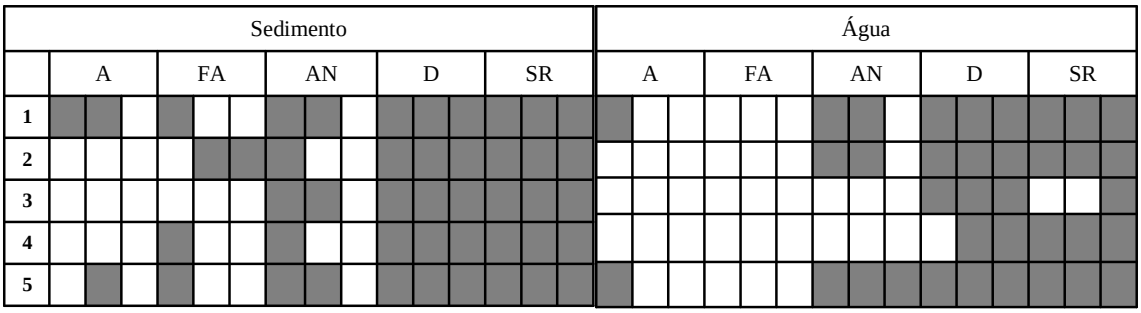
Tabela 2 : Dados físico-químicos, localização e descrição dos pontos de coleta

Ponto de coleta	Coordenadas UTM	pH	OD (mg/L)	T (ºC)
P1 - 60 metros a montante do efluente	Lat. 7595914 Long.0274193	7,0	7,1	25,0
P2 - 15 metros a jusante do efluente	Lat .7595905 Long.0274176	8,2	6,2	24,4
P3 - 50 metros a jusante efluente	Lat .7595910 Long.0274193	10,8	6,7	24,8
P4 - 100 metros a jusante do efluente	Lat .7595926 Long.0274215	9,6	7,0	24,9
P5 - 150 metros a jusante do efluente	Lat .7595951 Long.0274304	8,3	6,4	25,1

Obs.: No ponto 5 foi encontrado um lançamento de efluente secundário

A análise da ARB (Tab.3) demonstrou que as comunidades bacterianas no sedimento e na coluna d´água possuem metabolismo aeróbio a montante do lançamento do efluente (Ponto 1, Tab. 2) e na estação jusante mais distante da fonte (Ponto 5, Tab.2). Percebem-se a presença de anaerobiose, desnitrificação e sulfato-redução na maior parte dos sedimentos a jusante do lançamento do vinhoto. Nestes locais, as bactérias oxidam a matéria orgânica via metabolismo anaeróbio, com menor produção de energia (ATP) e degradação do vinhoto.

Tabela 3: Tipos da atividade respiratória bacteriana ao longo do transecto das 05 estações (A = Aerobiose, AF = Anaeróbia Facultativa, NA = Anaerobiose, D = Desnitrificação, SR = Sulfato-Redução). Resultado positivo = células escuras, resultado negativo = células claras.



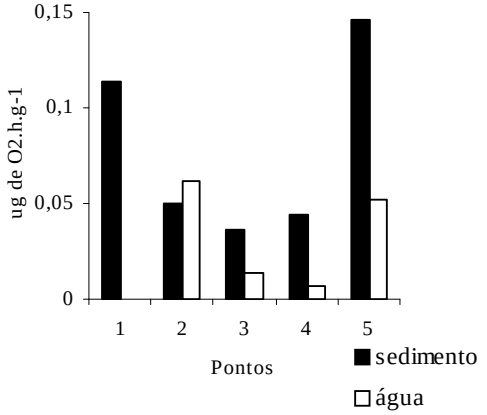


Figura 2: Atividade do Sistema Transportador de elétrons

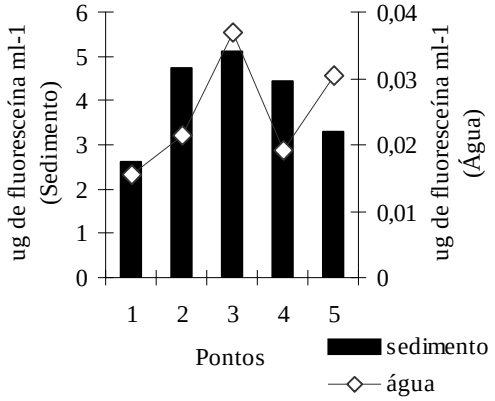


Figura 3: Atividade das enzimas esterases

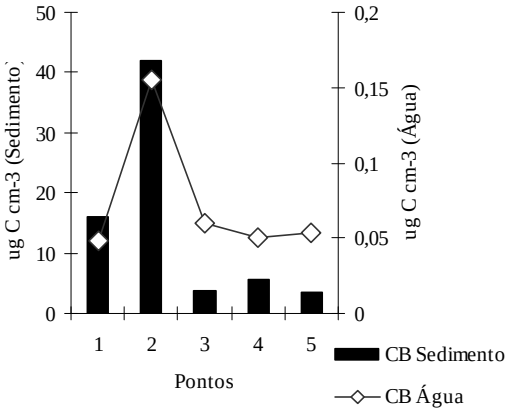


Figura 4 : Carbono bacteriano

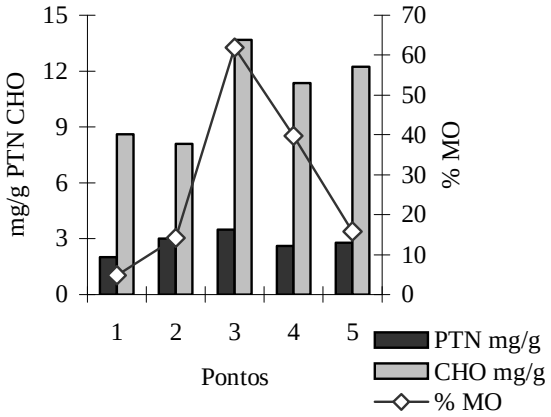


Figura 5 : Concentração de proteínas totais (PTN), carboidratos totais (CHO) e porcentagem de matéria orgânica

As esterases são enzimas que hidrolisam ligações ésteres, sendo consideradas o passo chave na degradação e utilização de polímeros orgânicos (>600 Da) por bactérias (Danovaro et al., 2002). A maior atividade dessas enzimas (Fig. 3) está relacionada aos pontos com maior presença do vinhoto (2, 3 e 4) e que apresentaram maiores concentrações de matéria orgânica e biopolímeros (Fig. 5). Entretanto, apesar da EST estar alta, significando que moléculas estão sendo hidrolisadas extracelularmente e, possivelmente, atravessando a parede celular bacteriana, os baixo valores encontrados na atividade do sistema transportador de elétrons (Fig. 2) podem ser explicados pelo metabolismo anaeróbio das comunidades, como anaerobiose facultativa, desnitrificação e sulfato redução, que produzem 50, 100 e 170 kJ/mol, respectivamente. Em comparação, o metabolismo aeróbio de bactérias produz 500 Kj/mol. (Edwards et al., 2005). O carbono bacteriano (Fig. 4) apresenta a mesma tendência para a água e sedimento, possuindo alta concentração próximo ao lançamento do efluente (ponto 2), quantidade intermediária no ponto a montante e concentrações menores nos pontos subseqüentes ao efluente. Estes resultados sugerem a influência do vinhoto na determinação da biomassa bacteriana, com a presença de comunidade de bactérias no próprio efluente, e posterior diminuição ligada ao fator diluição ou inadaptação ao ambiente riverino.

Em ambientes naturais, teores de proteína entre 1,5 e 4 mg/g e a razão PTN:CHO > 1 refletem condições eutróficas (Vezzuli & Fabiano, 2006). Razões de PTN:CHO < 1 indicam presença de baixa produtividade primária, como também, a mineralização preferencial de PTN sobre CHO (Cotano & Vilate, 2006). Neste estudo a faixa de proteína indicou presença de condições eutróficas, entretanto as razões de PTN:CHO foram < 1. Esta discrepância sugere, que altos teores de carboidrato no sedimento oriundos da alta carga de vinhoto, foram responsáveis pelas baixas razões de PTN:CHO. As altas razões de C:N encontradas, corroboraram o grau de empobrecimento da matéria orgânica em nitrogênio, como também, sugerem a presença de material detrítico do vinhoto, principalmente nos pontos 2, 3 e 4 próximos ao lançamento do efluente, e ou material oriundo diretamente de plantas superiores (Tab. 4). Além disso, os resultados ainda mostraram que as concentrações de carbono e nitrogênio são consideravelmente maiores em frações finas que em frações grossas.

Tabela 4 : Porcentagens de carbono e nitrogênio orgânico total nas frações grossa (G < 2 mm e > 63μm) e fina (F <63μm) do sedimento.

Pontos	1G	1 F	2 G	2 F	3 G	3F	4F	5G	5F
%C	0,30	3,56	0,99	12,66	22,38	27,87	9,74	0,32	2,90
%N	0,01	0,31	0,00	0,77	1,17	1,29	0,47	0,01	0,23

Conclusão

Pode-se concluir neste trabalho que o metabolismo das comunidades bacterianas está sendo afetado pelo efluente da indústria sulcroalcooleira. As bactérias se encontram metabolicamente ativas, demonstrando que a depuração do vinhoto está ocorrendo. Entretanto são necessários maiores estudos para se mensurar o potencial de depuração deste efluente por comunidades bacterianas.

As altas concentrações de carbono total orgânico demonstram a influência do vinhoto ao longo do gradiente de diluição, e as altas razões C:N indicam a origem da carga orgânica como sendo realmente de plantas superiores. Através das baixas razões PTN:CHO percebe-se que o local se comporta como um ambiente detrítico rico em carboidratos e de baixa produtividade.

Referências Bibliográficas

Alef, R.; Nannipieri, P. 1995.Enrichment isolation and couting of soil microorganisms. In: Methods in applied soil microbiology and biochemistry: *Academic Press*, pp.:123-186

Carlucci, A. F.; Craven, D. B.; Robertson, D. J.; Willians, P. M. 1986. Surface-film microbial populations: diel amino acid metabolism, carbon utilization and growth rates. *Marine Biology*, 92: 289-297.

Cotano, U. & Vilate, F. 2006.Anthropogenic influence on the organic fraction of sediment in two contrasting estuaries: A biochemical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 404-414

Danovaro, R.; Manini, E.; Fabiano, M. Exoenzymatic 2002. Activity and organic matter composition in sediments of Northern Adriatic Sea: response a river plume. *Microbial Ecology*, 44: 235-251

DNAEE - Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica. 1987. Inventário das Estações Fluviométricas/DNAEE. Brasília, v.1

Edwards, K.J., Bach, W. and McCollom, T.M. 2005. Geomicrobiology in oceanography: microbe-mineral interactions at and below the seafloor. *Trends Microbiology* 13, 449-455.

FEEMA. 2006. Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente. Disponível em: www.feema.rj.gov.br/bacia-rio-paraiba-sul.asp?cat=75 Acessado em 15/11/06.

Gerchacov, S. M.; Hachter, P. G. 1972. Improved technique for analysis of carbohydrates in sediment. *Limnology Oceanography*, 17:938-943

Grasshof, K., Ehrhardt, M. & Kremling, K. 1983. Methods of Seawater Analysis. 2nd. Ed. Verlag Chemie, Weinheim. 1-419

Houri-Davignon, C. H.; Relexans, J. C. 1989. Measurement of actual electrons transport system (ETS): Activity in marine sediments by incubation with INT. *Environmental Technology Letters*, 10:91-100

Kepner Jr, R.; Pratt, J. R. 1994. Use of fluorochromes for direct enumeration of total bacteria in environmental samples: past and present. *Microbioloical Reviews*, 58:603-615

Müller, G. 1967.Methods in Sedimentary Petrology. In: Sedimentary Petrology Part I. E. Schweizerbart´sche Verlagsbuchandlung, Stuttgart, 1-283

Rice, D. L. 1982.The detritus nitrogen problem: new observation and perspectives from organic geochemistry. *Marine Ecology Progress Series*, 9:153-162

SBRT. Formulário de Resposta Técnica Padrão. 2006 Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas

Stubberfield, L. C. F.; Shaw, P. J. A. 1990. A comparison of tetrazolium reduction and FDA hidrolysis with other measures of microbial activity. *Journal of Microbiology Methods*, 12:151-162

SUDENE. 1986 VINHOTO: Alternativas de Aproveitamento e Aspectos Sócio-econômicos. Recife – PE. Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.

Trevors, J. 1984. Effect of substrate concentration, inorganic nitrogen, O_2 concentration, temperature and pH on desydrogenase activity in soil. *Plant and Soil Water Research*, 77:285-293

TESTES DE ECOTOXICIDADE UTILIZANDO MINHOCAS DA ESPÉCIE *EISENIA FOETIDA* PARA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO MERCURIAL EM SOLOS.

Ramos, A.S.[1], Egler, S.G.[1]; César, R.G.[2]; Rodrigues, A.C.[3] Xavier, J.L.C.[1]; Castilhos, Z.C.[1]
1. Centro de Tecnologia Mineral, Laboratório de Ecotoxicologia CETEM/MCT – Rio de Janeiro
2. Departamento de Geologia, UFRJ
3. Departamento de Geociências, UFF
E-mail: alinneramos@gmail.com

Abstract

Ecotoxicity tests are used for environmental assessment of adverse effects due to chemical agent action on terrestrial and aquatic organisms (CETESB, 2005). In case of soil contamination, ecotoxicity tests with an Oligochaeta species (*Eisenia foetida*) are largely applied following the methodology established by ASTM (1995) and OECD (1984). Descoberto District is located at Minas Gerais State and it has a mercury contamination historic due to gold mining activities. At December, 2002, the local habitants observed metallic mercury appearance on soil surface. The purpose of this work is to assess ecotoxicological risk due to mercury contamination at Descoberto District-MG, using acute ecotoxicological tests with earthworms *Eisenia foetida*. None earthworm died during the 14 days of acute ecotoxicity test, however earthworms showed color changes for all soil samples tested, except for V2, suggesting that color changes may be interpreted as sub-lethal effects due to mercury exposure. Earthworms bioconcentrated mercury during the tests of all sampled soils. One could suggest the use of earthworms as bioindicators organism for metal contamination on terrestrial ecosystems, showing a potential of bioconcentration.
Keywords: earthworms, *eisenia foetida*, mercury, ecotoxicity tests, bioconcentration factor

1.Introdução

O mercúrio (Hg) é um elemento traço pertencente ao grupo chamado de metais tóxicos, podendo ser encontrado nas formas inorgânicas (Hg^0, Hg^2 e Hg_2^{2+}) e orgânicas [$(CH_3)_2Hg$ e CH_3Hg^+] (WHO, 1990). O Hg advém de fontes naturais como erupções vulcânicas e de fontes antropogênicas, como atividades mineradoras. No meio terrestre, os níveis de mercúrio podem ser influenciados pelas trocas atmosféricas, pela degradação da matéria orgânica e através dos processos de movimentação hidrológica (WHO, 1990). Apesar de ser altamente tóxico, o mercúrio ainda é muito utilizado na mineração artesanal para a formação de amálgama na separação do ouro, causando danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Em Minas Gerais, no município de Descoberto, foram desenvolvidas atividades de garimpo de ouro no período de 1824 até meados do século XX. O mercúrio era utilizado na fase final do garimpo, para a separação e concentração do ouro. Após fortes chuvas ocorridas em Dezembro de 2002, moradores locais observaram um aparecimento de mercúrio metálico no solo dessa região (Carvalho Filho et al., 2005). Diversos órgãos ambientais foram envolvidos, realizando vistorias no local e amostragens de solo para determinação da concentração de mercúrio e a realização de uma avaliação ambiental da área. Um dos métodos mais empregados para a avaliação ambiental dos efeitos adversos de agentes químicos sobre a biota terrestre e aquática, são os testes de toxicidade (CETESB, 2005). No caso da contaminação do solo, os testes ecotoxicológicos são realizados com minhocas da espécie *Eisenia foetida*, de acordo com as normas da ASTM (1995) e da OECD (1984).

As minhocas são utilizadas para avaliação da contaminação do solo por diversos motivos: ingestão de grande quantidade de solo, demonstrando capacidade de acumulação de poluentes presentes neste compartimento, representam cerca de 92% da biomassa de invertebrados presentes no solo e são importantes na reciclagem de nutrientes. Segundo alguns autores (Edwards, 1996), as minhocas se transformaram em uma alternativa viável para a realização dos testes ecotoxicológicos também por serem organismos simples de serem estudados. Além disso, as minhocas são um importante elo na cadeia trófica terrestre, constituindo uma fonte de recurso para uma grande variedade de organismos, incluindo aves, mamíferos, répteis, anfíbios e insetos (Hinton, 2002), bem como na cadeia aquática, podendo ser alimento para peixes e outros organismos. Sendo assim, o objetivo desse trabalho é avaliar o risco ecotoxicológico da contaminação por mercúrio no município de Descoberto-MG, realizando testes de ecotoxicidade aguda utilizando minhocas da espécie *Eisenia foetida*.

2.Materiais e Métodos

A coleta do solo foi realizada no município de Descoberto, localizado na Zona da Mata Mineira, próximo a cidade de Juiz de Fora. O solo foi coletado na zona rural do município (21°23'50,1 "S, 42°56'11,3" W), entre os dias 20 e 23 de Fevereiro de 2006, em quatro diferentes pontos de amostragem: três em área contaminada e um em área de referência. As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos etiquetados e mantidas sob refrigeração em caixas de isopor até serem armazenadas em câmara fria no CETEM. Antes de o solo ser processado, uma amostra *in natura* foi retirada para a análise da umidade e pH (Embrapa, 1997). O restante foi seco a temperatura ambiente e peneirado em peneira de malha 10 mesh, para a remoção de detritos maiores e análise da concentração de mercúrio.

A metodologia do teste de toxicidade está descrita na norma da American Society for Testing and Materials (ASTM E 1676-1995). No ensaio, foram utilizados 600g de solo por amostra, quantidade necessária para as triplicatas, e 10 minhocas adultas (com clitelo desenvolvido) por réplica. Além de mortalidade, perda de peso foi avaliada como efeito sub-letal, antes de serem introduzidas nas réplicas dos solos, as minhocas foram deixadas para esvaziamento do conteúdo intestinal por 24 h (purgamento) e pesadas em lotes de 10 indivíduos. A umidade e o pH do solo foram ajustados para 45% e 7,0, respectivamente. Para o controle foi utilizado solo de referência, coletado próximo aos locais de amostragem, fora da área contaminada. Durante os 14 dias do ensaio, as minhocas foram mantidas sem alimentação e sob as mesmas condições de cultivo (iluminação constante e temperatura ambiente de $22 \pm 2^{o}C$). Ao final dos 14 dias, as minhocas foram retiradas do recipiente-teste, colocadas novamente para purgar o conteúdo intestinal durante 24 horas e novamente pesadas para a determinação de perda de peso.

Para a análise de mercúrio total (HgT) foram pesados aproximadamente 0,5 g de amostras (tanto solo quanto minhoca) em balão volumétrico de 50 mL, ao qual foram adicionados 2 mL de solução 1:1 de ácido nítrico e ácido perclórico $HNO_3 - HClO_4$ (1:1), 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 1 mL de água destilada. Essa mistura foi aquecida em placa aquecedora a 230-250 °C por 20 min. Depois de resfriada, a solução de amostra digerida foi avolumada para 50 mL com água destilada. A determinação de HgT foi realizada no Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA) da Coordenação de Análises Minerais do CETEM (COAM), utilizando o Automatic Mercury Analyzer Hg 3500, que consiste em um sistema de geração de vapor de mercúrio e espectrofotômetro de absorção atômica (KK Sanso SS).

3.Resultados e Discussão

No teste de ecotoxicidade realizado para avaliar os efeitos letais dos solos testados, não houve mortalidade significativa, como pode ser observado na tabela 1. Contudo, as minhocas apresentaram mudança na coloração em todas as amostras, exceto para o V2, sugerindo a possibilidade dessa mudança ser um dos efeitos sub-letais à exposição mercurial. Para uma análise dos reais efeitos ou da transposição do mercúrio para as minhocas é necessária a realização de análises da concentração do metal nos organismos. Um fator importante a ser considerado na análise dos resultados de testes de ecotoxicidade com organismos-teste é a biodisponibilidade da substância testada. Fatores físicos, químicos, biológicos, temporais e espaciais dificultam, mas não impossibilitam a estimativa da biodisponibilidade da substância estudada (Rombke, 2005).

Tabela 1. Número de indivíduos vivos por concentração e no solo de referência, em amostras de solo contaminadas por Hg em Descoberto (MG).

Amostra	Numero de indivíduos vivos	Número total de indivíduos
C6	30	30
D4	29	30
D6	29	30
V2*	30	30

* - solo referência

Na tabela 2, encontram-se os resultados dos teores de mercúrio nas amostras de solo, nas minhocas testadas e os valores do Fator de Bioconcentração (FBC), obtidos pela razão concentração de Hg nas minhoca/concentração de Hg no solo.

Tabela 2. Valores dos teores de mercúrio nas amostras de solo de Descoberto, nas minhocas testadas e o valores do FBC

Amostras	Granulometria	Hg Total Solo (ng/g)	Hg Total Minhocas (ng/g)	FBC
V2	*in natura*	274	231,44	0,845
D6	*in natura*	284	176	0,620
D4	*in natura*	747,5	247	0,330
C6	*in natura*	669,5	397	0,593

As minhocas bioconcentraram mercúrio durante os 14 dias de exposição ao solo contaminado em todas as amostras testadas. Hinton (2002), avaliando a contaminação mercurial em uma região garimpeira brasileira encontrou valores de fator de bioconcentração para o mercúrio que variavam de 2,9 a 4,9 em 28 dias de exposição, sugerindo que as minhocas podem bioacumular o mercúrio presente no solo. O acúmulo de mercúrio presente no solo por minhocas pode estar associado à biodisponibilidade do mesmo, influenciada pelo pH, pelo aumento da matéria orgânica e pelo tamanho e quantidade de grãos de argila do solo (Nahmani et al., 2007). Em avaliações de risco ecológico, fatores de bioconcentração podem ser utilizados como ferramenta para a estimativa da contaminação dos organismos terrestres em ambientes contaminados, ou não, através da obtenção das concentrações dos metais nos solos.

Uma outra maneira para se estimar a bioacumulação e a bioconcentração é a utilização de modelos de transferência. Para este trabalho, foi aplicado um gráfico de linha utilizando o Excel XP, conforme mostrado na figura I.

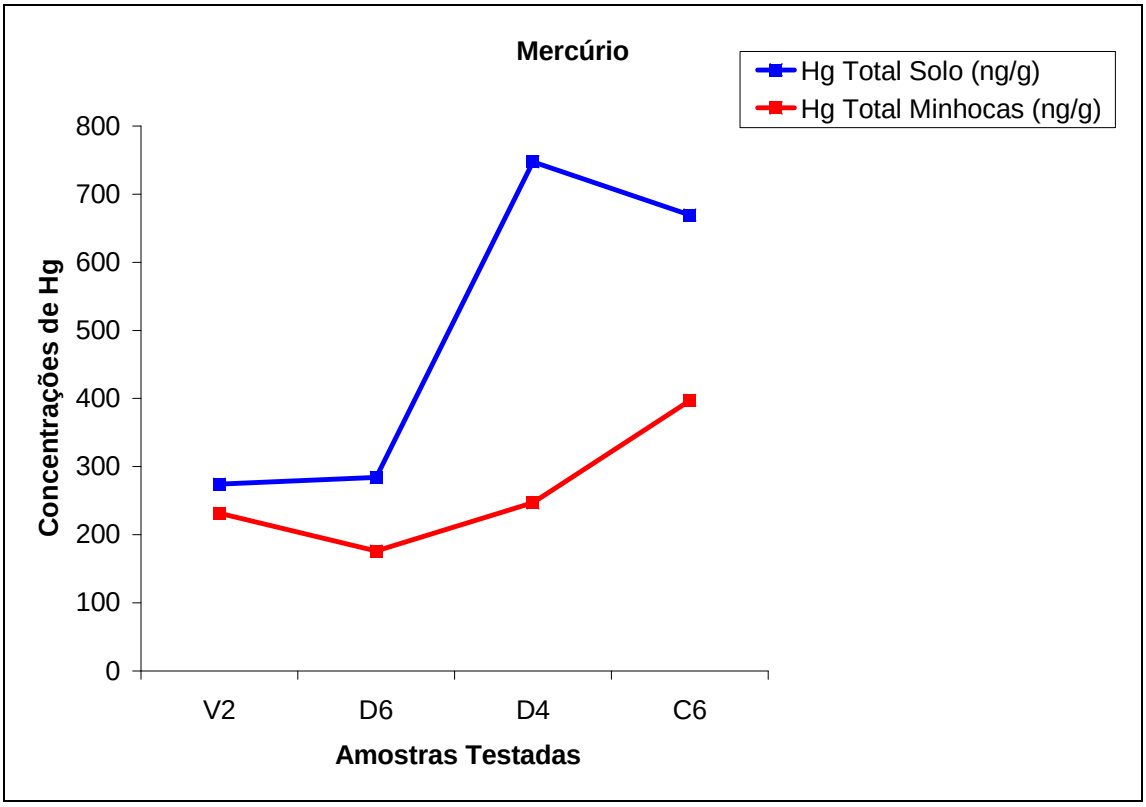


Figura 1: Relação entre os teores de mercúrio nas minhocas e nos solos testados

O gráfico confirma que as minhocas bioconcentraram mercúrio durante os 14 dias de exposição ao solo contaminado no teste de ecotoxicidade. Esses resultados sugerem que as minhocas desta espécie podem ser utilizadas como bioindicadores de contaminação de ecossistemas terrestres por metais, apresentando um potencial bioconcentrador.

4.Conclusões

No teste de ecotoxicidade realizado para avaliar os efeitos letais dos solos testados, não houve mortalidade. Porém, em todas as concentrações testadas, foi observada visualmente uma mudança de coloração das minhocas, o que indica um possível efeito sub-letal causado pela presença de mercúrio no solo.

Os resultados dos teores de mercúrio encontrados nas minhocas indicam que as minhocas podem bioconcentrar mercúrio no solo, podendo ser utilizadas como organismos bioindicadores de contaminação de ecossistemas terrestres por metais, apresentando um potencial bioconcentrador.

Como próximo passo sugere-se que os testes de ecotoxicidade levem em consideração as condições das amostras naturais, sem correções dos parâmetros físico-químicos, exigidos na norma da ASTM (1995). Para tanto sugere-se que sejam simultaneamente realizados testes de ecotoxicidade com as condições estipuladas pelas normas internacionais (com correção de parâmetros físicos) e não corrigidos, para que seja avaliada a real contribuição do pH e da umidade na biodisponibilidade das substâncias testadas.

5.Referências

Astm. American Society Testing Material.1995. Standard Guide for Conducting a Laboratory Soil Toxicity Test with Lumbricid Earthworm Eisenia foetida , American Society for Testing and Materials, Standard Designation .E1676-95.

Carvalho Filho, C.A; TRINDADE, M.C; BRANCO, O.E.A. 2005. Contamination by Mercury from Past Gold Mining Activities at Descoberto, State of Minas Gerais, Brazil: Historical Reconstitution. *In:* International Conference on Heavy Metals in the Environment, 8, *Cetem*, p.192.

Cetesb. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. 2005. *Cetesb*. Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos- vol. 1, Orientações para Manutenção, Cultivo e Realização de Testes de Toxicidade com Organismos Aquáticos, São Paulo, 312pp.

Edwards, C.A.1977. *Chapman and Hall*. Biology and Ecology of Earthworms, London, 333pp.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997.*Embrapa*.Manual de métodos de análise de solo, Brasília, 177pp.

Environmental Restoration Program.1998.Development and Validation of Bioaccumulation Models for Earthworms. ES/ER/TM.

Hinton, J. 2002. Earthworms as a bioindicator of mercury pollution in an artisanal gold mining community, Cachoeira do Piriá, Brazil. 2002. Dissertação de Mestrado, Institute of Mining Engineering, University of British Columbia, 136p .

Nahamani, J.; Hodson, M.E.; Black, S. 2007. A Review of Studies Performed to Assess Metal Uptake by Earthworms. *Environmental Pollution*, **145:** 402-424.

Neuhauser, E.F; Loehr, R.C., Miligan, D.L., & Malecki, M.R. 1985. Toxicity of Metals to the Earthworm Eisenia foetida. *Biology an Fertility of Soils*, **1:**149-152.

Oecd. Organization for Economic Co-operation and Development. 1984.Earthworm, Acute Toxicity Tests. Designation.

Rombke, J; Jansch, S; Didden, W. 2005. The use of earthworm in ecological soil classification and assessment concepts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **62:** 249-265.

Who. World Health Organization.1990. Environmental Health Criteria (EHC 101): Methylmercury. Geneva, 143pp.

HIDROQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE BUENA- INVESTIGANDO FONTES DE CONTAMINAÇÃO.

[1]Lauria D.C., [2]Herms F. , [3]Almeida R.M. R e [2]Luna A.

[1]Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), Rio de Janeiro, RJ, Brasil
dejanira@ird.gov.br
[2]Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,RJ, Brasil
[3]Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brazil

ABSTRACT

Aiming to investigate the source of contamination to the groundwater of a coastal area of Rio de Janeiro State, 25 samples of groundwater were collected from dug wells and major and minor ion concentrations, radioactive isotopes and physic-chemical parameters were determined. As a result of the analysis around 73 % of the samples had levels of contaminants, as NO^-_3, Fe and radioactivity that exceed the maximum contaminant level for tap water. Multivariate statistical analysis pointed out three factors that could influence the water quality: high hydrogen concentration level generated by nitrification (land fertilization nitrogen could be the source); weathering caused by the low pH values and marine aerosol. The spatial distribution of the data pointed two areas of different characteristics that should be better investigated.

Palavras chaves: água subterrânea, estatística multi-variada, hidroquímica.

INTRODUÇÃO

Uma investigação da fonte de contaminação das águas superficiais da região de Buena, estado do Rio de Janeiro, apontou águas surgentes, de baixo pH e altas concentrações de rádio, como responsáveis pela contaminação (Lauria e Godoy, 2002). O presente estudo tem o objetivo de investigar as características químicas e os fatores responsáveis pela contaminação das águas subterrâneas da região, utilizando a análise estatística para descriminar a localização das águas com características químicas similares e agrupar parâmetros que possam indicar fontes de contaminação.

A região de estudo está localizada no município de São Francisco de Itabapoana, no norte fluminense, distando aproximadamente 60 km de Campos e a cerca de 15 km da divisa dos estados do Rio de Janeiro e do Espírito Santo. Os poços de água amostrados estão majoritariamente situados na região dos sedimentos que compõem o aqüífero sedimentar da Formação Barreiras. Os depósitos quaternários que ocorrem na área são compostos por sedimentos paludais (os quais contêm alto conteúdo de matéria orgânica e podem ser formados pelos depósitos de pântanos ou brejos, caracterizados por turfa), por sedimentos litorâneos (que são constituídos de areias quartzosas litorâneas, e podem ocorrer associados á grãos de feldspato, mica e minerais pesados (Monazita, Zi, Ti)) e por sedimentos fluviais (que são compostos por argilas, argilas-sílticas e siltes, grãos de feldspato, mica e minerais máficos (anfibólio e/ou piroxênio) (Reis et al., 1982). Na região há ocorrência de depósitos de minerais pesados provenientes da erosão de falésias. Parte destes depósitos encontram-se hoje submersos em águas rasas, sendo uma fonte de extração de minerais pesados (ilmenita, rutilo, monazita e zirconita) (Schobbenhaus, 1984). Os aqüíferos são livres, rasos e pouco produtivos, com vazões máximas da ordem de 2 m^3/h e capacidade específica média de 0,33 m^3/h. O fluxo é bastante condicionado pela topografia local, os morrotes podem ser considerados como área de recarga local, por possuírem maiores cargas hidráulicas, enquanto que as lagoas funcionam com áreas de descarga dos aqüíferos superficiais. O gradiente hidráulico tem baixa variação espacial, 0,003 e 0,007 resultando num baixo fluxo. As maiores variações do gradiente são encontradas nas proximidades das áreas de descarga, próximas ao brejo Buena (figura 1).

MATERIAIS E MÉTODOS

Um levantamento preliminar cadastrou 102 poços de abastecimento (89 cacimbas e 13 tubulares). Foi observado, então, que os valores de pH das águas variavam entre 3,65 e 7,79 (valor médio de 4,4) e que os poços eram em sua grande maioria pouco profundos, os valores dos níveis d'água estáticos (NE) variam entre 0 e 14,7 m, com valor médio de 5,6 m (Souza Júnior et al., 2002).

Em função do levantamento preliminar foram selecionadas 25 amostras para análises de íons maiores e metais, além de 48 amostras para análises de isótopos radioativos naturais: ^{226}Ra e ^{228}Ra. Uma vez que estudos anteriores na região indicavam os baixos valores de pH como os responsáveis por elevadas concentrações de isótopos radioativos (Lauria e

Godoy, 2002), foram escolhidas prioritariamente as amostras de baixo pH para estudar a influência de outros fatores relevantes para a qualidade das águas. A localização dos pontos de amostragem na região é mostrada na Figura 1.
As amostras de água foram coletadas utilizando-se uma bomba de sucção. Os parâmetros: pH, condutividade, temperatura e potencial redox foram medidos imediatamente após a coleta das amostras. Para análise de íons maiores e metais as amostras foram imediatamente filtradas utilizando-se uma seringa acoplada a um sistema de filtração, o qual continha membranas de celulose 0,45 μm. As amostras eram então separadas em duas alíquotas: a) para análises de cátions maiores e metais: as amostras foram acidificadas a pH <2 com ácido nítrico supra-puro, b) para análise de ânions: as amostras eram imediatamente guardadas sobre refrigeração e encaminhadas o mais rapidamente possível para o laboratório. As análises de íons maiores e metais foram realizados no laboratório da CPRM-LAMIN, por cromatografia de íons (os ânions) e por ICPOES (cátions e metais). As determinações de ^{226}Ra e ^{228}Ra foram realizadas por contagem alfa e beta total, segundo o protocolo de análise rotineiramente realizado nos laboratórios do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) (DEPRA, 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estatística descritiva dos dados obtidos encontra-se na tabela 1. Os conteúdos de CO^{2-}_3 e HCO^-_3 não foram mensuráveis (<0,5 mg/l), assim como também não os foram os de nitrito (<1,0 mg/l) e fosfato (<0.2 mg/l). Razões iônicas muito elevadas entre magnésio e cálcio sugerem mistura com a água do mar, hipótese que é fortalecida pelas razões iônicas Na/Cl encontradas (valor médio 0,93, enquanto na água do mar 0,86). Os valores da condutividade elétrica (CE) variaram entre 88 e 3010 uS/cm. Esta amplitude de valores pode ser explicada pela proximidade e interação da água doce de origem continental com a água do mar, salgada. Os valores de CE seguem uma distribuição log-normal, com 14 amostras ou 56% do total com valores inferiores a 1.000 uS/cm, classificadas como água doce pela portaria do CONAMA 20/86, 6 amostras, ou 24 % do total apresentaram valores de CE entre 1000 e 2000 uS/cm e portanto, classificadas como salobras pelo CONAMA 20/86 e como potáveis pela portaria do MS 1496/00 (TDS < 1000 mg/L). 20% das amostras foram classificadas como salobras pela portaria do CONAMA 20/86.
Os resultados das análises indicam que as águas contêm concentrações relevantes de Al, NO^-_3, Fe, ^{226}Ra e ^{228}Ra (tabela 1). Em 88% das águas foram encontrados valores de Al iguais ou superiores aos níveis permissíveis para água potável (0,2 mg/l); 44% excedem os limite para NO^-_3 (45 mg/l), sendo que 28% excedem o valor de 100 mg/l. Vinte e cinco por cento das amostras tem nível de ferro maior do que os valores máximos permissíveis (VMP) (0,3 mg/l) e 52% das amostras apresentaram níveis de concentração superiores àqueles recomendados como níveis de investigação para radioatividade alfa total (0,1 Bq/l, considerando ^{226}Ra) e 24 % para atividade beta total (1 Bq/l para beta total (^{228}Ra). Como resultado 88 % (19) das amostras excedem pelo menos um dos VMP para NO^-_3, Fe e radioatividade (Ministério da Saúde, 2000).

Tabela 1. Estatística descritiva dos resultados das análises químicas das amostras de água subterrânea.

Variável (n=25)	média	desvio padrão	média geométrica	min-máx
pH	4,33	0,87	------	3,73-7,38
Condutividade (mS/cm)	1155	898	833	8,8-3010
Eh (mV)	318	101	266	
Ca (mg/l)	10,41	23,46	3,12	0,09-119
Mg (mg/l)	19,96	13,93	14,99	2,91-43,80
Na (mg/l)	156	93,7	127,7	24,80-374
K(mg/l)	20,74	47,48	7,812	0,700-239
F^-(mg/l)	0,094	0,085	0,066	0,01-0,38
NO^-_3(mg/l)	73,66	81,72	42,78	4,0-321
SO_4^{2-}(mg/l)	29,97	32,32	16,70	1,60-149
Cl (mg/l)	247,9	174,1	199,1	42-690
MOD(mg/l)	6,05	3,87	4,87	1,00-14,0
SiO_2 (mg/l)	36	36	1,27	34-39
Al (mg/l)	1,24	1,23	0,76	0,10-5,50
Fe(mg/l)	0,153	0,219	0,061	0,014-0,877
Mn (μg/l)	20,300	16,16	13,90	0,518-54,256
^{226}Ra (Bq/l)	0,165	0,21	0,111	0,018-1,034
^{228}Ra (Bq/l)	0,733	0,589	0,549	0,09-2,63

Sete dos poços cujas águas foram analisadas eram poços tubulares e os demais 18 poços eram do tipo cacimbas. Os valores mensurados de nível d'água estáticos (NA) nos tubulares eram em torno de 10 metros, enquanto nas cacimbas os valores de NA variaram entre 1 e 14 m, com valor médio de 6,4 m. As águas rasas numa área de intensa atividade

agrícola em cacimbas próximas á fossas sépticas estão portanto sujeitas á contaminação de nitrato através do processo de nitrificação (induzida pelo nitrogênio presente em fertilizantes, adubos e/ou no material presente nas fossas sépticas). A nitrificação poderia ainda ser o processo responsável pelos valores baixos de pH encontrados nas águas (Min et al., 2003), sendo de modo secundário responsável pela elevado conteúdo de Al e Ra (lixiviação do solo/rocha).
A análise de agrupamento (cluster analysis-SPSS 9.0) separou os 25 pontos de amostragem em dois grupos principais: Grupo I (11 amostras) (B01, B05, B07, B12, B14, B15, B16, B17, B18, B19 e B24) dividido em dois subgrupos principais: Grupo IA (B01, B07, B15, B17, B18,) e Grupo I B (B05, B12, B16, B19, B24), a amostra B14 estaria no grupo, porém separada dos demais e Grupo II (14 amostras) (B02, B03, B04, B06, B08, B09, B10, B11, B13, B20, B21, B22, B23 e B25), dividido em 2 subgrupos principais: Subgrupo IIA (B02, B08, B09, B10 B11, B20 e B21) e Subgrupo II B (B03, B04, B06, B13, B22, B23 e B25). Sendo que a maior parte das águas contaminadas com nitrato, isótopos de rádio e ferro foram agrupadas no grupo I (tabela 2).

Tabela 2. Percentual de amostras de água que contém níveis de contaminantes superiores aos valores máximos permissíveis para água potável (Ministério da Saúde).

GRUPO	NO^-_3	^{226}Ra	^{228}Ra	Fe
GRUPO I (11)	8 (77%)	9 (82%)	6 (53%)	2 (18%)
GRUPO II (14)	3 (21%)	4 (28%)	------	1 (7%)

Na Figura 1 a distribuição espacial dos locais de amostragem pode ser observada. As regiões cobertas pelos dois grupos não são bem delimitadas; no entanto algumas das amostras que compõem o Grupo I (legenda laranja) encontram-se na área do entorno do brejo Buena, enquanto que 5 amostras do Grupo II (legenda em negro) estão concentradas numa pequena área mais acima.

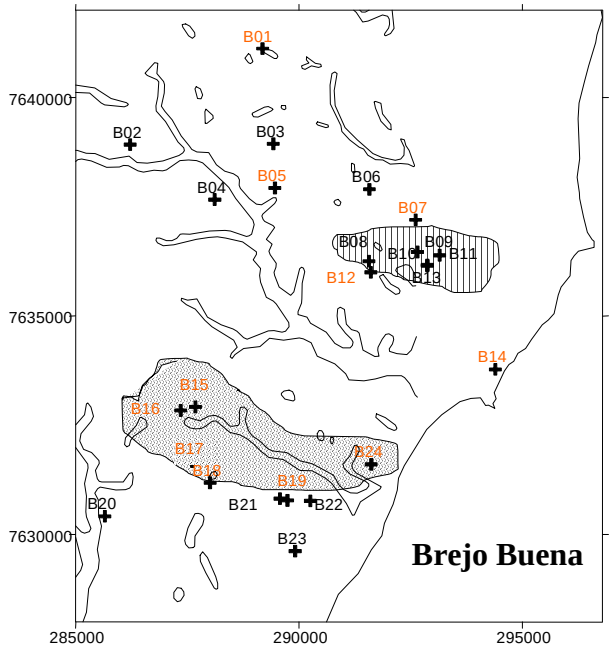


Figura 1. Localização dos grupos I (legenda em laranja) e Grupo II (legenda em negro) na área de estudo.

O Grupo I é caracterizado por amostras contendo maiores teores de Al, Ca, Mg, K, Na, F, Cl, NO^-_3, Matéria Orgânica Dissolvida, Mn, Fe e ^{228}Ra do que as amostras do grupo II. O valor médio da condutividade neste grupo é, superior ao Grupo II, enquanto os valores do pH e da concentração de ^{226}Ra são similares.
Parte da área coberta pelo Grupo I (entorno do brejo Buena), área de descarga de águas subterrâneas, está localizada em uma plantação de cana de açúcar, na qual fertilizantes do tipo N-P-K é intensivamente utilizado. Portanto, uma seqüência de eventos poderia justificar as elevadas concentrações de nitrato e o baixo pH ali encontrados: i) oxidação do amônio presente no fertilizante gerando nitrato e altos teores de hidrogênio e ii) infiltração dos íons no aqüífero.
Não são observadas áreas específicas formadas pelas amostras componentes dos Subgrupos, tanto do Grupo I quanto do Grupo II. Comparando-se os parâmetros entre os subgrupos do grupo I, observa-se que as mais elevadas concentrações de ^{226}Ra, ^{228}Ra e de nitrato foram encontradas em amostras do Subgrupo IA, levando a suposição que uma associação entre nitrato e ^{226}Ra não pode ser descartada e neste caso reforçando o fertilizante como fonte de contaminação.

Em relação aos Subgrupos do Grupo II chama atenção as mais elevadas concentrações de ^{228}Ra e sulfato no subgrupo IIA do que no IIB, o que poderia ser justificado pela formação de complexos neutros de Ra com sulfato (Langmuir e Riese, 1985).
A análise dos componentes principais indicou 4 componentes como responsáveis por 74% da variância (Tabela 3). O componente 1 agrega as variáveis que podem ser correlacionadas aos fertilizantes: Ca, K e NO^-_3, no componente 2 e no componente 4, estão agregados parâmetros que podem estar relacionados ao intemperismo químico (com a diminuição de pH, Fe, Mn e Ra podem ser liberados da fase sólida) e no componente 3, Na e Cl podem estar relacionados os parâmetros relativos a influência do aerossol marinho na qualidade da água subterrânea. Assim, a qualidade da água pode estar sendo influenciada pela fertilização, pelo intemperismo químico e pela água do mar (através dos aerossóis). A Figura 2 mostra a relação entre nitrato, Ca e K e mostra o enriquecimento das variáveis na região do grupo I, na direção da descarga de águas subterrâneas, no entorno do Brejo Buena.

Tabela 3. Coeficientes dos Principais Componentes (PC) relativos à água subterrânea.

Componentes Principais				
	1	2	3	4
Ca	0,768			
Na			0,925	
K	0,876			
Cl			0,906	
NO^-_3	0,911			
SO_4^{-2}		0,640		
^{226}Ra				0,779
^{228}Ra		0,829		
Mn		0,740		
Fe				0,836
pH		-0.480		-0,440

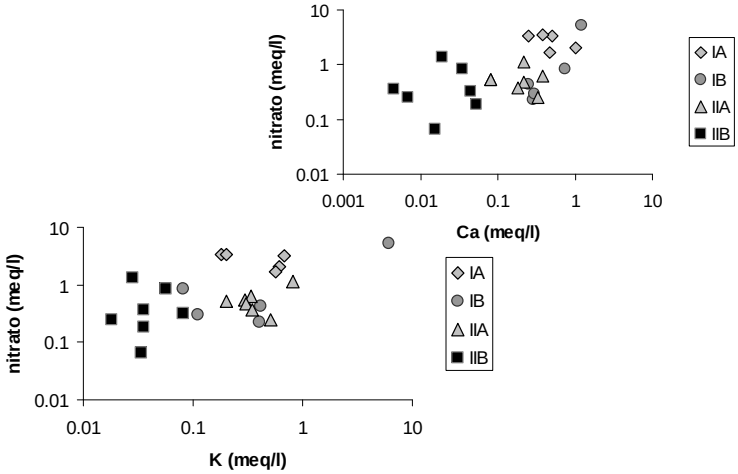


Figura 2. Relação entre nitrato, Ca e K.

SUMÁRIO E CONCLUSÃO

Águas subterrâneas rasas localizadas em uma região costeira e que têm baixos valores de pH foram investigadas. Para este estudo 25 amostras de água de cacimbas e poços de abastecimento foram analisadas e estatisticamente classificadas com base em suas características químicas em 2 grupos e 4 subgrupos. Os resultados indicaram três fatores relevantes para a qualidade da água: o intemperismo causado pelo baixo pH, influência marinha e a fertilização do solo. A região de descarga de água subterrânea e de plantação de cana de açúcar, no entorno do brejo Buena, aparentemente, sofre grande influência das atividades agrícolas na contaminação das águas com Ra e nitrato. A análise de dados indica 2 áreas distintas que devem ser melhor investigadas e que a denitrificação pode ser um processo importante para o baixo valor de pH observado nas águas da região.

REFERÊNCIAS

Departamento de Proteção Radiológica Ambiental (DEPRA). *Manual de Procedimentos Radioquímicos*.DEPRA/IRD, Rio de Janeiro, (3ª Revisão) (1996).

Lauria D.C. and Godoy J.M., "Abnormal high natural radium concentration in surface waters", *J.Environ.Rad*., **61**, pp.159-168 (2002).

Min J.H., Yun S.T., Kim K., Kim D.J., "Geologic controls on the chemical behaviour of nitrate in riverside alluvial aquifers", *Hydrol.Process*. **17**, pp.1197-1211 (2003).

Morais, R.M.O, *Estudo Faciológico da Formação Barreiras na região entre maricá e Barra de Itabapoana, estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 113p. (Dissertação de Mestrado, Depto. Geologia - IGEO/UFRJ) (2001).

Reis, A.P.; Castro, H.O.; Dalcolmo, M.T.; Ferrari, A.L.; Melo, E.F.; Neves, L.F.L; Vaz, M.A.A.; Silva, V.P e Nassar, W.M.. "Geologia das folhas Morro do Coco, Barra Sêca, Itabapoana, Travessão, São João da Barra, Campo, Muçurepe, Lagoa Feia e Farol de São Tomé - RJ", *Proceeding of Congr. Bras. Geol., 32*, Salvador, Bahia. Vol 1, pp.75-85 (1982).

Souza Júnior J. L. , Alves M. G., de Almeida R. M. R. , Lauria D. C. , Morais R. M. O., "Estudos preliminares sobre a qualidade das águas subterrâneas no município de São Francisco do Itabapoana - RJ", *Proceeding of XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, Florianópolis (2002).

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA-AMBIENTAL DA SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRÃO DAS PEDRAS, REGIÃO CENTRAL DA SERRA DO ESPINHAÇO, DIAMANTINA, MG.

NEVES, S.C.[1]; HORN, A.H.[2]; FRAGA, L.M.S[3].
1. UFVJM, 2. UFMG, 3. UFVJM
soraneves@yahoo.com.br; hahorn@ufmg.br; luciofraga@yahoo.com.br

ABSTRACT - Geochemistry environment characterization of the River of the Stones sub-basin, central region of the Espinhaço Mountain Ridge, Diamantina, MG.

The soils, stream sediments and surface water are considered as component of the natural geochemical system inside the hydrographic basin and, therefore, with the geochemistry characterization it is possible to effect an evaluation of the environment chemical quality of the sub-basin of River of the Stones. The draining net of this sub-basin has as bedrock sequences of Supergroup Espinhaço, rocks of Supergroup Paraúna River, beyond associating intrusive igneous rocks. The geomorphology context includes events of deposition and denudation of the uplands, however preserved in the top of the watersheds. This sub-basin was selected for studies due to its characteristics of urban occupation and for the fact of getting into a unit of conservation. The regional geochemical data had been used as comparative base for the results of the analyses in the sub-basin. The physical-chemical analyses of soils, stream sediment and water had been carried through in periods of dry and rainy seasons. The results had been dealt statistically and compared with values standards defined for the environmental legislation. It was established through analyses a natural standard relatively high for the iron and aluminum. In the sample of superficial waters and stream sediments it had been detected prompt contaminations of cadmium, plumb and mercury that can be related, in general, to mining activities or the urban expansion. In the soil it was found natural concentrations of arsenic, zinc, cupper and barium related with the rock's composition in the region.

Key words: water, soils, heavy metals.

RESUMO

Os solos, sedimentos de corrente e águas superficiais são considerados como componentes do sistema geoquímico natural dentro da bacia hidrográfica e, portanto, com a caracterização geoquímica é possível efetuar uma avaliação da qualidade química ambiental da sub-bacia do Ribeirão das Pedras. A rede de drenagem dessa sub-bacia tem como substrato rochoso seqüências do Supergrupo Espinhaço, rochas do Supergrupo Rio Paraúna, além de intrusões metaígneas associadas. O contexto geomorfológico inclui eventos de deposição e denudação das superfícies de aplainamento, ora preservados no topo dos divisores de águas. Esta sub-bacia foi selecionada para estudos devido às suas características de ocupação urbana e pelo fato de adentrar em uma unidade de conservação. Os dados geoquímicos regionais foram utilizados como base comparativa para os resultados das análises na sub-bacia. As análises físico-químicas de solos, sedimentos de corrente e água foram realizadas em períodos das estações seca e chuvosa. Os resultados foram tratados estatisticamente e comparados com valores padrões definidos pela legislação ambiental. Estabeleceu-se através das análises um padrão natural relativamente alto para o ferro e alumínio. Nas amostras de águas superficiais e sedimentos de corrente foram detectadas contaminações pontuais de cádmio, chumbo e mercúrio, que podem ser relacionadas, em geral, à atividade garimpeira ou à expansão urbana. Nos solos foram encontradas concentrações naturais de arsênio, zinco, cobre e bário relacionados à composição das rochas aflorantes na região.

Palavras-chave: água, solos, metais pesados.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A Serra do Espinhaço representa o berço das águas das bacias dos rios Jequitinhonha, São Francisco e Doce. A sub-bacia hidrográfica do Ribeirão das Pedras (Figura 1) pertence à bacia do Rio Jequitinhonha, que nasce no alto desta serra e segue para o Oceano Atlântico através da região nordeste do Estado de Minas Gerais e sul da Bahia.

Foram realizadas diversas análises geoquímicas em solos, águas e sedimentos de corrente, com o objetivo de avaliar a qualidade química ambiental da sub-bacia. Essa sub-bacia mostra uma importância particular por constituir a fonte de captação de água para o abastecimento da cidade de Diamantina (APA Pau de Fruta – COPASA, na parte superior desta sub-bacia). Após alimentar a represa de captação de água, o curso principal atravessa dois clubes campestres e incluindo que sua rede de drenagem no médio curso atravessa por toda a extensão do Parque Estadual do Biribiri, indo desaguar no Rio Pinheiro próximo à localidade homônima. No entanto, algumas das nascentes encontram-se nas imediações das sedes dos distritos de Sopa e Guinda, que despejam seus esgotos e outros dejetos em cursos d'água do sistema, além de recolher produtos das áreas degradadas pelo garimpo de diamantes.

A partir do cruzamento do mapa geológico com mapas pedológicos e hidrográficos da bacia, juntamente com análises químicas dos solos e águas em períodos diferenciados (seca e chuva), foi possível determinar a composição natural das águas superficiais e solos da região e avaliar a qualidade química ambiental dessa sub-bacia. Essa avaliação possibilitou o estabelecimento de valores padrões de qualidade das águas e de contaminação dos solos para as microbacias do Alto Jequitinhonha.

2. METODOLOGIA

Inicialmente foram realizados trabalhos de campo com levantamentos geológicos, pedológicos, incluindo a coleta de amostras de água bruta, de diferentes tipos e níveis de solos e sedimentos de corrente. O plano de amostragem considerou os critérios de áreas de nascentes, influência geológica e proximidade de interferência antrópica: garimpos, área urbana, áreas agropastoris, balneários. As amostras foram enviadas ao laboratório Likefield Geosol S/A para determinação de metais pesados. Os demais parâmetros foram avaliados *in locu* ou no laboratório regional da COPASA, em Diamantina. Nas análises de água, foram considerados os diversos parâmetros físico-químicos: pH, temperatura, turbidez, cor, condutividade elétrica, fósforo, nitrogênio e a concentração de metais pesados totais e dissolvidos (Cu, Zn, Pb, Mn, Fe, Al, Cr, Hg, Cd).

Para avaliação da qualidade da água, os resultados foram comparados com os valores padrões da DN 010/86 -COPAM/MG, Resoluções 020/86 e 357/05–CONAMA e Portaria N°1469 do Ministério da Saúde. As análises dos solos foram submetidas à espectroscopia de emissão atômica (ICP-plasma), para determinação de 33 elementos químicos. Para avaliação dos solos foram feitos perfis de classificação pedológica e levantamento de atributos diagnósticos: análise granulométrica, matéria orgânica, soma de bases, capacidade de troca catiônica/CTC, saturação em alumínio e por bases; as análises foram realizadas no laboratório de solos da FAC/UFVJM. As médias obtidas foram comparadas e para avaliação da sazonalidade aplicou-se método estatístico não-paramétrico de Wilcoxon. Os resultados obtidos foram integrados em Sistema de Informações Geográficas (SIG).

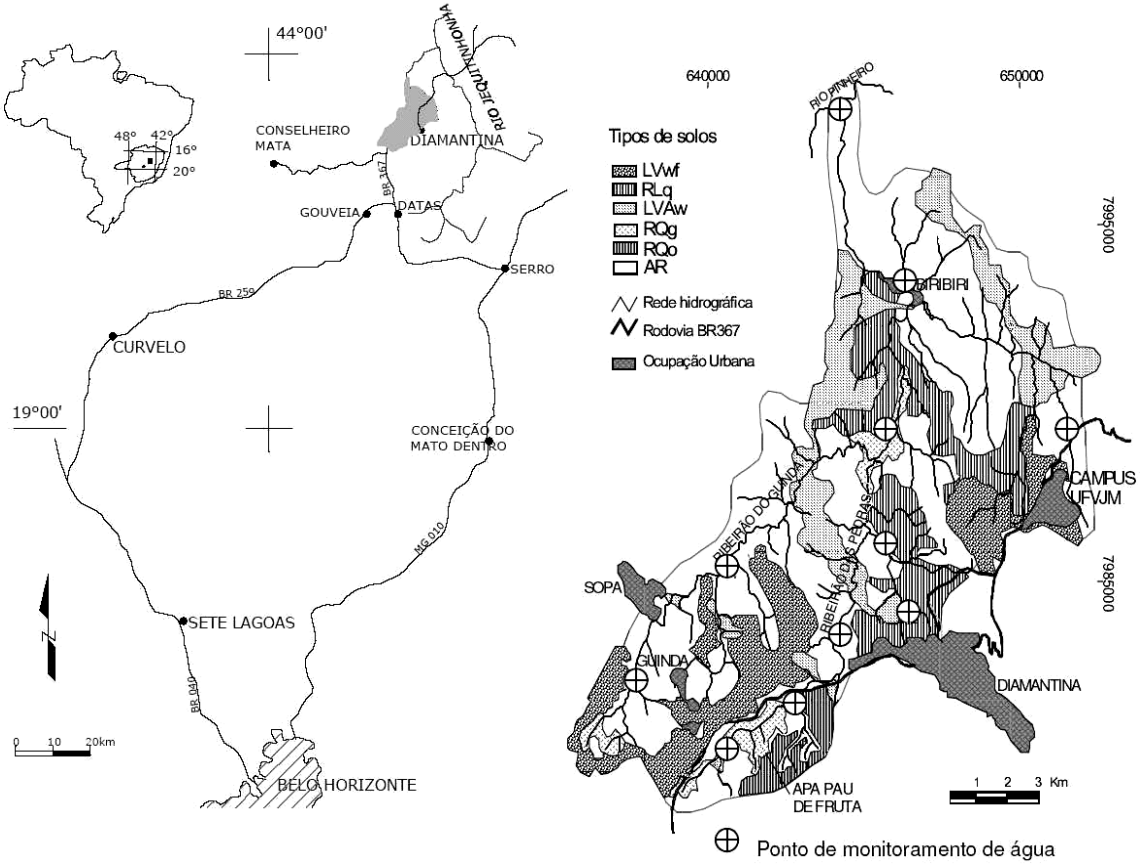


Figura 1: Mapas de localização e detalhe da bacia hidrográfica do Ribeirão das Pedras com a distribuição dos solos e pontos de amostragem de água (modificado de Neves, 2005).

3. FISIOGRAFIA

O substrato da bacia do Ribeirão das Pedras é constituído, principalmente, por seqüências metassedimentares do Supergrupo Espinhaço (SgE) e subordinadamente por rochas do Supergrupo Rio Paraúna (SgRP) e diques de rochas metabásicas. As litologias podem ser agrupadas em quartzitos puros, impuros e/ou ferruginosos, filitos e filitos hematíticos das formações pertencentes ao grupo Guinda (São João da Chapada, Sopa-Brumadinho e Galho do Miguel - SgE); quartzitos ferruginosos e quarzto-sericita xistos das formações Bandeirinha e Barão do Guaicuí (Grupo Costa Sena - SgRP) e rochas ígneas alteradas de composição básica alojadas em diques orientados a SW-NE. A sobreposição do sistema hidrográfico deu-se preferencialmente, ao longo das

descontinuidades geológicas, definindo, um padrão estrutural de drenagem de configuração sub-retangular a sub-linear. A bacia está inserida em três compartimentos geomorfológicos: o bloco sul/sudoeste (região de Guinda/Sopa e APA-Pau de Fruta); o segundo compartimento corresponde à região central da bacia (bloco rebaixado), cuja estruturação principal é uma falha de empurrão de direção N-S, com falhas transcorrentes (~EW) associadas; o bloco norte é limitado por falha normal de direção NW-SE, que produz o soerguimento de rochas da base do grupo Guinda, na área do Parque do Biribiri. De maneira geral, durante as fases de dissecação do relevo, desde o período cretáceo até tempos recentes, o comportamento dos elementos hidrográficos nortearam o processo de configuração da atual paisagem da bacia.

4. HIDROQUÍMICA

A partir da análise do balanço hídrico para a região de Diamantina (dados da Estação 8° Distrito INMET-Diamantina), estabeleceu-se a variação da sazonalidade entre um período seco (abril a outubro) e outro chuvoso (novembro a março). Os pontos de coleta mais importantes foram selecionados para monitoramento periódico dos parâmetros de qualidade das águas, conforme indicado na figura 1. De maneira geral, observou-se que as corredeiras e quedas d'água do ribeirão proporcionam boas condições de oxigenação e depuração dos efluentes nele despejados. Há um predomínio da coloração escura (~100UH) devido, principalmente, à concentração de matéria orgânica dissolvida (oriunda de pequenos brejos nas cabeceiras ou planície aluvial das drenagens) e ao alto teor em ferro nas águas. A temperatura da água mostrou uma variação sazonal média de 3°C. O pH médio para a bacia é ácido, chegando até 4 em períodos chuvosos. A condutividade elétrica atinge valores mais altos em pontos de despejo de esgoto doméstico, proporcional ao aumento na concentração de nitrogênio amoniacal. O nitrogênio orgânico, em geral, aumenta em áreas onde as nascentes estão localizadas em solos hidromórficos e/ou com turfeiras. A concentração de fósforo nas águas da região é relativamente alta, sendo a média acima do limite estipulado pela legislação vigente. Os valores de turbidez estão diretamente relacionados às atividades de exploração mineral (garimpos de diamantes, extração de areia) nos cursos e subordinadamente às enxurradas no período chuvoso.

As análises de metais mostraram um padrão natural elevado para os elementos ferro e alumínio. O ferro total nas águas fluviais mostra concentrações bem acima dos limites estipulados pela DN 010/86 para classes I, II e III. No geral, desconsiderando-se os valores extremos, o valor modal é de 1,22mg/L. O alumínio apresentou média geral de concentração alta para o período chuvoso. Valores extremos são observados pontualmente, como por exemplo, no Ribeirão do Guinda com 15,70mg/L. Em conseqüência, principalmente, da atividade garimpeira no leito e nas margens desse curso. Constatou-se que as concentrações de ferro e alumínio no período chuvoso são muito superiores às concentrações no período seco, mostrando uma relação direta com turbidez provocada por erosão durante enxurradas. Na região de Guinda, foram detectadas concentrações anômalas de cádmio, chumbo, mercúrio. A principal fonte de cádmio e chumbo no caso são os resíduos devido à deterioração de equipamentos de mineração, baterias e combustíveis. O mercúrio encontrado é devido à utilização deste elemento no processo de concentração do ouro (produto secundário). Além destes outros metais provindos das atividades garimpeiras também foram encontrados: zinco, cobre e cromo (ver tabela 2). Algumas contaminações por agentes bacteriológicos foram identificadas no córrego Tijuco e na cachoeira da Toca (balneário), relacionada ao lançamento de esgoto doméstico. Observa-se um aumento de coliformes na estação chuvosa, quando deveria ser o inverso. Isso ocorre devido ao fato dos esgotos nos distritos não serem canalizados diretamente às drenagens e sim despejados nas imediações das moradias, permitindo o aumento da concentração na estação chuvosa pelo carreamento dos dejetos pela água de escoamento superficial (Neves, 2005).

5. GEOQUÍMICA DOS SOLOS

Na bacia ocorrem cinco tipos de solos (Fig. 1), além dos afloramentos rochosos (AR). Os latossolos são mais ricos, quantitativa e qualitativamente, em elementos químicos. O Latossolo Amarelo Vermelho típico –LAVw, solo residual nos diques de rochas metabásicas, apresenta teores variados de cromo (147ppm), cobre (175, 159 e 147ppm), chumbo (57ppm), zinco (140 e 104ppm), vanádio (347 e 403ppm), bário (226ppm). Somente nesse tipo de solo foi detectada a presença de elementos como lantânio, cobalto e berílio. O teor em ferro varia entre 10 e 15% e o alumínio, entre 0,12% e 2,6%. Os valores médios obtidos para o magnésio, potássio e fósforo foram, respectivamente, 0,01%, 0,02% e 0,04%. O Latossolo Ácrico típico (LVw) e o Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf) apresentam um decréscimo nos teores de Cu (12 e 27ppm), Cr (67 e 94ppm), Zn (2,7ppm), V (0,08 e 0,13ppm), Ba (1,9 e 2,6ppm), devido à filiação com rochas ferruginosas do grupo Guinda (filito hematítico e quartzitos da formação Sopa Brumadinho e São João da Chapada). O Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf), tendo como substrato rochoso o filito hematítico, apresentou teor em ferro >15%, além de valores de chumbo (68ppm), cádmio (4,8 e 20ppm) e arsênio (6ppm). Ao que parece alguns teores são de ocorrência natural, enquanto outros são associados às contaminações antrópicas. Os neossolos são naturalmente empobrecidos, entretanto se destacaram por apresentarem teores naturais de arsênio (5 e 8ppm) e lítio (5,2ppm) ambos ocorrentes com implicações geológicas e climáticas, um relacionado à ocorrência aurífera e o outro a vigência de clima semi-árido a

árido em períodos geológicos passados. Nos Organossolos (Oys), associados aos Neossolos Hidromórficos (RQg), foram detectadas complexações de metais como: bário (111ppm), chumbo (12ppm), ítrio (8,8ppm), estrôncio (3ppm) e zinco (2,8ppm). Os sedimentos de corrente que mostraram alterações no conteúdo de metais, em geral, foram relacionados com interferência antrópica no sistema. Casos como sedimentos no leito da barragem da Perpétua (COPASA, distrito de Sopa) que apresentaram teores de chumbo (39ppm), arsênio (9ppm), cádmio (2,2ppm) são claramente devidos à influência da atividade garimpeira a montante. A contaminação seria principalmente por erosão dos solos, proporcionando uma abertura maior do sistema geoquímico natural como para o arsênio e parte do chumbo. Alguma contribuição externa não pode ser descartada, uma vez que, mesmo seguindo a normas ambientais (utilização de bacias de decantação, caixa de contenção de óleos) podem ocorrer vazamentos de combustíveis e resíduos sólidos em disposição inadequada, o que contribui, no caso, com parte do chumbo e a maioria do cádmio detectado (Neves, 2005).

Tabela 2 – Valores médios e máximos obtidos para os parâmetros físico-químicos e metais, em águas superficiais da sub-bacia do Ribeirão das Pedras.

PARÂMETROS	VALOR MÉDIO		VALORES MÁXIMOS
	Período chuvoso	Período seco	
Temperatura	22,6°C	19,4°C	
Cor	109,2UH		140UH
Turbidez	7,7NTU		80NTU
pH	5,2		
DBO	<2mg/L O_2		
OD	6,9mg/L O_2		
Condutividade Elétrica	16,18µs/cm	7,90µs/cm	
Nitrogênio Amoniacal	0,15mg/L N		2,66mg/L N
Nitrogênio Orgânico	0,03mg/L N		
Fósforo	0,06 mg/L P		0,23mg/L P
Metais Pesados	Fe - 1,23 mg/L	0,44mg/L	Fe – 15,70 mg/L; Zn -0,01mg/L;
	Al - 1,52mg/L	0,16mg/L	Al - 19,60mg/L; Pb-0,08mg/L;
	Coliformes Totais	Coliformes Fecais	Hg-0,0003mg/L; Cd-0,009mg/L;
Bacteriológico	510-40.000UFC/100ml	110-23.000UFC/100ml	Cu-0,01mg/L; Cr-0,05mg/L

6. CONCLUSÕES

A partir da análise geoquímica integrada dos componentes do sistema hidrográfico (solo, água e sedimento de corrente), constatou-se a influência direta do substrato geológico servindo como fonte de elementos químicos primários para o sistema. O processo de dissecação da paisagem e a atividade antrópica nas margens e cabeceiras influenciam na distribuição e concentração de alguns elementos químicos no solo e na água. O conteúdo geoquímico dos solos apresentou localmente ocorrências naturais anômalas de elementos como: As, Zn, Pb Cu, Cr, Cd, relacionados à mineralogia das rochas e processos pedogenéticos. Os sedimentos de corrente refletem o substrato e agregam elementos introduzidos no sistema por ação antrópica. Foram detectadas contaminações pontuais de Cd, Pb, Hg, relacionados à atuação constante de garimpos. Constatou-se também que o clima influencia na disponibilidade dos elementos, i. e., em períodos chuvosos devido às altas taxas de lixiviação, e com o aumento da turbidez das águas tem-se um aumento proporcional com relação aos teores de metais pesados, especialmente de ferro e alumínio. Metais como cádmio e chumbo também são disponibilizados nesse período devido à redução do pH nas águas e podem alcançar concentrações acima dos limites estabelecidos. Estas superfícies quando recobertas por canga laterítica também atuam como área fonte de metais pesados para a sub-bacia, servindo de aporte sedimentar rico em ferro e metais associados. A falta de recuperação das áreas degradadas pelo garimpo, a urbanização desordenada, a falta de saneamento básico para os distritos de Sopa e Guinda e a demora na implantação efetiva do Parque do Biribiri são os principais fatores agravantes da qualidade ambiental na sub-bacia do Ribeirão das Pedras.

REFERÊNCIA BIBLOIGRÁFICA

Almeida-Abreu, P.A. 1993. A evolução geodinâmica da Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais, Brasil. Tese de doutoramento. *Albert-Ludwigs-Universität*, Freiburg, Alemanha. 150p.

Comissão de Política Ambiental–COPAM. Deliberação Normativa 010/86 de dezembro de 1986. Belo Horizonte, Minas Gerais, 10 de janeiro de 1987.

Conselho Nacional do Meio Ambiente–CONAMA. Resol. 020/86, dezembro de 1986, CONAMA.Brasília, D.F.

Conselho Nacional do Meio Ambiente–CONAMA. Resol. 357/05, dezembro de 2005, CONAMA. Brasília, D.F.

Neves, S. C. 2005. Caracterização geoquímica ambiental das águas, solos e sedimentos de corrente da Bacia do Ribeirão das Pedras, Diamantina. MG. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 174p.

Agradecimentos: Capes (bolsa de doutorado - 2002 a 2005), IGC/UFMG, FCA/UFVJM, COPASA e IEF/MG (colaboradores do projeto).

ISOTOPE AND GEOCHEMICAL TRACING OF GROUNDWATER SALINIZATION PROCESS IN A SEMI-ARID REGION OF BRAZILIAN NORTHEAST (LAGOA REAL, BAHIA STATE)

LAMEGO SIMÕES FILHO, F.F.[1]; ARAVENA, R.O.[2]; FERREIRA DA SILVA, L.[1]; RODGER SANTOS, R.[1]
1 – INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA, RJ (IRD/CNEN/MCT)
2 –UNIVERSITY OF WATERLOO, CANADA

Abstract. The semi-arid region of the Northeast of Brazil is characterized by a lack of superficial waters due to the low pluviometric precipitation and high evaporation rates. Owing to these adverse climatic conditions, intense pressure is being put on the use of groundwater resources. The prevailance of crystalline rocks is connected to a fracture aquifer type of low productivity, where wells show, generally, yield rates lower than 3 $m^3.h^{-1}$. This work was developed in a semi-arid area of Bahia State, where it was set the uranium province named Lagoa Real. There were performed isotopic and geochemical analysis of groundwater sampled from twenty-five wells placed in crystaline rocks areas (granite or gneiss) covered by short layers of residual soil or alluvial sediments. The samples were analysed for stable isotopic ratios ($\delta\ ^2H$, $\delta\ ^{18}O$, $\delta\ ^{13}C$), radiocarbon (PMC), uranium activity ratio ($^{234}U/^{238}U$) besides major ions and trace metals. The values of $\delta\ ^2H$ and $\delta\ ^{18}O$ defined a local evaporation line (LEL) with slope equal to 4,6 against the value of 7,4 for the Local Meteoric Water Line. The radiocarbon ages, corrected by carbonate dissolution (through $\delta\ ^{13}C$), showed very young waters for most of the wells that were recharged recently, perhaps during the last few years to several months. The supposed old ages for the fractured aquifer are not accomplished by radiocarbon dating, showing it is unconfined with no discharge of old groundwater through deep faults and short residence time.

Key-Words: Groundwater Quality, Salinization, Isotopes

INTRODUCTION

The groundwater quality depends on many factors including the water-rock interaction and residence time in the aquifer as well. Thus, its quality can be changed not only as an effect of human action, but also due to the geochemical evolution caused by weathering along the flow path, whose effects are constrained by the aquifer residence time. On its turn, residence time, which depends on the recharge rate and the aquifer confinement degree (Bajjali 2006) is usually associated with groundwater salinization that would be caused by old waters coming from regional flow through the discharge of deep faults. It means that ancient waters would be more saline than new one. However, groundwater evaporation or transpiration during infiltration in recharge zones could also cause salinization that has no relationship with residence time. In aquifers where vegetation cover is scarce like Caatinga and the discharge is mainly controlled by evaporation process, soil salinization and low recharge rates often produce hyper saline waters. Despite of its source, the salinization is a recurring process due to the nature of climate and local hydrogeology, which in most cases makes groundwater not proper for human consume. Hydrogeochemical characterization with use of environmental isotopes provides powerful information to understand and model the groundwater flow and its geochemical evolution.

METHODS

There were performed isotopic and geochemical analysis of groundwater sampled from twenty-five wells placed in crystalline rocks areas (granite or gneiss) covered by short layers of residual soil or alluvial sediments. The samples were analysed in a mass spectrometer for $\delta\ ^2H$, $\delta\ ^{18}O$ (‰ VSMOW) and $\delta\ ^{13}C$ (‰ VPDB) and also measured for radiocarbon (^{14}C) activity ratio to calculate the percentage of modern carbon (PMC) by AMS. Cations and trace metals were measured by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS). Aliquots were analysed after acidulation and filtration. Anions were determined by gas chromatography of ions in non-acidified aliquots.

RESULTS AND DISCUSSION

Groundwater salinization and geochemical evolution

The study area was divided in cross-sections following the flow net determined by available hydrogeological data. The hydrogeochemical characterization shows the predominance of HCO_3^- and Na^+ íons, which are usual for fractured aquifers

in geological settings formed by metamorphic rocks with granite or gneissic composition (Freeze & Cherry 1979, Generaux 2004). The geochemical evolution of these waters is clearly marked with Ca^{+} being early replaced by Na^{+} along the underground flow path (Fig. 1), what is due to remobilization of sodium from albite, which is the dominant plagioclase. Cl^{-} and SO_4^{-} are also replaced, but in a minor extend, by HCO_3^{-} . They came mostly from atmospheric sources in minor concentrations and are concentrated – mainly the first one – by evaporative enrichment. Thus, the piper diagram showed in figure 2 shows that groundwater evolution leading to salinization is mainly related to sources of sodium and chloride concentrated in the vadose zone. In this context, the groundwater coming from wells with more shallow fractures should have higher salinity than others coming from deeper ones. The figure 2 shows a good agreement for the relationship between fracture depth from which groundwater is coming and its conductivity, corroborating with our findings.

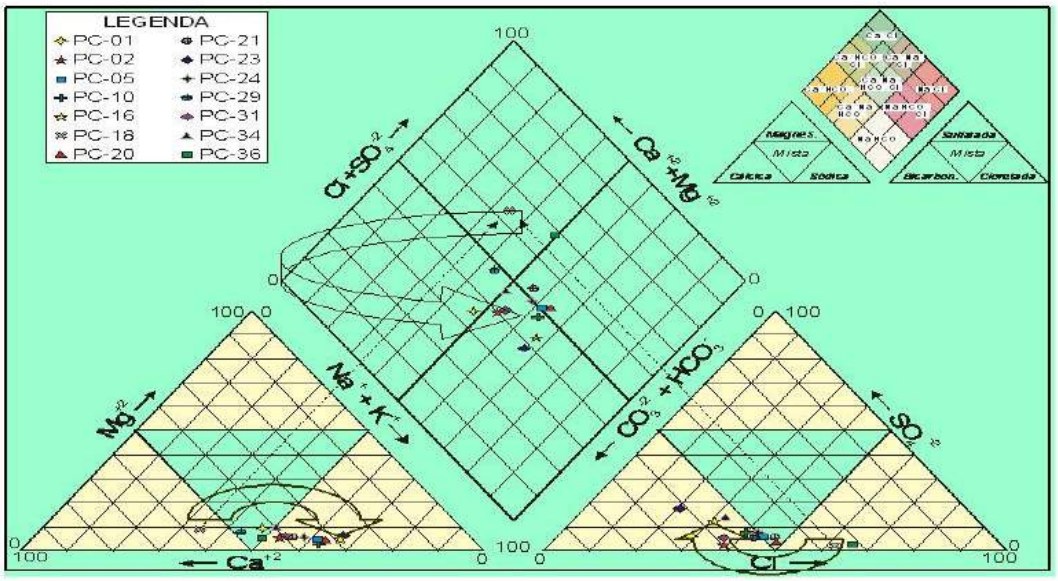


FIG. 1. Piper diagram shows the changes of hydrogeochemical composition along the flow path.

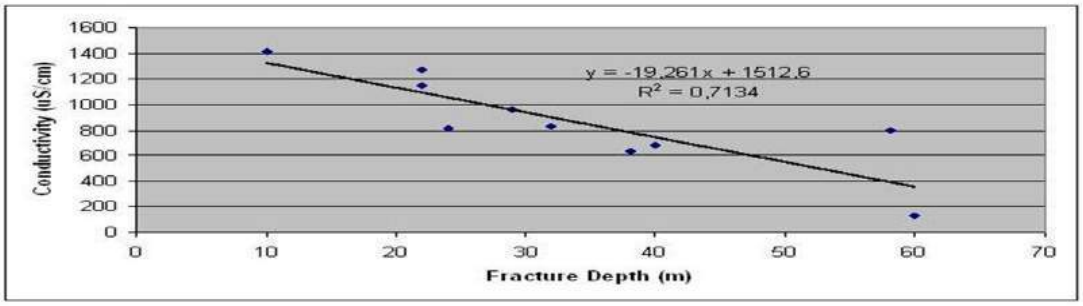


FIG. 2. Relationship between fracture depth and salinity (conductivity) of groundwater samples

Evaporative Enrichment of Groundwater

The $\delta\ ^{18}O$, $\delta\ ^{2}H$ relationship allow to understand how the meteoric signal is transferred to groundwater during recharge and also how evaporation can change this original fingerprint. Groundwater can be lost by evaporation or transpiration from runoff to direct infiltration into the unsaturated zone and from water table. Both evaporation and transpiration are possible causes for groundwater salinization, but while the first also causes a shift in isotope composition of water the second do not show this effect (Fetter 2000). During summer storms, convective rains suffer strong evaporation along the flow over the hot landscape. The slope of these evaporative enrichments for semi-arid regions is usually between 3 and 5, defining a local evaporation line (Gonfiantini 1983) that distinguishes from the Local Meteoric Water Line (LMWL). In this work, due to the lack of on-site data, we use isotope precipitation data (IAEA/WMO 2004) from Salvador (Fig. 3), located 800 km far away from the study area, which is very close to the global one. However, it is expected that precipitation in Caetité has a lower slope than Salvador (s = 7,4) and a greater deuterium excess due to evaporation. The groundwater data showed clearly the evaporative enrichment with slope equal to 4,6 defining a local evaporation line (Fig. 3). The average evaporative loss was calculated to be 22 %.

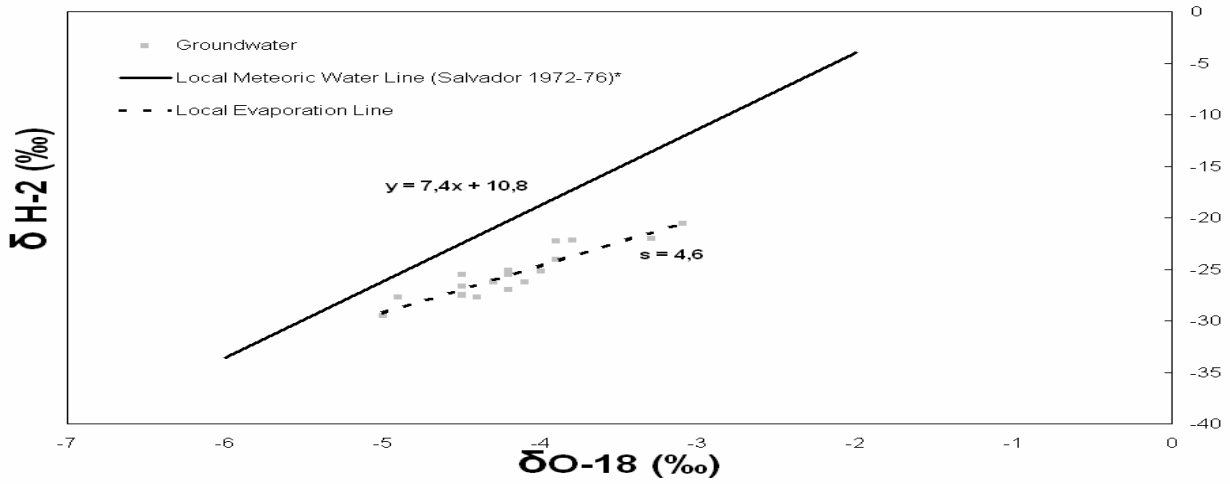


FIG. 3. $\delta\ ^{18}O$, $\delta\ ^{2}H$ relationship for precipitations and groundwater of Bahia State. The local evaporation line shows the slope of groundwater suffering evaporative enrichment (*IAEA/WMO, 2004).

Groundwater dating and Aquifer Recharge

Two sources of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) dominate in recharge environments: the ^{14}C-active component from soil CO_2, used to water dating and a ^{14}C-free carbonate which dilutes the first source. This dilution is characteristic of non-carbonate aquifers as well like crystalline one, where fracture calcite is often available. So, it's necessary to apply corrections for carbonate dissolution. There are several methods described in the literature (Clark & Fritz 1997). In this work, we used $\delta\ ^{13}C$ model that allows for incorporation of ^{14}C-active during carbonate dissolution under open system conditions, and following ^{14}C dilution under closed conditions (Pearson & Hanshaw 1971). The figure 4 shows radiocarbon age distribution in terms of corrected percentage of modern carbon (PMC), $\delta\ ^{13}C$ (‰) from wells placed upper ward and downward the mine. Most of groundwater are recent and reflect the relatively fast infiltration through soils and alluvium that recharge fractures in shallow semi-confined system. The distribution of PMC and $\delta\ ^{13}C$ values along the catchments (Fig. 4) shows certain homogeneity of ages and a slight enrichment in ^{13}C downward the mine. This is probably due to waters aging from few years to several months, which show the presence of thermo-nuclear radiocarbon (over 100 PMC), with little increase in carbonate dissolution along the flow path. The wells located at the end of flow path are the ones with highest content of modern carbon, probably due to their location in an alluvium recharge zone (Matter 2005). Besides, there are only two wells with modern carbon lower than 100%, which are located in sites with more developed soils, increasing the length of infiltration into vadose zone, rendering then ages slightly older (several decades to few hundred years). The supposed old ages for the fractured aquifer are not accomplished by radiocarbon dating, showing it is unconfined with no discharge of old groundwater through deep faults and short residence time. Thus, the groundwater offer for multiple uses (in terms of quantity) seems to be assured if the future demand does not increase too much.

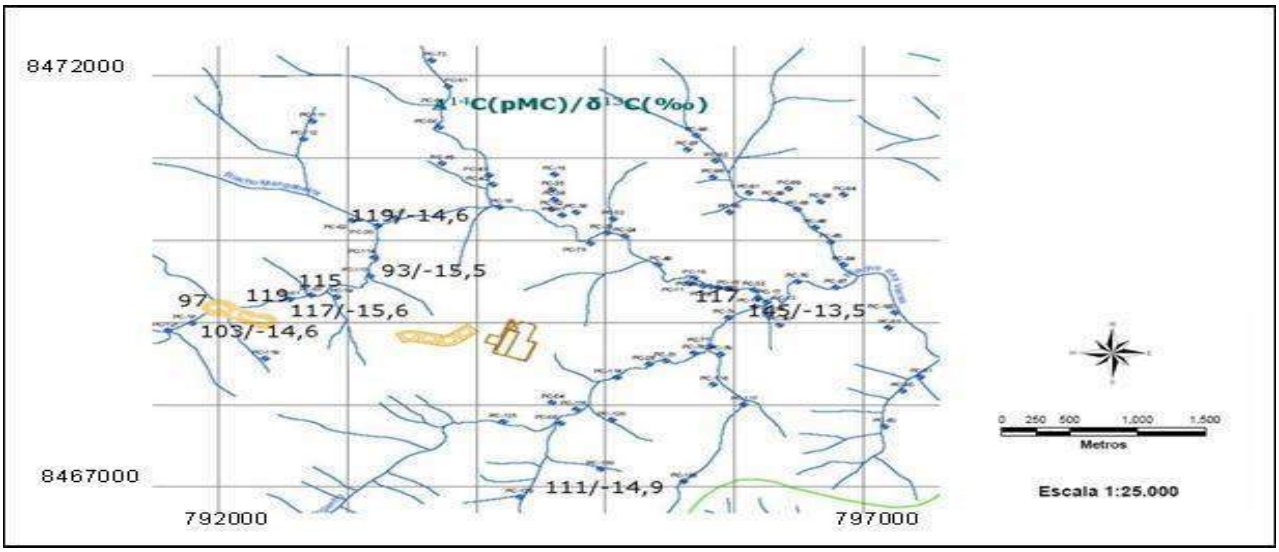


FIG. 4. Map of Modern Carbon Percentage (PMC) and δ ^{13}C (‰ VPDB) distribution along the hydrological flow path.

CONCLUSIONS

From discussed above, we must conclude that salinization is mostly taking place from evaporation during the infiltration in the vadose zone, chiefly controlled by the soil permeability. The salinization takes place during percolation time, probably caused by the concentration of salts in the remaining soil solution that, after some rainfall events, reaches the satured zone. In terms of quantity, the groundwater supply in actual levels do not offer any risk of resource mining, because the recharge rate is faster than previous expected for this semi-arid fractured aquifer. It should be discovered new wells with more relevant discharge, for keeping the actual offer, as the older ones with low discharge would eventually be extinguished due to limited fracture interconnection.

REFERENCES

Bajjali W. 2006. Recharge mechanism and hydrochemistry evaluation of groundwater in the Nuaimeh area, Jordan, using environmental isotope techniques. *Hydrogeology Journal*, **14**:180-191.

Clark I. & Fritz P. 1997. *Environmental Isotope in Hydrogeology*, Lewis Publisher, New York. 352pp.

Fetter C.W. 2000. *Applied Hydrogeology*. 4 ed., Prentice-Hall, New Jersey. 691pp.

Freeze R.A. & Cherry J.A. 1979. *Groundwater*. 1 ed, Prentice Hall, New Jersey. 604pp.

Generaux D. 2004. Comparison of naturally-occurring chloride and oxygen-18 as tracers of interbasin groundwater transfer in lowland rainforest, Costa Rica. *Journal of Hydrology*, **295**:17-27.

Gonfiantini R. 1983. Stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. *In*: IAEA, Adv. Group Meet. Vienna, Proceedings. p. 1-77.

International Atomic Energy Agency / World Meteorological Organization. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: http://isohis.iaea.org (2004).

Matter J.M.2005. Recharge areas and geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer system in the Sultanate of Oman. *Hydrogeology Journal*, **14**:203-224.

Pearson F.J.& Hanshaw B.B. 1971. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating, *In*: IAEA, Symp. Isotope Hydrol. Vienna, p.271-286.

ABORDAGEM QUÍMICA E ANATÔMICA DE *RHIPSALIS LINDBERGIANA* K. SCHUM. (CACTACEAE)

Denise R. Araripe[1]; Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira[1]; Ana Maria Donato[2]; Marcos Manuel Ferreira[1]; Liseméri Rodrigues Costa [2]

(1) Departamento de Química Analítica da Universidade Federal Fluminense (UFF)
drararipe@vm.uff.br
(2) Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Biologia Vegetal.

ABSTRACT

Plantas epífitas têm sido sugeridas como possíveis bioindicadoras de contaminação atmosférica. O presente trabalho procura verificar se a espécie *Rhipsalis lindbergiana* K. Schum., sob os pontos de vista químico e botânico, pode ser utilizada como bioindicadora. O material botânico estudado foi coletado no *Campus* do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, proveniente de duas árvores distintas no que diz respeito à luminosidade e proximidade do antigo estacionamento. O estudo anatômico foi feito em secções transversais do caule e em fragmentos da epiderme, segundo as técnicas usuais empregadas em Anatomia Vegetal, apresentando diferenças anatômicas das plantas existentes nos dois sítios. Os teores de elementos traço obtidos por análise química por ICP-OES também mostraram diferenças entre esse material. A análise química de subamostras do Campus em épocas de frutificação apresentou acúmulo de Pb nos frutos, e aumento de manganês nos caules. As amostras de ambientes menos perturbados apresentam uma composição química mais homogênea em relação aos metais analisados e amostras de ambientes de agropecuária de Campos apresentaram diferenças no teor de Fe e Al.
Key-words: Rhipsalis; trace elements; bioindicators.

1. INTRODUÇÃO

As plantas têm sido utilizadas para acompanhar a contaminação de diversos tipos de ambientes (dos Santos, 1981; Motta,1980; Lima, 1987; Fischerová et al., 2006; Bosco et al.,2005). Algumas plantas, em especial epífitas, apresentam peculiaridades que permitem a sua utilização como bioindicadoras de contaminação atmosférica, pois não sugam a seiva da árvore, e vivem do húmus que se forma na casca dos galhos e troncos velhos, bem como da poeira do ar. Hospedam-se em cima de árvores e mantêm em suas raízes bactérias e fungos especiais que, em simbiose com elas, fixam nitrogênio do ar e de outros elementos de que necessitam, como por exemplo, o fósforo, cálcio, potássio, etc. Os demais microelementos são retirados de fontes atmosféricas (Lutzenberger, 2006). Por causa desta peculiaridade, espécies da *Tillandsia* têm sido sugeridas como bioindicadores de poluição atmosférica (Carmona et al., 2004; Cortes,2004; Figueiredo et al., 2004). A grande vantagem dos bioindicadores é que estes podem substituir equipamentos caros necessários para coleta do ar atmosférico.

A *Rhipsalis lindbergiana* K. Schum., é uma cactácea epífita, típica da mata atlântica da região sudeste do Brasil (Calvente et al., 2005). Possui caule verde, excepcionalmente cilíndrico (Joly, 1987,p.280; Flora Brasilienses, p.53). a dificuldade maior está em distingui-la de outros gêneros, como a *R. cassutha ou baccifera*.

O presente trabalho apresenta alguns resultados preliminares da caracterização química e botânica da planta epífita *Rhipsalis lindbergiana* típica da mata atlântica da região sudeste do Brasil.

2. METODOLOGIA

2.1 – COLETA DE AMOSTRAS

O material botânico estudado foi coletado no *Campus* do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (situada no Centro de Niterói), proveniente de duas árvores distintas. Chamamos de planta 1 à *Rhipsalis* localizada em um sombreiro, situado em frente ao antigo Instituto de Física, e de planta 2 a amostra coletada numa mangueira localizada em frente ao Instituto de Anatomia. Este último sítio fica mais próximo do Instituto de Química que o sítio 1. Historicamente essas plantas estão submetidas a diferentes pressões antrópicas, sendo que a planta 2 recebe, ainda, uma maior intensidade luminosa. O sítio de coleta 1 possui um estacionamento recente (sua construção aconteceu em torno de 3 anos atrás), só realmente utilizado a partir de então. Ali havia um antigo reator nuclear, denominado de ciclotron, atualmente desativado. Ao seu lado, em um antigo prédio, cuja fachada antiga não pode ser modificada, construíram-se alguns laboratórios também recentemente (há cerca de 5 anos).

Além das plantas 1 e 2 foram coletadas outras plantas (RP1a,RP2b, etc) pelas árvores, obedecendo à numeração dada aos dois sítios. Foram coletadas amostras também da região de Pendotiba (RP3), Niterói, que está 90 m acima do nível do mar; é uma região bem arborizada ainda com áreas florestais conservadas, com um clima mais ameno no verão e mais frio no inverno. Seu crescimento urbano tem sido crescente, mas o condomínio do ponto de coleta 3 é antigo e resguardado da estrada principal. O ponto de coleta 4 é a região agropecuária de PERNANBUCA, Campos, RJ (RP4).

As amostras planta 1 e planta 2 sofreram abertura ácida por via úmida, para estudos preliminares. Foram secas a 60°C e pulverizadas em liquidificador previamente descontaminado com solução de citrato e EDTA, seguido de lavagem com

ácido acético diluído e água de milli-Q. Dissolveram-se 0,4g de amostra em água-régia em meio de peróxido de hidrogênio, levada à secura diversas vezes, e retomada, finalmente, com 1 mL de HNO3 64% Merck, P.A. Após avolumada a 10,0 mL, foi filtrada com membranas de 0,45 micras, previamente descontaminados. O teor dos metais extraídos foi determinado por emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no aparelho ULTIMA 2 da Jobin-Yvon, utilizando o nebulizador ultrassônico CETAC–U500AT^{+}, capaz de aumentar a sensibilidade do método a níveis de micrograma/L (partes por bilhão). As demais amostras de plantas foram liofilizadas, e posteriormente pulverizadas como anteriormente descrito. Dissolveram-se 0,2g de amostra em meio de HNO_3 :HCl:: 4:1, ambos Merck, P.A., no forno de microondas da ANTON PAAR, MULTIWAVE, segundo o método PAAROO5H (dado pelo manual do próprio microondas, para abertura de sedimentos). O método abriu totalmente as plantas. Depois de avolumadas a 20,0 mL, os teores dos elementos foram determinados de acordo com o descrito acima. Determinou-se desta vez, além dos elementos traço, os elementos maiores Fe, Al e Mn. Paralelamente foram realizados brancos, tanto da lavagem e descontaminação do liquidificador, quanto da abertura ácida da amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo anatômico foi feito em secções transversais do caule e em fragmentos da epiderme, segundo as técnicas usuais empregadas em Anatomia Vegetal. O caule apresentou o sistema de revestimento ondulado, com cutícula bem desenvolvida. A epiderme apresentou elevações que delimitam sulcos longitudinais situados ao longo do caule, onde se localizavam os estômatos. O córtex apresentou de 12 a 16 estratos de células parenquimáticas com drusas de oxalato de cálcio nos estratos periféricos da planta 2. Ainda algumas células dessa região apresentaram as paredes com sinais de lignificação e numerosas pontuações. O sistema vascular apresentou-se formado por alguns feixes colaterais dispersos pelo córtex e por vários outros feixes que constituiam um anel delimitante do córtex e da medula. Presença de faixa cambial. Comparando-se, anatomicamente, as duas plantas, constatou-se que uma apresenta um maior número de células lignificadas no córtex, com maior compactação de suas células, além das projeções epidérmicas apresentarem dois estratos celulares.

Os resultados dos teores dos elementos traço destas amostras estão na tabela 1, confirmando uma diferença na composição química das mesmas. A planta 1 parece haver acumulado mais metais que a planta 2, embora esteja num local mais resguardado do estacionamento. A princípio este fato pareceu um contra-senso, pois que o estacionamento existente neste ponto de coleta foi construído recentemente, e portanto, a descarga e poeira vinda dos carros seria menor, porém os resultados podem estar refletindo a antiga atividade do ciclotron; eventual contaminação pelo cimento da época da obra do estacionamento também seria uma razão, embora o sítio 1 não se situe tão longe, e as mudanças anatômicas deveriam ter ocorrido de forma razoavelmente rápida, o que não é garantido. Por outro lado, em última hipótese, as diferenças químicas e anatômicas poderiam estar indicando uma sub-espécie.

Os resultados dos teores dos elementos maiores e traços estão na tabela 2. As incertezas apresentadas acima de 10% (incertezas das medidas) devem ser consideradas semiquantitativamente. Pela tabela de resultados percebe-se que a planta coletada em Pendotiba (RP3) tem teores mais homogêneos que dos demais sítios, com exceção para o Mn, muito mais concentrado nas amostras coletadas em época de frutificação (RP3a e RP3b). O fruto de RP3 (amostra FRP3b) parece acumular Cr. As amostras RP3a e RP3b foram coletadas na rua onde passam carros dos moradores do condomínio. A amostra RP3d era uma Rhipsalis antiga, com cerca de 1 metro de comprimento, retirada de um galho caído da reserva florestal do sítio de coleta. Esta apresentou menor acúmulo de chumbo. Apresenta, no entanto, maior teor de Zn.

Maior acúmulo de Mn também na amostra do ponto 1, RP1c, que estava na sua época de frutificação. Os frutos seguem a tendência de acumulação das plantas de origem, com exceção para o Co e possuem um expressivo acúmulo de Pb (FRP1c).

No ponto 1 parece que os caules novos acumularam mais metais traço que os caules velhos pelo menos para Al, Mn, Pb, Co e Cr. O caule RP1cn estava em plena frutificação e também está mais concentrado em Co, Cr, Pb e Mn se comparado a RP1c. O teor de Zn é menor.

As plantas RP4 e RP4L vieram de uma região de agropecuária de campos, e se descatam das demais, sobretudo no teor de Fe, Al e Mn. Talvez a planta esteja expressando a assinatura química da poeira local. Ou talvez seja outra espécie da Rhipsalis, o que a olho nu é muito difícil de diferenciar, a não ser pelos frutos. É interessante observar que a planta RP4T, cujos resultados apresentam-se na tabela 4, é uma *Tillandsia* do mesmo sítio que RP4L, e se diferencia das Rhipsalis de Campos pelos teores menores de Zn, e maiores de Co, Cr e Cu, porém confirma os altos teores de Fe e Al.

4. CONCLUSÃO

Comparando-se, anatomicamente, as plantas 1 e 2, constata-se que esta última apresentou um maior número de células lignificadas no córtex, com maior compactação de suas células, além das projeções epidérmicas com dois estratos celulares. As rhipsalis coletadas neste trabalho mostram uma ampla variação de metais traço, conforme tenham analisados os caules mais velhos ou mais novos. As plantas do ponto 1 do *Campus* da UFF parecem acumularam maior

teor de metais traço, o que pode estar associado à atividade do antigo ciclotron da UFF. As plantas coletadas em período de frutificação apresentaram maior teor em Mn, e os frutos parecem acumular Pb.
As plantas coletadas em Pendotiba apresentaram composição química mais homogênea para os metais investigados neste trabalho, com maiores diferenças relativas a Zn e Mn. Como tais amostras foram coletadas em épocas de frutificação, é possível que um aumento na velocidade do metabolismo esteja gerando estas diferenças.
Plantas de região agropecuária parecem seguir a influência da poeira dos solos lateríticos.

Tabela 1 – Composição das Rhipsalis coletadas, em microgramas por grama de planta seca com as respectivas incertezas das medidas em parênteses (RSD%)

	Planta1	Planta2
Zn	234 (0,78)	159 (1,21)
Pb	10,6 (1,53)	3,22 (2,03)
Co	1,21(2,78)	0,990 (0,53)
Cr	2,09 (1,05)	0,192 (4,95)
Cu	33,6 (1,34)	5,90 (4,53)

Tabela 2 – Composição das Rhipsalis coletadas, em microgramas por grama de planta seca com as respectivas incertezas das medidas em parênteses (RSD%)

.

	Fe	Al	Zn	Mn	Pb	Co	Cr	Cu
RP1	214 (1,67)	368 (5,88)	198 (4,45)	123 (1,19)	6,74 (2,03)	1,61(7,95)	0,43 (15,4)	30,0 (1,32)
RP1a	261 (0,52)	520 (2,69)	162 (5,52)	120 (1,45)	10,5 (4,77)	15,1(6,82)	2,13 (4,37)	34,3 (1,06)
RP1c	181(5,39)	320 (3,20)	209 (3,96)	138 (0,41)	7,50 (4,44)	1,41(7,27)	0,20 21,9)	26,0 (1,04)
RP1cn	168 (3,99)	229 (6,00)	85,7 (5,08)	181(2,96)	46,3 (11,1)	58,0 (2,58)	20,1(11,6)	19,1 (0,80)
RP1cv	118 (7,17)	177 (2,10)	73,3 (5,46)	107 (1,62)	5,85 (3,69)	3,22 (6,25)	0,73 (21,4)	20,7 (0,96)
FRP1c	204 (0,39)	250 (1,33)	47,6 (6,21)	110 (2,08)	13,5 (1,85)	0,43 (11,0)	0,65 (5,50)	16,2 (0,65)
RP2n	131 (4,40)	725 (1,77)	18,5 (2,87)	39,8 (1,00)	nd	0,02 (1,19)	0,55 (10,9)	14,4 (1,40)
RP2v	170 (5,88)	662 (4,80)	133 (5,17)	271(2,29)	19,6 (3,88)	1,65 (7,46)	0,85 (11,2)	22,0 (2,11)
RP3a	198 (3,55)	442 (2,06)	194 (3,69)	2251(1,76)	1,93 (12,3)	3,54 (3,69)	0,45 (33,8)	17,1 (0,67)
RP3b	131 (2,50)	256 (8,00)	80,4 (6,85)	6027 (2,55)	1,78 (18,8)	5,20 (5,45)	0,48 (26,7)	11,7 (1,51)
FRP3b	136 (2,24)	224 (4,27)	30,3 (3,54)	26,4 (1,70)	1,47(14,7)	0,60 (8,27)	1,65 (21,7)	9,3 (1,38)
RP3d	148 (5,86)	238 (1,83)	269 (4,91)	20,3 (2,00)	1,23 (3,08)	5,28 (1,32)	0,43 (28,2)	0,8 (1,06)
rp4L	1205 (4,09)	2412 (4,46)	41,5 (2,41)	359 (1,11)	2,28 (5,32)	0,51 (25,8)	1,45 (13,1)	11,9 (1,21)
rp4	908 (5,34)	1767 (1,66)	23,4 (3,66)	215 (2,34)	0,47 (32,0)	0,49 (8,55)	1,86 (18,7)	16,7 (2,07)

nd: não detectado

Tabela 3 – Composição das Tillandsia coletada, em microgramas por grama de planta seca

	Fe	Al	Zn	Mn	Pb	Co	Cr	Cu
RP4T	1072 (0,52)	1909(4,02)	4,08 (2,45)	184 (1,34)	1,48 (21,9)	1,08 (7,02)	3,89 (5,20)	77,3 (1,63)

5 - REFERÊNCIAS

Bosco, M.L.;Varrica,D.; Dongarrá,G. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. **Environmental Research**, 99, 2005, p.18–30.

Calvente, A. M., Freitas, M. F. & Andreata, R. H. P. Listagem, distribuição geográfica e conservação das espécies de cactáceae no Estado do Rio de Janeiro**. Rodriguésia**, 56 (87): 141-162. 2005

Carmona,M.E.R. ; Lopera,J.C.O. ; Aristizabal, W.G. , Biocapture of lead, copper, iron, zinc, calcium and magnesium by Tillandsia ustenoides. **Ingeniaria Quimica**, 25, 2004, p.15-21.

Cortes,E. Investigation of air pollution in Chile using biomonitors. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 262, 2004, p. 269-276.

Dos Santos,M.B.P. Aspectos da utilização da Eichhornia Crassipes (mart.) solms na determinação do cobalto e sua aplicação geoquímica. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Niterói, 1981.83p.

Figueiredo, A.M.G. ; Alcala,A.L. ; Ticianelli,R.B. The use of Tillandsia usneoides L. as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 259, 2004, p. 59-63.

Fischerová,Z.; Tlustos,P.; Száková,S.; Sichorova,K. A comparison of phytoremediation capability of selected plant species for given trace elements. **Environmental Pollution**, xx, 2006, p.1-8. Disponível em: www.sciencedirect.com . Acessado em janeiro de 06.

FLORA BRASILIENSES. Disponível em http://florabrasiliensis.cria.org.br ;acessado em julho de 2006.

Joly,A. B. **Botânica, uma introdução à taxonomia vegetal**. 8ª.edição, 1987, São Paulo: Editora Nacional, 777p.

Lima, N.R.W. Importância da Gramínea Spartina alterniflora na ciclagem de cádmio, cromo, zinco, manganês e ferro para as cadeias alimentares da Baía de Sepetiba,RJ. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biofísica, 1987,114p.

Lutzenberger,J.A. Colheitas e Pragas: a resposta estará nos venenos? Disponível em : www.fundaçãogaia/colheitas ; acesso em 13/01/06.

Motta,A.L.G. Determinação de elementos traço em material vegetal do mangue. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Niterói, 1980.69p

DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS MACROCONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS NATURAIS

Marcos Manoel Ferreira[(1)], Denise R. Araripe[(1)], Glória Maria Abrantes Coelho[(1)]

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

ABSTRACT

During all the series of Brazilian Fundamental and Medium Learning (grades 1 to 10 in American High School), the discussion of the importance of the inorganic ions in the methabolism of live bodies, natural processes and samples composition is frequently encountered in the scope of Science Education. Nevertheless, the students seldom have the oportunity to verify the chemical behavior of the ions in experimental classes. This work has aim to show simple tests to identify some anionic ions existing in the quotidian of the students. It goals to be a contribution to the Multidisciplinary approach implied by the theme. These tests were apllied in analysis of natural samples in a discipline that involves Qualitative Analysis in the Chemical Course of the Universidade Federal Fluminense

Key-words: geochemical education; qualitative chemical analysis; anions.

1. INTRODUÇÃO

O Ensino de Geoquímica, no ensino Fundamental e Médio, ocorre de forma implícita no Ensino de Ciências. Este último, em sua forma mais ampla, visa desenvolver no aluno a compreensão das transformações químicas, a estreita relação dos processos químicos com as aplicações tecnológicas, suas implicações ambientais, sociais, políticas e econômicas levando-o a julgar, com fundamentos, as informações advindas da tradição cultural, da mídia e do próprio centro de estudo, para que o estudante como indivíduo e cidadão venha a tomar decisões bem fundamentadas. É importante para o professor de Química e de Ciências ter um embasamento amplo para saber atravessar temas tão diversos, sobretudo quando envolvem questões ambientais. Os cursos de Licenciatura em Química da maior parte das Universidades Brasileiras conservam uma introdução à Análise Química Qualitativa com o objetivo familiarizar o aluno com técnicas e ensaios de caracterização de íons inorgânicos em solução aquosa, que irão norteá-lo no aprendizado de suas propriedades químicas (Alvim e Andrade, 2006). O Departamento de Química Analítica da Universidade Federal Fluminense vêm desenvolvendo projetos de caracterização qualitativa de amostras reais durante todo o semestre, como parte integrante do Projeto de Monitoria, a ser aplicado nas disciplinas de que envolvam a análise qualitativa de íons inorgânicos. No entanto, procura-se também trazer para os futuros Licenciados os testes mais simples para elaboração de práticas de interesse no Ensino Fundamental e Médio, quando possível. Este tipo de sistemática tem sido utilizada ao longo dos anos pelos professores do Núcleo de Pesquisa em Ensino de Química desta Universidade (Costa,2001; Bernardino et al., 1999), a fim de unir o conhecimento apropriado pelos alunos de Química, à prática da docência nos diversos segmentos do Ensino de Química e de Ciências. Neste trabalho, foram utilizados exemplos de amostras presentes no cotidiano dos alunos, para separar e identificar os seus íons aniônicos macroconstituintes (Fersman, 1966).

2. METODOLOGIA

Ensaios dos alunos de graduação: as amostras selecionadas foram um argilito e uma planta conhecida como Rhipsalis, utilizada infelizmente, bastante em jardinagem (Fig. 1).
O argilito foi facilmente macerado, e seguindo o protocolo da caracterização qualitativa, fez-se a fusão da amostra com carbonato de sódio (0,1:0,4 g) levando-se à fusão em 850°C. Deste modo é possível retirar alguns ânions na forma dos sais alcalinos solúveis, em extrato com água. É aplicada a marcha analítica para ânions, também conhecida como marcha fracionada, segundo o método do Departamento de Química Analítica da UFF (Alexeév,1970; Vogel, 1981; GQA,2005).

Ensaios voltados ao Ensino Fundamental e Médio: foi selecionada uma amostra de sedimento costeiro da Baía de Guanabara, um ovo apodrecido, fios de cabelo e pedaços de unha foram selecionados para demonstrar a existência do ânion sulfeto. A amostra de sedimento foi coletada na praia, próximo à estação das Barcas S.A., Niterói-RJ, ambiente bastante degradado por fontes antrópicas. Ao sedimento (1g) recém-coletado e úmido, em tubo de ensaio, são adicionados 10 mL de HCl 1mol/L. Aproxima-se da abertura do mesmo um papel de filtro previamente impregnado com a mistura reagente, solução de nitroprussiato de sódio amoniacal 1% ou solução de acetato de chumbo. O papel toma a coloração violeta ou preta com o uso dos respectivos reagentes. No ovo estragado, quebra-se um pedaço da casca, suficiente para se colocar 10 mL do HCl 1 mol/L. Aproxima-se o papel de filtro da abertura, impregnado com as mesmas soluções do ensaio anterior. Para o cabelo ou unhas foi realizada a abertura com adição de NaOH 6 mol/L a 3

fios de cabelo ou um pedacinho de unha em um tubo de ensaio. Aquecer até quase completa solubilização. Adicionar $Pb(CH_3COO)_2$ 0,1 mol/L ao tubo de investigação. O ensaio 2, descrito abaixo, também foi aplicado à casca de ovo.

Na amostra de água do mar foram realizados os seguintes testes de forma direta, após rápida pesquisa dos prováveis ânions existentes pelo método fracionado:
Ensaio 1: Colocar em um tubo ensaio 5 gotas da amostra, 3 gotas de HNO_3 6mol/L, 10 gotas de ácido tartárico e 8 gotas de molibdato de amônio e 2 gotas de ácido ascórbico. O desenvolvimento de cor azul indica a presença do ânion fosfato (PO_4^{3-}).
Ensaio 2: Em um tubo de saída para gases, adicionar, 2mL da amostra, acidular com solução de HCl diluído, fechar rapidamente, e aquecer. Recolher o gás liberado em um tubo contendo solução límpida de $BaCl_2$. Turvação branca da solução é resultado positivo para íon carbonato (CO_3^{2-}).
Ensaio 3: a gotas da amostra adicionar $AgNO_3$ 0,1 mol/L. Turvação branca, solúvel em amônia diluída é resultado positivo da presença de Cl^-.
Ensaio 4: a gotas da amostra adicionar gotas de HCl diluído e $Ba(NO_3)_2$ 0,1 mol/L . Um precipitado branco indica a presença de sulfato.

3. Resultados

Os alunos da disciplina de graduação, trabalhando em grupos, fizeram a abertura das amostras como descrito anteriormente, de forma que os elementos constituintes das mesmas ficassem sob a forma de íons em solução. Conseguiram confirmar a presença dos seguintes ânions: PO_4^{3-} *e* SiO_3^{2-}, nas amostras de rochas *argilitas*; PO_4^{3-} e SO_4^{2-} em plantas do gênero *Rhipsalis lindbergiana*. Quanto à motivação, desde o ínício ficou-se especulando com os alunos que ânions iriam encontrar. Sobre a rocha, ficou-se discutindo se seria encontrado carbonato ou fosfato. A origem da rocha também foi amplamente discutida, já que foi retirada do interior de Minas Gerais, e se diferenciava visualmente das rochas ígneas a que os alunos do Rio de Janeiro estão acostumados. Sobre a planta, foi uma surpresa para os alunos não encontrar cloreto em quantidades detectáveis pelo método. Durante tais análises também foi bastante discutido e testado o comportamento dos ânions interferentes, tais como silicato e arsenato no teste de fosfato, bem como a sensibilidade das reações empregadas.

Os testes mais simples,voltados para o Ensino Fundamental e Médio, revelaram a presença de sulfeto no sedimento, no ovo (Fig.2), cabelos e unhas dissolvidos. O sulfeto das unhas e do cabelo é oriundo da proteína cisteína, hidrolisada através do NaOH. Para gerar suficiente sulfeto no ovo, foi necessário deixar um ovo de galinha branco apodrecer por quatro dias, exposto as condições ambientes. Na água do mar foram confirmadas as presenças de carbonato, cloreto e sulfato. O teste do carbonato também confirmou a presença deste ânion na casca do ovo.

4. Conclusão

O presente trabalho buscou aplicar, de maneira interessante, os fundamentos de análise química inorgânica. Ainda cabe ressaltar que os ânions aqui escolhidos para caracterização são tipicamente macroconstituintes de diversas amostras naturais justamente para sua relação com o cotidiano. A utilização de tais amostras procura contextualizar de forma interdisciplinar a aplicação dos conhecimentos envolvidos, se tornando uma ferramenta importante, que aumenta a capacidade de aprendizado, pois funciona como meio de envolver emocionalmente os alunos. A discussão da seletividade dos testes e sensibilidade é de alta relevância para credibilidade dos resultados para os alunos de graduação. A prática pode ser estendida para aulas do Ensino Médio, devido à facilidade de manuseio e baixa toxidez. Neste caso, talvez sejam necessárias algumas adaptações como a confecção doméstica do microgerador de gás. É importante também lembrar que algumas soluções são irritantes (como os ácidos diluídos) e tóxicas (acetato de chumbo) e ensinar aos alunos a trabalhar com luvas adequadas. É no entanto, uma oportunidade para discutir a presença dessas substâncias em alguns produtos industriais, como a presença do chumbo em antigos pigmentos, em encanamentos, e até mesmo em algumas tintas de cabelo. O ácido muriático era utilizado para limpar torneiras antigas. Ou seja, pode-se destacar a importância de utilizarmos produtos industriais com consciência do que são feitos e quando podem ser aplicados.
Pode-se utilizar ainda testes simples a outros tipos de amostras, como $MgCl_2$ para caracterização de fosfatos em adubos, $CaCl_2$ para determinação de fluoreto em águas fluoretadas, entre outros que a análise qualitativa nos permite utilizar.

5. Referências:

1. Alexeév, V. N. *Qualitative Chemical semi-micro analysis* , Mir Publishers, Moscow, 1970.
2. Alvim, T. R.; Andrade, J. C. ***A importância da Química Analítica Qualitativa nos cursos de Química das instituições de ensino superior brasileiras.*** Química Nova, Jan./Feb. 2006, vol.29, no.1, p.168-172.
3. BERNARDINO, A. M., ARARIPE, D. R., SOUZA, N.Â. de . *A presença da Vitamina C no Cotidiano.* XIX Encontro de Debates sôbre Ensino de Química, Pelotas, 1999.
4. Costa, L.R. *Como os Estudantes concebem a integração da Biologia e da Química durante a Transformação de Energia dos Seres Vivos?* 2001. Monografia (Curso de Pós Graduação Lato Sensu Em Ensino de Ciências) - Universidade Federal Fluminense
5. Fersman, A.E. *Geoquimica Recreativa*. 2a. ed., Editorial Mir, Moscou, 1966.
6. GQA,2001. Apostila de Química Analítica Qualitativa Experimental. Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
7. Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed., Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.

Figura 1 – Planta coletada: Rhipsalis

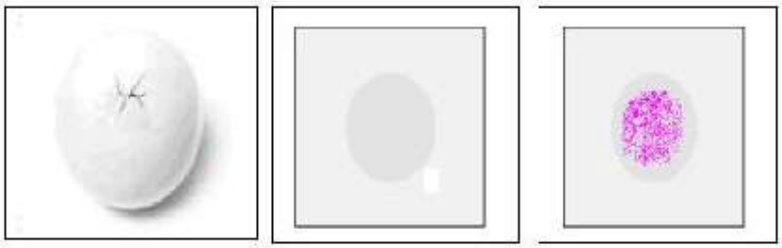


Figura 2 – (1) Ovo quebrado ; (2) papel impregnado com reagente nitroprussiato de sódio; (3) resultado.

Agradecimentos
À Pró-Reitoria de Assuntos Acadêmicos da Universidade Federal Fluminense pela bolsa de monitoria do autor deste trabalho.

Geoquímica e isotopia Sr-Nd do Batólito Pinhal-Ipuiúna, Nappe Socorro-Guaxupé, SP-MG

Valdecir de Assis Janasi[1], Regina Clélia Haddad[2], Horstpeter H.G.J. Ulbrich[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo-SP, 05508-800, vajanasi@usp.br; hulbrich@usp.br;
[2]Faculdade de Artes, Filosofia e Ciências Sociais, Instituto de Geografia, Universidade de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2160, Uberlandia, MG, 38408-100, rchaddad@ig.ufu.br

Abstract
The Pinhal-Ipuiúna Batholith, intrusive in the Guaxupé Domian, Socorro-Guaxupé Nappe, SE Brazil, is made up of a wide compositional variety of granitoid rocks, all dated at ~620 Ma, defining a continuous suite from subordinate ~50 wt% SiO_2 gabbro to ~75wt% SiO_2 leucogranite, and predominant intermediate hornblende-biotite quartz monzonite and monzogranite. Whole-rock geochemistry and Sr-Nd isotope geochemistry show that it was formed by several pulses of magma derived from mixed sources. Wider variation is observed in the felsic rocks, where the crustal component (middle orthogneissic crust) is dominant, while the basic component seems to derive from enriched subcontinental mantle.

Key words: Sr-Nd isotope geochemistry, high-K calc-alkaline granite, magma evolution

Introdução

O principal volume de rochas graníticas presente nas faixas de dobramento neoproterozóicas do Estado de São Paulo e arredores concentra-se em grandes batólitos alongados dominados por suites cálcio-alcalinas potássicas de caráter metaluminoso. O Batólito Pinhal-Ipuiúna (BPI), intrusivo em terrenos de alto grau metamórfico da Nappe Socorro-Guaxupé (NSG), se destaca das demais ocorrências semelhantes por apresentar uma ampla variação composicional, contínua entre gabros e leucogranitos (Haddad, 1995). Este trabalho apresenta uma contribuição da geoquímica de rochas e da isotopia Sr-Nd para a petrogênese do batólito.

Situação geológica: o contexto do magmatismo e evolução tectônica da NSG

O Domínio Guaxupé, porção setentrional da NSG, corresponde à exposição de uma seção da crosta média a inferior, amplamente dominada por rochas ortoderivadas de idade neoproterozóica, granulíticas na base e migmatíticas em direção ao topo. A idade de cristalização magmática dos protolitos plutônicos dessas rochas é definida por poucas datações U-Pb situadas em torno de 640 Ma (Basei et al., 1995; Janasi, 1999). O metamorfismo de alto grau do Domínio Guaxupé foi datado em ~625 Ma, com base na idade de granitos e charnockitos derivados da anatexia de diferentes setores dessa crosta; entretanto, idades U-Pb em monazita indicam um segundo evento metamórfico, ou resfriamento regional abaixo de 700°C, em torno de 610 Ma (Janasi, 1999). A intrusão dos sienitos potássicos Pedra Branca e Capituva em 610 Ma constitui um importante marcador do final do metamorfismo regional.

Geologia e idade do Batólito Pinhal-Ipuiúna

O principal volume do batólito Pinhal-Ipuiúna é formado por hornblenda-biotita quartzo monzonitos e monzogranitos porfiríticos de caráter intermediário, com índices de cor (IC) entre 8 e 15, agrupados na unidade Ipuiúna. Granitos mais félsicos, agrupados na unidade Serra do Pau d´Alho, mostram significativa variação textural e composicional; são geralmente biotita sienogranitos e monzogranitos que variam de porfiríticos de matriz fina a média a inequigranulares grossos. Rochas mais máficas são relativamente expressivas, se comparadas a outros batólitos similares no Estado de São Paulo e adjacências. Na região centro-leste do batólito ocorrem rochas com IC mais elevado (15-25), agrupadas na unidade São José da Prata, que têm composição predominante monzodiorítica, variando localmente para monzonítica. Gabros formam pequenos corpos dentro da unidade Ipuiúna, extremo leste do batólito, próximo à cidade homônima. No extremo oeste do batólito, ocorre um corpo de composição monzonítica (Monzonito Maravilha; Haddad et al., 1997).
Datações U-Pb em zircão sugerem que o batólito se formou em um intervalo curto. Um monzogranito da unidade Ipuiúna (região de Pinhal) foi datado em 622 ± 2 Ma, enquanto um granito félsico situado a leste desta cidade tem 619 ± 2 Ma, e o Monzonito Maravilha tem 620 ± 2 Ma (V.A. Janasi, dados inéditos). Essas idades indicam que a formação do BPI é contemporânea ao metamorfismo principal da NSG, e precedeu em ca. 10 milhões de anos a intrusão do Sienito Pedra Branca e as idades U-Pb em monazita em granitos e migmatitos regionais, que marcam o deslocamento da SGN para níveis crustais mais rasos e o resfriamento regional.

Geoquímica de rochas

A *geoquímica de elementos maiores e traços* mostra que as diferentes unidades do BPI definem tendências contínuas por um amplo intervalo composicional (50-75% SiO_2), consistente com variações modais. Para muitos elementos as tendências de variação típicas de séries magmáticas cálcio-alcalinas são lineares, sugerindo caráter comagmático de todo o conjunto. Contudo, para as rochas félsicas (>68 % SiO_2) da unidade Serra do Pau d´Alho observa-se importante

dispersão para alguns elementos ou índices, indicativa da existência de pulsos independentes, gerados sob distintas condições físico-químicas e/ou derivados de fontes diferentes. Assim, os granitos félsicos que ocorrem a oeste de Pinhal (SPA-1) se distinguem por seu caráter mais rico em K e Ba, enquanto os outros dois grupos de granitos félsicos têm geralmente menor mg# e maior Na/K; os granitos félsicos que ocorrem a leste de Pinhal (SPA-2), em particular, exibem como característica diagnóstica teores mais altos de Na e mais baixos de Sr (cf. Fig. 1).

Entre as rochas intermediárias da unidade Ipuiúna, a despeito da notável identidade química independente da posição geográfica, teores ligeiramente mais baixos de Sr distinguem as amostras da porção oriental do batólito (arredores da cidade de Ipuiúna), que tendem a seguir a mesma tendência definida pelos termos mais máficos, enquanto as rochas da porção ocidental (região de Pinhal) se destacam por teores mais altos, que as relacionam aos granitos félsicos geograficamente relacionados, situados a oeste de Pinhal. Os pequenos corpos de gabro localizados nos arredores de Ipuiúna não se alinham com a tendência geral para alguns elementos (Al, Na, Ba, Ti, P), descartando a hipótese de que correspondem a um membro-final máfico de um processo de mistura magmática com termos félsicos que teria gerado as rochas intermediárias. O Monzonito Maravilha foge sistematicamente à tendência geral por seu caráter rico em feldspato potássico (K, Al, Ba, Sr) e mais pobre em minerais máficos que rochas de teor de SiO_2 equivalente; é notável seu enriquecimento em Zr, que alcança 500 ppm.

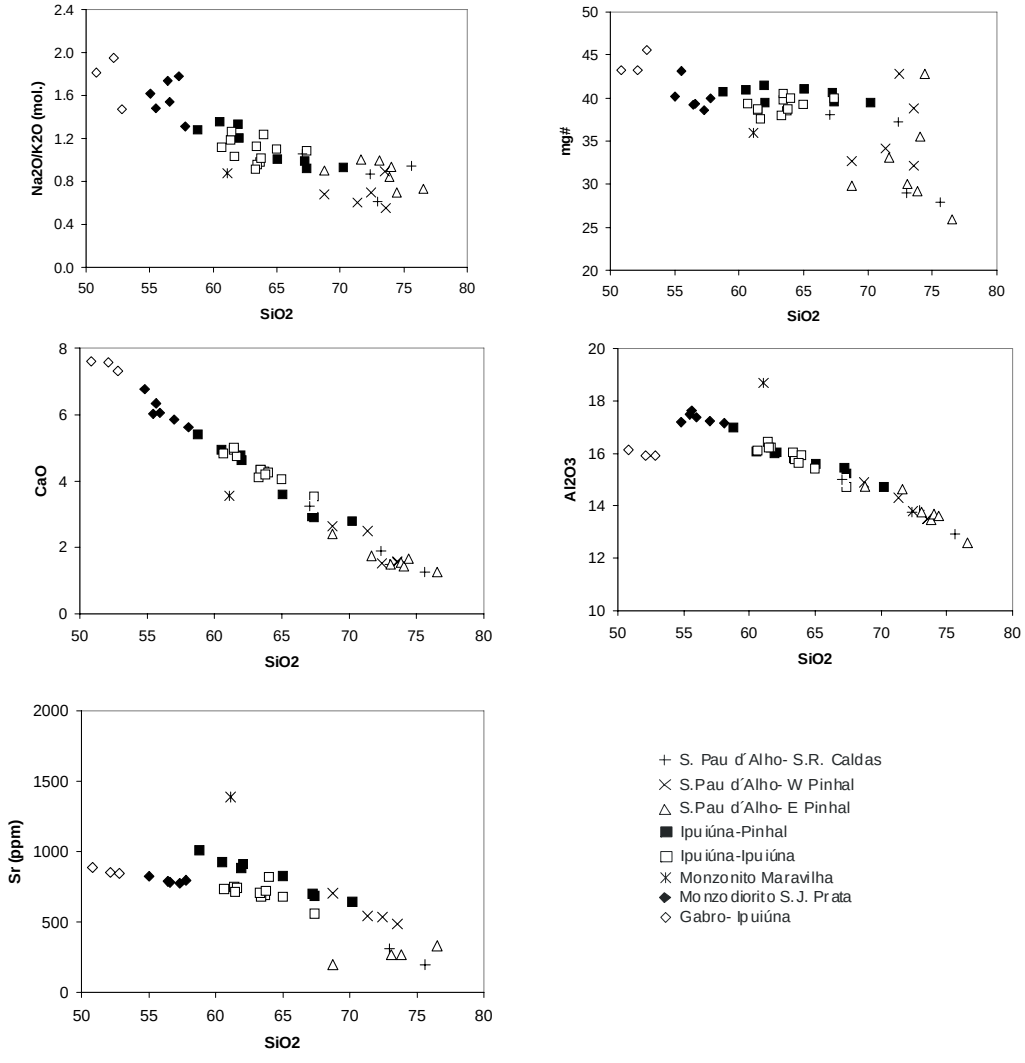


Figura 1. Diagramas de variação usando SiO_2 como índice de diferenciação para rochas graníticas do Batólito Pinhal-Ipuiúna.

Os *padrões de ETR* dos granitos do BPI são apresentados na Figura 2. As rochas da unidade Ipuiúna mostram padrões moderadamente fracionados, com La_N/Yb_N= 15-25 e anomalia negativa de Eu; os valores típicos de Gd_N/Yb_N estão em

torno de 2,8. Exceção é a amostra IU-08A, com forte fracionamento (La_N/Yb_N=40) e discreta anomalia negativa de Eu; a amostra PH-146 tem Gd_N/Yb_N=3,9, mais elevado que as demais.
Dentro do conjunto de rochas mais máficas, os padrões de ETR do Monzodiorito São José da Prata têm comportamento muito parecido com o da unidade Ipuiúna, distinguindo-se apenas pelas anomalias negativas de Eu menos pronunciadas. Fracionamento similar é também mostrado pelos gabros, que parecem mostrar Gd_N/Yb_N um pouco mais alto (3,8). O Monzonito Maravilha, por outro lado, contrasta fortemente por seu padrão de ETR muito fracionado (La_N/Yb_N ~90, Gd_N/Yb_N=6.7) e ausência de anomalia de Eu.
Os granitos félsicos da unidade Serra do Pau-d´Alho mostram grande variedade de padrões de ETR, confirmando a diversidade já apontada pela geoquímica de elementos maiores. Os granitos SPA-1 mostram padrões mais fracionados (La_N/Yb_N=30-60, Gd_N/Yb_N=3.5-5), em evidente contraste com os granitos SPA-2 (La_N/Yb_N=12-16, Gd_N/Yb_N~ 2; anomalias negativas de Eu mais pronunciadas). Entre os granitos félsicos do centro do BPI (SPA-3), ocorrem amostras com fortes anomalias negativas e fraco fracionamento entre terras-raras médias e pesadas (Gd_N/Yb_N=1.4-1.8) e uma amostra (SC-29) com padrão semelhante aos das unidade mais máficas associadas (Fig. 2).

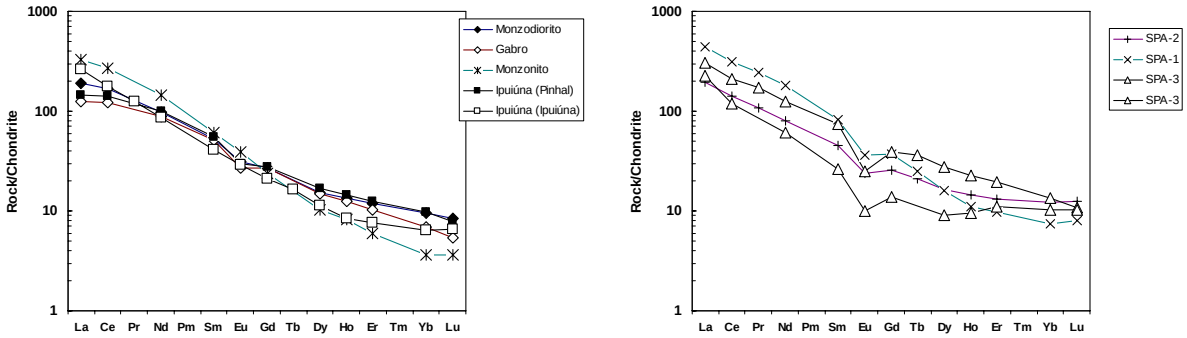


Figura 2. Padrões de elementos terras-raras para rochas graníticas do Batólito Pinhal-Ipuiúna. Símbolos como na Fig. 1.

Geoquímica isotópica Sr-Nd
Determinações isotópicas Sm-Nd e Rb-Sr em rochas das diferentes unidades do BPI mostram um campo de variação relativamente restrito (Fig. 3), com $^{87}Sr/^{86}Sr$ (t)em torno de 0,710 e εNd(t=620 Ma)= -5 a -10. As amostras do extremo leste do batólito tendem a mostrar os valores mais negativos de εNd(t), alcançando valor extremo em IU-08A, que se diferencia totalmente, mostrando valor de -20. O campo de valores Sr-Nd se distingue de batólitos cálcio-alcalinos do Terreno Apiaí-São Roque (batólitos Agudos Grandes e Três Córregos) por mostrar εNd(t) significativamente menos negativo, a valores similares de $^{87}Sr/^{86}Sr$ (t). Em comparação com mangeritos e charnockitos da suite São José do Rio Pardo (Janasi, 2002), distinguem-se por valores mais altos de $^{87}Sr/^{86}Sr$ (t), indicativos de fontes com maior razão Rb/Sr integrada no tempo, diferentes dos granulitos que constituíram a fonte daquela suite. A clara superposição com o campo Sr-Nd dos granitos anatéticos regionais ("tipo Pinhal" de Wernick e Penalva, 1980) sugere que a crosta ortognáissica regional, que sofreu anatexia contemporânea à geração do BPI, é uma fonte importante para esse magmatismo. Em contraposição, a crosta mais rasa, em parte de natureza metassedimentar, que deu origem aos granitos Nazaré Paulista, na porção meridional da SGN, não teve participação significativa. Por outro lado, rochas potássicas de derivação mantélica que ocorrem regionalmente, como os sienitos Pedra Branca e Capituva, mostram assinatura Sr-Nd similar à dos termos mais primitivos do BPI, sugerindo que a pequena dispersão das razões isotópicas no batólito pode refletir a inexistência de contraste significativo entre os componentes crustais e mantélicos envolvidos em sua gênese.

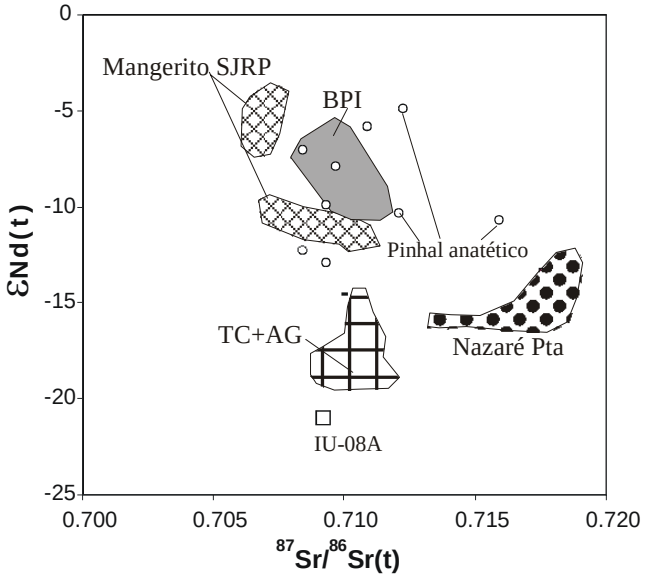


Figura 3. Diagrama $^{87}Sr/^{86}Sr(t)$ x eNd (t) para rochas do BPI comparado como os campos de granitos regionais. Fontes de dados: Janasi (1999, 2002) e Prazeres Filho et al. (2003). BPI= Batólito Pinhal-Ipuiúna; SJRP = São José do Rio Pardo; TC + AG= batólitos Três Córregos e Agudos Grandes; Nazaré Pta= granitos anatéticos de Nazaré Paulista.

Evolução magmática

Característica singular do Batólito Pinhal-Ipuiúna é a tendência composicional expandida e contínua entre gabros e leucogranitos, cobrindo o intervalo composicional entre 50 e 75% de SiO_2. A variação composicional no intervalo entre gabros e as rochas intermediárias da unidade Ipuiúna define tendências simples para elementos maiores e traços, incluindo os padrões de ETR, que poderiam ser explicadas por cristalização fracionada a partir de um magma parental básico. No entanto, a existência algumas diferenças geoquímicas sistemáticas indicam que existem variações regionais nos magmas parentais, e a assinatura isotópica associada ao pequeno volume de rochas básicas sugerem que essas diferenças podem estar relacionadas à participação de distintos componentes crustais. O componente mantélico é pouco expressivo nas rochas félsicas da unidade Serra do Pau d´Alho, cuja maior diversidade composicional reflete mais claramente a amostragem de diferentes reservatórios crustais. Essas fontes crustais devem corresponder dominantemente a ortognaisses da crosta média, similares aos que deram origem aos granitos anatéticos tipo Pinhal, e geoquimica e isotopicamente distintos dos granulitos basais e dos pacotes metassedimentares da porção superior da Nappe Socorro-Guaxupé.

Referências Bibliográficas

Basei, M.A.S., Siga Jr., O., Sato, K., Sproesser, W.M. 1995. A metodologia urânio-chumbo na Universidade de São Paulo: princípios metodológicos, aplicações e resultados obtidos. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **67(2)**: 221–237.

Haddad, R.C. 1995. O batólito granitóide Pinhal-Ipuiúna (SP-MG): um exemplo do magmatismo cálcio-alcalino potássico neoproterozóico no sudeste brasileiro. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Haddad, R. C., Janasi, V.A., Ulbrich, H.H G.J. 1997. Caracterização geoquímica preliminar dos granitóides aflorantes nas vizinhanças do Batólito Pinhal-Ipuiúna (SP-MG). *Revista Brasileira de Geociências*, **27:** 129-138.

Janasi, V.A. 1999. Petrogênese de granitos crustais na Nappe de Empurrão Socorro-Guaxupé (SP-MG): uma contribuição da geoquímica elemental e isotópica. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Janasi, V.A. 2002. Elemental and Sr-Nd isotope geochemistry of two Neoproterozoic mangerite suites in SE Brazil: implications for the origin of the mangerite-granite-granite series. *Precambrian Research*, **119**: 301-322.

Prazeres Filho, H.J., Harara, O.M.; Basei, M.A.S.; Passarelli, C.R. & Siga Jr., O. 2003. Litoquímica, geocronologia U-Pb e geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos batólitos Cunhaporanga e Três Córregos na porção sul do Cinturão Ribeira, Estado do Paraná. *Geologia USP, Série Científica*, **3**: 51-70.

Wernick, E., Penalva, F. 1980. Contribuição à geologia do Grupo Pinhal (SP e MG). *Revista Brasileira de Geociências*, **10**: 43–62.

THE COSTA AZUL AND SERRANA SUITES IN THE EASTERN PORTION OF THE SERRA DO MAR DYKE SWARM, RIO DE JANEIRO: Sr-Nd ISOTOPE DATA AND REGIONAL COMPARISONS

Thiago Dutra[1] (geologothiago@yahoo.com.br), Sérgio Valente[1 2 3], Artur Corval[1], Beatriz Paschoal Duarte[1], Mônica Heilbron[1] and Peter Szatimari[4].

1 - Faculty of Geology, UERJ. São Francisco Xavier Street, 524 Maracanã – RJ, CEP: 20550-900.
2 - Department of Geosciences, UFRuralRJ. BR 465 Km 7 Seropédica RJ, CEP: 23890-000.
3 - CNPq research schoolarship.
4 - Petrobras, CENPES/PDEXP/GEOF, Av1, quadra 7, Cidade Universitária, Ilha do Fundão - Rio de Janeiro – CEP:21941-598.

Abstract

The main events related with the South American Platform reactivation include widespread tholeiitic basalt magmatism and the formation of rift basins along the Brazilian continental margin. These events are associated with the rifting of the West Gondwanaland which started in Early Cretaceous times (ca. 137 Ma) or even earlier (ca. 193 Ma). Such magmatism is mostly represented by the extrusion of basaltic flows in both Paleozoic (Paraná) and Mesozoic basins. The Serra do Mar Dyke Swarm occurs associated with those basaltic flows. Two main low-TiO_2 suites have been discriminated within the eastern portion of the Serra do Mar Dyke Swarm, namely the Serrana and Costa Azul suites. The Costa Azul basalts show elemental and Sr-Nd isotope compositions that close correlate with the Esmeralda low-TiO_2 basalts that occur in the Paraná-Etendeka province, whilst the Serrana basalts plot nearby the boundary of the field of Esmeralda basalts with the field of Lumiar and Gramado basalts. Based on Sr-Nd isotope data, this paper suggests that the compositions of the Costa Azul and Serrana basalts can be attributed to crustal contamination.

Keywords: Costa Azul suite, tholeiitic basalt, Sr-Nd isotopes

1. Introduction:

The main events related with the South American Platform reactivation include widespread tholeiitic basalt magmatism and the formation of rift basins along the Brazilian continental margin. These events are associated with the rifting of the West Gondwanaland which started in Early Cretaceous times (ca. 137 Ma; Ar-Ar, whole-rock and plagioclase, Turner *et al*., 1994) or even earlier (ca. 193 Ma; K-Ar, whole-rock, Guedes *et al*., 2005). Such magmatism is mostly represented by the extrusion of basaltic flows in both Paleozoic (Paraná) and Mesozoic basins (Pelotas, Santos, Campos and Espírito Santo). Coeval dyke swarms, namely the Serra do Mar Dyke Swarm, the Ponta Grossa (and East Paraguay) Dyke Swarm and the Florianópolis Dyke Swarm occur associated with those basaltic flows. The geochemical provinciality is one of the most relevant aspects concerning the continental basalt provinces. Such provinciality has been attributed by many authors to either distinctive partial melting degrees of a single mantle source or derivation from different mantle sources (e.g., Gibson *et al*., 1995). The main objective of this paper is the presentation of Sr-Nd isotope data related to low-TiO_2 suites (Costa Azul and Serrana) of the Serra do Mar Dyke Swarm. Furthermore, regional comparisons between Costa Azul and Serrana suites and its correlated low-TiO_2 suites that occur in the Paraná-Etendeka province are also shown.

2. Petrogenetic models of Costa Azul and Serrana suites:

The Serra do Mar Dyke Swarm (Valente *et al*., 1998) is located in Southeastern Brazil and comprises tholeiitic basalts of Early Cretaceous age (ca. 132 Ma; Turner *et al*., 1994). The dykes intrude gneisses and granitoids of the Upper Proterozoic/Cambro-ordovician, Ribeira Orogen (Heilbron *et al*., 2004, Schmitt *et al*., 2004). The dolerites are included in a transitional tholeiitic series that can be divided in low- and high-TiO_2 suites, on a geochemical basis, indicating geochemical provinciality within the swarm. Two main low-TiO_2 suites have been discriminated within the eastern portion of the Serra do Mar Dyke Swarm, namely the Serrana (e.g. La/Nb> 1,5) and Costa Azul (e.g. La/Nb< 1,5) suites. Proposed petrogenetic models for the dolerites of Costa Azul suite pointed out that they evolved solely by fractional crystallization without changing of the fractionating assemblage (Dutra, 2006). The basaltic rocks from Serrana suite are co-genetic, *i.e.*, evolved from a common parental magma. Major element concentrations and incompatible trace elements ratios indicate fractional crystallization with changing of the fractionating assemblage as

the likely evolutionary process for the Serrana suite (Corval, 2005). The Costa Azul and Serrana suites have $La/Yb_{(N)}$ and $La/Nb_{(N)}$ ratios higher than unity indicating at least a contribution from the subcontinental lithospheric mantle in the generation of these basalts (Corval, 2005; Dutra, 2006).

Binary mixing models were done to evaluate the involvement of distinctive mantle components in the generation of Costa Azul basalts (Dutra 2006; Dutra *et al*., 2006). As aforementioned, parental compositions of the Costa Azul basalts seem to have been associated with an enriched source. Such component is likely to be represented by the subcontinental lithospheric mantle (SCLM) taken as a major enriched reservoir (e.g., Hawkesworth *et al*., 1992). However, this binary mixing modeling show that the Costa Azul low-TiO_2 basalts that occur in the eastern portion of the Serra do Mar Dyke Swarm are related with a large (~80%) contribution of a depleted mantle source (Dutra *et al*., 2006).

3. Sr-Nd isotope data:

Sr-Nd isotope data were obtained for the Costa Azul and Serrana basalts (Fig. 1).

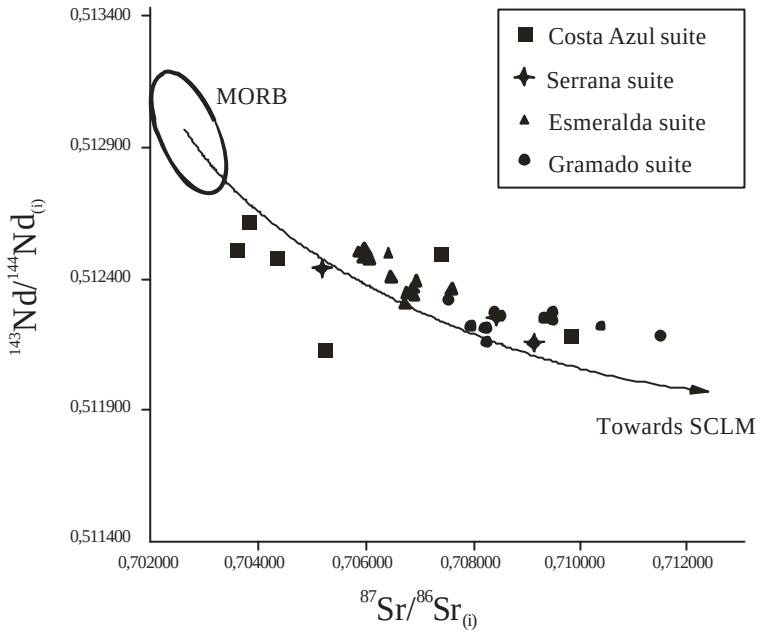


Figure 1: Sr-Nd isotope data for the low-TiO_2 Costa Azul and Serrana basalts of the Serra do Mar Dyke Swarm and the Gramado and Esmeralda basalts of the Paraná-Etendeka province (Peate & Hawkesworth, 1996). The field for MORB (Thompson *et al.*, 1983) is also indicated.

Measured values were corrected for 132 Ma, which is the preferred age for the tholeiitic dykes in Rio (Turner *et al*., 1994). The basalts of Costa Azul suite have values for $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ range from 0.703577 to 0.704301 and those for eNd_i are between 0.0 and 2.7. As such, these Costa Azul basalts plot close to the MORB field in the $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ versus $^{143}Nd/^{144}Nd_i$ diagram (Fig. 1) pointing to a major contribution of a depleted mantle component in the petrogenesis of these basalts as inferred by the binary mixing modeling proposed by Dutra *et al*., 2006. On the other hand, it is important to note that the subordinate occurrence of basaltic rocks of the Costa Azul suite presenting more radiogenic Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr_i > 0.705$) and negative eNd_i values (-5.8 to -6.9). As a result of this fact, the pattern of the plotting of these Costa Azul basalts is similar to the Serrana basalts ($^{87}Sr/^{86}Sr_i > 0.705$; eNd values ranging from -0.9 to -6.4) which are largely attributed to possible crustal contamination processes (Fig.1). In fact, these news results are in contrast with it is published in the literature. Recent papers have shown that Sr-Nd isotope compositions of the Costa Azul can not be attributed to crustal contamination, pointing a larger contribution of a depleted component is to be expected for the the generation of Costa Azul basalts (Dutra *et al*., 2006).

4. Regional comparisons:

The compositions of the Costa Azul and Serrana basalts were compared with those of the low-TiO_2 basalts that occur in the Paraná-Etendeka province (Fig. 2). Costa Azul samples (Dutra, 2006) plot within the field of the Esmeralda basalts in the Ti/Y versus Ti/Zr discriminant diagram (Peate, 1997) although spanning over a wider Ti/Y range, whilst the Serrana samples plot nearby the boundary of the field of Esmeralda basalts with the field of Lumiar and Gramado basalts (Fig. 2).

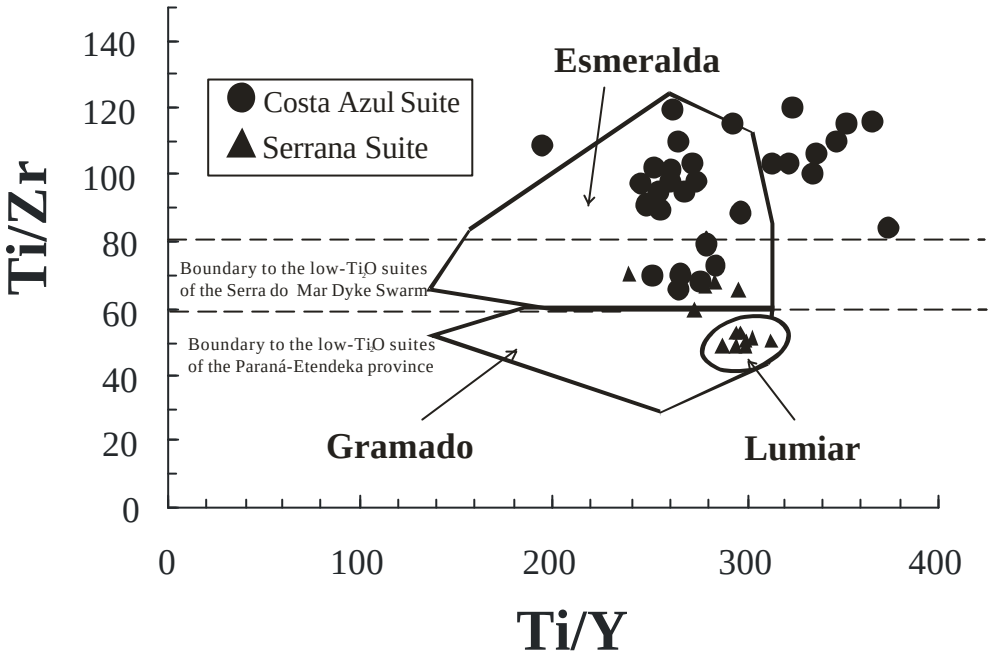


Figure 2: The Costa Azul and Serrana basalts plotted in the Ti/Y *versus* Ti/Zr discriminant diagram. The Esmeralda, Gramado and Lumiar low-TiO_2 basalt fields (Peate, 1997) are shown for comparison.

5. Conclusions:

The Serrana basalts seem to be largely contaminated as opposed to the Costa Azul low-TiO_2 basalts. Studies of regional comparisons indicate that the basalts of Serrana suite do not have a good correlation with Esmeralda low-TiO_2 basalts that occur in the Paraná-Etendeka province. Serrana basalts show a correlation with Gramado and Lumiar basalts. Finally, the Costa Azul basalts show elemental and Sr-Nd isotope compositions that close correlate with the Esmeralda low-TiO_2 basalts that occur in the Paraná-Etendeka province. The latter are thought to represent also largely uncontaminated compositions and their petrogenesis has also been attributed to contributions of a depleted mantle source (Peate & Hawkesworth, 1996). As such, if the Sr-Nd isotope compositions of the Costa Azul and Esmeralda basalts are not to be attributed to crustal contamination, a larger contribution of a depleted component is to be expected for the former than for the latter. However, the Sr-Nd isotope data presented in this paper are indicating the occurrence of crustal contamination processes in the generation of tholeiitic basalts of the two low-TiO_2 suites (Serrana and Costa Azul) discriminated in the Serra do Mar Dyke Swarm.

Acknowledgments: Thiago Dutra and Artur Corval hold a CAPES schoolarship in the FGEL-UERJ. Sérgio Valente and Mônica Heilbron hold a CNPq research schoolarship.

References:

Corval A. 2005. *Petrogênese das suítes basálticas toleíticas do Enxame de Diques da Serra do Mar nos setores central e norte do estado do Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 92 p.

Dutra T. 2006. *Petrogênese dos basaltos de baixo-TiO_2 do Enxame de Diques da Serra do Mar na Região dos Lagos, RJ*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 111 p.

Dutra T., Valente S., Corval A., Duarte B.P., Heilbron M. & Szatimari P. 2006. Geochemical modeling for the low-TiO_2 basalts (the Costa Azul Suite) in the eastern portion of the Serra do Mar Dyke Swarm, Rio de Janeiro: Evidence for the contribution of a depleted mantle source. *In:* Facultad de Ciencias, V South American Symposium on Isotope Geology, volume único, Short Papers, p. 355.

Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Leonardos O.H. 1995. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **136**:149-165.

Guedes E., Heilbron M., Vasconcelos P.M., Valeriano C.M., Almeida J.C.H., Teixeira W., Thomaz Filho A. 2005. K–Ar and $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of dykes emplaced in the onshore basement of the Santos Basin, Resende area, SE Brazil: implications for the south Atlantic opening and Tertiary reactivation. *Journal of South American Earth Sciences*, **18**:371-382.

Hawkesworth C.J., Gallagher K., Kelley S., Mantovani M., Peate D.W., Regelous M., Rogers N.W.1992. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. *In*: B.C Storey., T. Alabaster, R.J. Pankhurst (eds.) *Magmatism and the causes of continental break-up*. Special Publication of the Geological Society of London, 68, pp.: 221-240.

Heilbron M., Pedrosa-Soares A.C., Campos Neto M.C., Silva L.C., Trow R.A.J., Janasi V.A. 2004. Província Mantiqueira. *In*: V. Mantesso-Neto, A.Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito-Neves (eds.) *Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. SBG-SP, primeira edição, Editora Beca, pp.: 203-234.

Peate D.W. & Hawkesworth C.J. 1996. Lithospheric to asthenospheric transition in low-Ti flood basalts from southern Paraná, Brazil. *Chemical Geology*, **127**: 1-24.

Peate D.W. 1997. The Parana-Etendeka province. *In*: J.J.Mahoney & M.F. Coffin (eds.) *Large igneous provinces: continental, oceanic and planetary flood volcanism*. American Geophysical Union, 100, Geophysical Monograph Series, pp.: 217-245.

Schmitt R.S., Trouw R.A.J., Van Schmus W.R., Pimentel M.M. 2004. Late amalgamation in the central part of West Gondwana: New geochronological data and the characterization of a Cambrian collisional orogeny in the Ribeira Belt (SE Brazil). *Precambrian Research*, **133**:29-61.

Thompson G., Humpphris S.E., Schilling J.G. 1983. Petrology and geochemistry of basaltic rocks from the Rio Grande Rise, South Atlantic: Deep Sea Drilling Project Leg 72, Hole 516F. *In:* Inicial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 72, U.S. Governament Printing Office, Washington D.C., pp.:457-466.

Turner S., Regelous M., Kelley S., Hawkesworth C., Mantovani M. 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: High precision $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, **121**:333-348.

Valente S.C., Ellam R.L., Meighan I.G., Fallick A.E. 1998. Geoquímica isotópica, modelo geodinâmico e petrogênese dos diabásios do cretácio Inferior no Enxame de Diques Máficos da Serra do Mar (EDSM) na área de do Rio de Janeiro, RJ. *In*: SBG –MG, 40º Congresso Brasileiro de Geologia, volume único, *Boletim de Resumos*, p. 471.

Estudo preliminar da distribuição de Hg nos sedimentos e água de área afetada por garimpos de ouro – Rio Gualaxo do Norte, Mariana, Minas Gerais.

Louise Aparecida Mendes[1], Hermínio Arias Nalini Jr[2], Helena Eugênia Leonhardt Palmieri[3], Jorge Carvalho de Lena[1]

(1) Departamento de Química/ICEB/Universidade Federal de Ouro Preto
(2) Departamento de Geologia/Escola de Minas/ Universidade Federal de Ouro Preto
(3) Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN), Belo Horizonte

Abstract

Gold has been exploited since ancient times in region of Ouro Preto e Mariana. Even today the exploitation method is carried out in some regions with primitive techniques, which makes use of Hg for the extraction of gold from the ore. Given the low investment capability of the prospectors the tailings are thrown in the hydrological system, without any previous treatment. This leads to a situation of contamination and pollution of the rivers of the region. This work aimed to assess the dispersion of Hg in the waters and sediments of the Rio Gualaxo do Norte. Results shows that water has low concentration of this metal, but some sediment samples contaminated.

Keywords: mercury, stream sediments, gold exploitation.

Introdução

Desde o final do século XVII, o Quadrilátero Ferrífero tem se destacado como uma das mais importantes regiões produtoras de ouro do Brasil. Atualmente, padrões modernos de explotação mineral convivem com técnicas rudimentares de extração por garimpo. Esta última é realizada de forma mais predatória, extensiva e sem controle de descarte dos resíduos, dada a incapacidade de investimento do garimpeiro. Esta atividade extrativo-mineral é muito forte na região do rio Gualaxo do Norte devido às importantes ocorrências minerais como minério de ferro, manganês e pedras preciosas além do próprio ouro. Tal atividade, face às suas peculiaridades, implica na alteração das condições ambientais, com intensidade e diversidade de efeitos, cujos riscos nem sempre se restringem aos limites da área de trabalho. Estes riscos são acentuados e preocupantes quando a atividade extrativa mineral se insere em áreas povoadas e próximas a redes de captação de água para abastecimento.

O rio Gualaxo do Norte tem suas nascentes localizadas nas proximidades do distrito de Antônio Pereira e Bento Rodrigues, norte-noroeste de Mariana, sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Segue na direção leste, drenando, à jusante da mina de ferro de Timbopeba, as localidades de Bento Rodrigues (onde recebe os efluentes das minerações Samarco e CVRD, através do rio Santarém), Paracatu de Baixo, Gesteira, até desaguar no ribeirão do Carmo, no município de Barra Longa. A maior parte da trajetória do rio é acompanhada por estradas não pavimentadas. O acesso a esta área, a partir de Ouro Preto, faz-se pela MG-129.

A área de garimpo está localizada no município de Mariana sobre o Complexo Santa Bárbara (CPRM 1993). Este complexo é constituído por três tipos litológicos. O primeiro é um gnaisse tonalítico e trondhjemítico, freqüentemente bandado. O segundo tipo trata-se de uma rocha de composição granítica e foi observada injetando o gnaisse bandado trondhjemítico. O terceiro litotipo é ainda um granito mais claro e aparece na interface dos dois litotipos anteriormente descritos, que aparece como um diferenciado tardio. Observa-se ainda a ocorrência de rocha escura que aparece como xenólitos que podem ser classificados como anfibolitos ou como metadioritos. Localmente, na área do garimpo, esta rocha escura é de ocorrência predominante.

As atividades econômicas fortemente ligadas à mineração e atividades correlatas, que incluem boa parte do Quadrilátero Ferrífero, são as principais fontes de contaminação por metais pesados na cabeceira da Bacia do Rio Doce. De uma maneira geral, o garimpo é o principal responsável pela liberação de mercúrio em sistemas fluviais brasileiros. Para separar o ouro dos outros minerais, um concentrado previamente formado é amalgamado com mercúrio e a ganga contaminada separada. A seguir, o mercúrio é evaporado do amálgama, por queima direta, restando o ouro purificado.

Nas áreas de garimpo de ouro, cerca de 55% de Hg são lançados na atmosfera por sublimação durante a queima e cerca de 45%, na forma de Hg metálico que são perdidos diretamente para rios e solos durante as diferentes fases do processo de extração (Lacerda *et al.* 1987, Lacerda *et al*. 1997, Lacerda 1997a, Lacerda 1997b).

O presente trabalho visa contribuir para a qualificação e quantificação da dispersão de mercúrio nas águas e nos sedimentos de parte da bacia hidrográfica rio Gualaxo do Norte, na região do garimpo de Bento Rodrigues, verificando o impacto causado pela atividade de garimpo de ouro em Bento Rodrigues.

Metodologia

Amostras de água e sedimentos foram coletadas em fevereiro de 2007 em pontos do rio Gualaxo do Norte contemplando áreas à montante e à jusante, além da região do garimpo propriamente dita (coordenadas UTM dos pontos na Tabela 1). A amostragem de água (600 mL) foi realizada no canal do rio, filtradas, *in situ*, em membranas de 0,45 μm, transferidas para frascos de vidro âmbar, com adição de 0,8 mL HNO_3 (63% p/p d=1,43 g/cm^3) para manter o pH abaixo de 2. As amostras foram acondicionadas sob refrigeração para o transporte até o laboratório onde foram conservadas em geladeira até o momento da análise (Greenberg et al. 1992). As amostras de sedimentos foram coletadas nas partes do canal onde havia maior acumulação de finos. Cerca de 2 kg de amostras de sedimentos superficiais foram coletados com um amostrador de polietileno, acondicionadas em pacotes plásticos virgens, seguindo recomendações da EPA (USEPA 2001) e USGS (Shelton & Capel 1994). As amostras foram imediatamente transportadas para o laboratório em caixas de isopor refrigeradas. A seguir essas amostradas foram transferidas para recipientes plásticos, revestidos com pacotes de polietileno e deixadas secar à temperatura ambiente (cerca de 20 ^oC).

O teor de Hg nas amostras foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, técnica do vapor a frio (CVAAS) utilizando um equipamento FIMS 400 (Flow Injection Mercury System), Perkin Elmer. Para os sedimentos foram pesados em torno de 0,200 g de amostra em frascos de teflon com tampa. Primeiramente estas amostras são digeridas por uma mistura ácida em temperatura ambiente e, em seguida esta digestão é completada por aquecimento a 75°C por 4h. Após esta etapa, uma mistura oxidante (MnO_4^- 5% m/v e $S_2O_8^{2-}$ 5% m/v) é utilizada para levar todo o mercúrio a Hg^{2+}, seguido de novo aquecimento a 75°C por uma noite. Cloridrato de hidroxilamina (1,0 mL) 20% (m/v) é usado para eliminar o excesso do MnO_4^-. As amostras são, então, centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos, onde são dosadas quanto ao teor de Hg total por CVAAS. No caso de amostras de água, 20 mL são digeridas por uma mistura de HNO_3/H_2SO_4 (já contendo $MnO_4^-/S_2O_8^{2-}$) diretamente em balões volumétricos de 50 mL, sob aquecimento a 90°C por 2h. Na etapa final, 1,0 mL de cloridrato de hidroxilamina é adicionado à mistura.

Resultados

Os resultados das análises de Hg nas amostras de água e sedimentos (Tabela 1), coletadas no Garimpo de Bento Rodrigues, mostram que o teor de Hg nas águas está abaixo do permitido pela legislação brasileira (Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005) que é de 0,2 μg/L para águas Classe I (água doce), destinadas ao consumo. No entanto, os sedimentos apresentam teores consideráveis de Hg. As águas apresentam valores de pH variando de 7,0 a 7,7, Eh entre 171 mV e 215 mV, condutividade elétrica entre 14 μS/cm e 75,6 μS/cm e sólidos totais dissolvidos entre 8,9 mg/L e 48,2 mg/L.

Tabela 1-Teores de Hg total em água e sedimentos nas amostras coletadas no rio Gualaxo do Norte nas proximidades do Garimpo de Bento Rodrigues. As coordenadas se referem à quadrícula 23K.

Amostra	Coordenadas UTM dos pontos de coleta	Teor de Hg nas amostras de sedimento (mg/kg)	Concentração de Hg nas amostras de água (μg/L)	pH	Eh (mV)	Cond. Elétrica (μS/cm)	Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)
RGN 01	670920/7758911	0,60 ± 0,06	< 0,1	7,2	204	69,3	44,3
RGN 02	673115/7761518	0,13 ± 0,01	< 0,1	7,0	171	14,0	8,9
RGN 03	673181/7761226	0,47 ± 0,05	< 0,1	7,6	199	75,6	48,2
RGN 04	673540/7761301	0,20 ± 0,02	< 0,1	7,7	198	71,8	45,9
RGN 05	674318/7761198	0,69 ± 0,07	< 0,1	7,3	213	73,4	46,8
RGN 06	674098/7760501	0,38 ± 0,04	< 0,1	7,3	215	70,2	44,8
RGN 07	677884/7757690	0,19 ± 0,02	< 0,1	7,4	188	64,6	40,9

O ponto RGN 02 é um tributário não afetado pela atividade garimpeira, considerado como ponto de controle, onde em princípio, o teor de Hg deve ser mais baixo, o que foi confirmado pelos dados obtidos. Este ponto também apresentou os valores mais baixos de condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos. Os pontos RGN 03, RGN 04, RGN05 e RGN 06 se localizam no interior da área do garimpo. O valor mais elevado da concentração de

Hg no ponto RGN 05 pode ser explicado em função da localização do mesmo na área central do garimpo, local cuja contaminação deve ser mais acentuada e por um maior intervalo de tempo. Fica evidente ali o quadro de contaminação e dispersão deste elemento provocada por aquela atividade. Os teores de Hg são menores no ponto RGN 07, que fica a alguns quilômetros à jusante do garimpo, mas ainda assim, apresenta teor maior do que no ponto RGN 02, considerado de controle. O ponto RGN 01, que fica à montante do garimpo, também apresentou teor elevado de Hg (0,60 mg/kg). Este alto teor pode se dever ao garimpo de Antônio Pereira, hoje desativado, e por atividades dispersas e esporádicas de garimpeiros ao longo do alto curso do rio Gualaxo do Norte.

As variações dos teores de Hg nos sedimentos dos diferentes pontos amostrados se deve tanto à ocorrência no local da atividade de garimpo como também ao efeito de diluição gerado pelo carreamento, para a calha do rio Gualaxo do Norte, de sedimentos pobres em Hg oriundos de seus tributários. Estudos mais detalhados, tais como amostragem mais densa entre os pontos RGN 01 e RGN 03 e adensamento dos pontos de amostragem entre os pontos RGN 06 e RGN 07 devem ser realizados para apurar a distribuição deste elemento naquela faixa.

Conclusão

Apesar das ações educativas e de fiscalização, sobretudo as que ocorreram na última década, a região sudeste do Quadriláro Ferrífero continua palco de uma atividade garimpeira bastante significativa, sobretudo nos rios do Carmo e Gualaxo do Norte. Neste último, conforme levantado pelo presente trabalho, o mercúrio é utilizado de maneira bastante intensa, já que todos os sedimentos estudados apresentam o metal.

No caso da água, com base nos dados preliminares apresentados no presente trabalho, não se caracterizou valores considerados preocupantes. Este elemento encontra-se, provavelmente adsorvido nos hidróxidos e óxidos de ferro existentes no sedimento. Esta contaminação do sedimentos deve ser considerada como importante, já que a interação dos mesmos com a biota pode levar a processos de bioacumulação e biomagnificação, que podem em seus estágios mais avançados atingir a população ribeirinha da bacia. Dessa forma, estudos mais detalhados envolvendo água, sedimentos, plantas e peixes estão em fase inicial de desenvolvimento na região.

Referências

Borba R. P., Figueiredo B. R., Rawlins B., Maschullat J. 2000. Arsenic in Water and Sediment in the Íon Quadrangle, State of Minas Gerais, Brasil. *Applied Geochemistry,* 15(2): 181-190.

CPRM 1993. *Texto Explicativo – Mariana, folha SF. 23-X-B.* Programa levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Brasília, DNPM/CPRM, 183p.

Greenberg A. E., Cleresci, L. S. & Eateon A. D. (Eds) 1992 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th Ed. American Public Health Association. Washington DC.

Lacerda, L. D. ; Pfeiffer, W. C. ; Fiszmann, M. . Heavy Metal Distribution, Availability And Fate In Sepetiba Bay,Se-Brazil. Science of the Total Environment, v. 65, n. 10, p. 163-173, 1987.

Lacerda, L. D. ; Rochedo, E. R. R. ; Rosales, G. ; Campos, R. C. ; Hacon, S. Risk assessment of mercury in Alta Floresta, Amazon Basin. Water, Air and Soil Pollution, Kluwer Academic, Dordrecht, v. 97, p. 91-105, 1997.

Lacerda, L. D. . Contaminação por mercúrio no Brasil: Indústria vs Garimpo. Química Nova, São Paulo, v. 20, p. 196-199, 1997a

Lacerda, L. D. . Evolution of mercury contamination in Brazil. Water, Air and Soil Pollution, Amsterdam, v. 97, p. 247-255, 1997b

Shelton L.R & Capel P.D. 1994. Guidelines for collecting and processing samples of stream bed sediments for analysis of trace elements and organic contaminants for the National Water-Quality Assessment Program. U.S. Geological Survey, Open-File Report 94-458, Sacramento, California.

USEPA (*United States Environmental Protection Agency*). 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA-823-B-01-002. Washington DC.

A EDUCAÇÃO AMBIENTAL COMO INSTRUMENTO DE VERTICALIZAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL.

TEIXEIRA, V[1]; BORGES, M.S[2].

[1] Votorantim Cimentos Brasil,

E-mail: viviane.teixeira@votoran.com.br

CEP: 83540-000 Rio Branco do Sul. PR

[2] Universidade Federal do Paraná

GMGA: Grupo Multidisciplinar de Gestão Ambiental

CEP: 81531-990 – Curitiba. PR

RESUMO:

Um dos setores estratégicos para a afirmação de um país, como nação viável e competitiva, é a educação. O ensino precisa estar em harmonia com o ser humano, a tecnologia e o meio ambiente. A temática ambiental envolve um processo de conscientização da sociedade, no sentido de aprender a mudar seu relacionamento com a natureza. Para que a mudança seja global, precisa começar pela diferença local. Depende de cada cidadão criar com outros, uma ordem que ele mesmo vai vivenciar cumprir e proteger. Desta forma, nada melhor do que iniciar este processo de aprendizagem dentro de um ambiente que integre a instituição de ensino e a sociedade. Tal aprendizado deve ser levado para o dia-a-dia, fazendo com que a lição aprendida na escola seja transmitida em casa e desta forma seja multiplicada no local de trabalho. Nenhuma mudança acontece sem a educação. Somente o trabalho feito em equipe poderá transformar pessoas comuns em multiplicadores locais e globais. Quando os pais tomam conhecimento da educação dos filhos, este trabalho se torna referencial para a sociedade. O presente trabalho visa apresentar um estudo de caso desenvolvido pela empresa Votorantim Cimentos Brasil e escolas municipais da Região Metropolitana de Curitiba: Projeto de Educação Ambiental nas Escolas de Ensino Fundamental de Rio Branco do Sul e Itaperuçu/Paraná. A área ambiental é promissora e a educação exerce um papel relevante como agente de mudanças.

Palavras-chave: Educação ambiental, agentes multiplicadores, responsabilidade social.

ABSTRACT

One of the strategically sectors for the affirmation of a country, as viable and competitive nation, is the education. Necessary education to be in harmony with the human being, the technology and the environment. Thematic the ambient one involves a process of awareness of the society, in the direction to learn to change its relationship with the nature. So that the change is global, it needs to start for the local difference. It depends on each citizen to create with others, an order that he himself goes to live deeply to fulfill and to protect. In such a way, nothing better of what inside initiating this process of learning of an environment that integrates the institution of education and the society. Such learning must be taken for day-by-day, making with that the lesson learned in the transmitted in house and either in such a way multiplied school either in the workstation. No change happens without the education. The work made in team will only be able to transform common people into local and global multipliers. When the parents take knowledge of the education of the children, this work if he becomes referential for the society. The present work aims at to present a study of case developed for the Votorantim Company Brazil Cements and municipal schools of the Region Metropolitan of Curitiba: Project of Ambient Education in the Schools of Basic Education of Rio Branco do Sul and Itaperuçu/Paraná. The ambient area is promising and the education exerts an excellent paper as agent of changes.

Key Words: Ambient education, multiplying agents, social responsibility.

INTRODUÇÃO:

Os cuidados com a preservação do meio ambiente é um assunto de interesse mundial, o que fez com que os padrões do desenvolvimento sustentável e os métodos de planejamento sejam reproduzidos em todas as áreas (BORGES, 2003).

Atualmente, as empresas têm se voltado para a origem de seus problemas ambientais, buscando produção e tecnologias limpas que substituam os tratamentos convencionais, prevenindo e controlando o fator poluente (VALDERDE, 2005).

Produção limpa é tratar, reduzir e prever o desperdício durante o processo de produção e não somente após o seu surgimento. O processo produtivo resulta da aplicação de medidas eficientes no uso de matéria-prima, recursos naturais e energéticos, redução e eliminação de substâncias tóxicas e perigosas e desta forma, mitigar os impactos ambientais, criando um ambiente seguro tanto para o ser humano bem como para o meio ambiente (BRASIL, 1991, 1993, 1997; CNUMAD, 1992; AGENDA 21, 1994).

No entanto, faz-se necessário desenvolver cultura interna de educação ambiental para o uso harmônico dos recursos naturais e as novas tendências tecnológicas (SATO, 2004). *Ninguém se educa sozinho. Os homens se educam juntos, na transformação do mundo* (FREIRE, 2000).

A sociedade precisa investir e envolver as crianças neste processo, pois elas são a geração presente. Já dizia o sábio Salomão (Provérbios 22:6): *"Eduque a criança no caminho em que deve andar, e, quando for adulto não se desviará dele".*

As barreiras que tem inibido o crescimento sustentável no país devem-se a industrialização tardia, importação de tecnologia, baixos índices de pesquisa, desenvolvimento e inovação e, o descaso com a educação fundamental.

O trabalho de educação ambiental desenvolvido pela Votorantim Cimentos Brasil /PR, deve ser vivido e praticado nas escolas, no convívio dos lares e no ambiente de trabalho.

Antes de se buscar intervir na percepção ambiental, é preciso reconhecer e admitir que o grande mal que ameaça o meio ambiente e compromete a qualidade de vida em nosso planeta é fruto do desrespeito sobre como usar os recursos naturais. Essa é uma questão de consciência por parte dos governantes, empresários, instituições de ensino e todos os cidadãos de modo geral. Portanto, entendemos que o ensino deve servir de exemplo e referência nesta questão (FERRARO, 2005).

OBJETIVO:

Promover a aproximação e a educação continuada de profissionais de áreas do ensino com o setor produtivo na construção de conceitos inter-relacionados de Ciências, Ecologia e Educação Ambiental, tendo como objetivos específicos:

- Conscientizar os participantes a compreender e analisar as variáveis ambientais, sociais, tecnológicas e produtivas que possam afetar os resultados organizacionais, de forma a transformar os desafios ambientais em oportunidades de sustentabilidade;
- Proporcionar uma visão global e local da educação ambiental na sociedade e da gestão ambiental em organizações públicas e privadas.
- Orientar os participantes para decisões coerentes e adequadas ao melhoramento da qualidade ambiental, através do entendimento dos métodos adotados (aula expositiva realizada pela Votorantin com as escolas municipais da Região de Rio Branco do Sul e Itaperuçu).

METODOLOGIA:

Metodologia desenvolvida pela Votorantim Cimentos Brasil:

O projeto de Educação Ambiental com a comunidade de Rio Branco do Sul e Itaperuçu foi lançado no ano de 2004.

A temática é escolhida pelos professores das escolas a cada ano e desenvolvida pela Votorantim Cimentos Brasil, visando à conscientização ambiental nos municípios. Temas abordados: 2004 – ÁGUA; 2005 – COLETA SELETIVA; 2006 O AR QUE RESPIRAMOS; 2007 – AQUECIMENTO GLOBAL.

O objetivo deste projeto visa observar e analisar a promoção da Educação Ambiental no ensino fundamental brasileiro, tomando como base, as escolas do ensino fundamental de Rio Branco do Sul e Itaperuçu, envolvendo palestras e dinâmicas. As atividades propostas (palestras e dinâmicas) envolveram treinamento anual de aproximadamente 2500 alunos e 110 professores, sendo que os professores tornam-se multiplicadores para as demais turmas nas escolas em que atuam.

Visando a criação de senso crítico e da responsabilidade ambiental individual por meio da vinculação entre a ética, a educação, o trabalho e as práticas sociais. Após a conscientização alunos

e professores passam a exercer a função de multiplicadores nas 29 instituições participantes envolvendo também a comunidade.

A atividade é desenvolvida dentro das escolas, através da sensibilização, reflexão para promover o aprendizado e a mobilização dos alunos para a transformação da realidade ambiental.

A avaliação do impacto social desta intervenção da empresa dentro das escolas foi positiva, considerando que, por tratar-se de questão é tão emergente em que a sociedade precisa conhecer os fatos. E o conhecimento que temos tanto dentro da academia quanto na organização empresarial, não deve ficar retido. Como a chama nas mãos do atleta olímpico, precisamos passar estas informações à diante, começando pelas crianças. A educação é a vertente das mudanças, ou silenciamos diante das mudanças climáticas.

Desta forma, o aproveitamento das atividades feitas em conjunto, entre escolas municipais e departamento de meio ambiente da empresa e de órgãos governamentais (secretaria de meio ambiente), foi de grande relevância para a conscientização de todos os atores.

O estudo, as observações e a análise do programa realizado, se comparado com a educação básica, a gestão educacional e o desenvolvimento pessoal de países desenvolvidos, a experiência adquirida permitiu traçar um diagnóstico das redes de ensino de instituições públicas brasileiras.

Concluímos que, somente o poder transformador da educação, a valorização de talentos pessoais e o trabalho em equipe, permitem melhor qualidade de vida de toda a sociedade.

A prospecção futura consiste em aproximar as escolas de nível fundamental, pessoal qualificado de empresas e da universidade, para a concretização de um escopo: profissionalização da gestão educacional e o desenvolvimento de pessoas.

PRIMEIRA ETAPA:

A primeira etapa é elaborada através de uma programação com as escolas para que as atividades e visita na fábrica da Votorantim Cimentos Brasil em Rio Branco do Sul/PR sejam realizadas todas as quintas-feiras, com o apoio da Secretaria de Transporte do Município que cede o ônibus de transporte dos alunos e professores, e da Secretaria de Educação que se organiza para cumprimento da agenda anual.

Alunos e professores, durante duas horas e meia, participam do programa de conscientização no auditório da fábrica referente ao tema do programa, que foi escolhido para o ano. Participando das seguintes atividades:

- Apresentação de Vídeo Educativo
- Desenhos Animados

- Dinâmicas de Grupo
- Visita na área fabril (VCB-PR) para conhecerem o processo de fabricação de cimento
- Distribuição de brindes e kits educativos.

SEGUNDA ETAPA:

O Trabalho é desenvolvido com estudantes da 4º (escolas municipais) e 6º série (escolas estaduais) do ensino fundamental. Apos a finalização do programa de conscientização os alunos e professores desenvolvem, em conjunto com as demais turmas/séries, atividades de sensibilização como teatros, maquetes, cartazes, músicas e danças e outras formas de ensino, para as demais turmas das escolas em que eles estudam nas terças-feiras. Esta etapa é totalmente monitorada pelos voluntários da VCB-PR do Projeto para maior apoio às Escolas.

A Votorantim Cimentos Brasil - PR participa desta etapa nas seguintes atividades:

- Doações de coletores seletivos para que as escolas possam separar os materiais recicláveis, vender e comprar material de apoio aos alunos.
- Doações de material de apoio (apostilas, folder, temas ambientais, entre outros) para orientação dos professores às atividades realizadas nas escolas com enfoque ambiental.

As Secretarias de Meio Ambiente participam com:

- A pintura e colocação de tampas e alças nos 05 tambores por escola e efetuaram o transporte dos mesmos até o local.

TERCEIRA ETAPA:

No final do ano é realizada uma avaliação para verificar o aprendizado dos alunos.

As atividades criadas pelos alunos são apresentadas no final do ano aos 530 colaboradores da VCB-PR e 400 Prestadores de Serviço de forma que crianças venham a ensinar os adultos sobre questões ambientais, sensibilizando-os.

A Votorantim Cimentos premiará todas as escolas a partir de 2007 como formas de reconhecimento pelo desempenho de todos.

RESULTADOS ESPERADOS:

Maior comprometimento da VCB-PR com as partes interessadas, evidenciando seu papel de empresa ambientalmente correta, levando isso à comunidade da seguinte forma:

- Melhorando a imagem das populações de Rio Branco do Sul e Itaperuçu em relação à VCB.
- Agindo em conjunto com a sociedade de forma permanente e não pontual;
- Formando equipes de instrutores de áreas multidisciplinares integrando também os profissionais das diversas áreas da empresa.
- Conscientizando a população de entorno e despertando o interesse pela busca de soluções que minimizem a poluição ambiental na comunidade;
- Sensibilizando para a importância da preservação ambiental;
- Intervindo de forma positiva e construtiva no meio ambiente.
- Aumentando esforços para proporcionar informações sobre meio ambiente, que possam promover a conscientização popular.

INSTITUIÇÕES PARTICIPANTES DO PROJETO:

- 17 Escolas Municipais da Sede;
- 12 Escolas Estaduais;
- Secretaria Municipal de Educação, Transportes e Meio Ambiente – Rio Branco do Sul;
- Secretaria Municipal de Educação, Transportes e Meio Ambiente – Itaperuçu;

CONTRIBUIÇÃO DO GMGA (Grupo Multidisciplinar de Gestão Ambiental):

O GMGA - Grupo de Trabalho oriundo da Universidade Federal do Paraná tem como estratégia de ação:

- Prospectar interface entre os laboratórios de excelência da instituição, o Setor Produtivo e Órgãos do Governo.

Um dos grandes desafios das políticas públicas do Brasil atualmente é aprimorar o modelo de desenvolvimento econômico que foi constituído ao longo das últimas décadas e que colocou o País numa posição de destaque face aos países em desenvolvimento.

A responsabilidade das instituições de ensino superior tem também outro aspecto que precisa ser considerado: Como formadores de mão-de-obra especializada, é preciso despertar a atenção das crianças hoje para que os alunos de graduação e pós-graduação do amanhã possam dispor de ferramentas básicas, que lhes permitam exercer suas atividades profissionais de forma "limpa". Não devemos esquecer que, além de formar químicos, biólogos e outros profissionais, estamos contribuindo para a formação de cidadãos compromissados com a nação.

Assim, torna-se premente o desenvolvimento ainda mais expressivo da perspectiva Ambiental, base de seu progresso e aplicações presentes e futuras. Também é essencial fomentar vigorosamente sua integração com outras áreas da Ciência, forjando novos limiares do conhecimento, em benefício de toda a sociedade.

Diante deste contexto, o GMGA disponibiliza cursos e palestras (ROADSHOW) em educação e gestão ambiental empresarial, tendo em vista o crescimento da demanda de mão-de-obra qualificada no setor ambiental e com o propósito de estabelecer bases sólidas para uma gestão eficaz na sociedade civil e nas organizações. Além de promover a reutilização sustentável de resíduos sólidos industriais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Os profissionais da área do ensino e da pesquisa têm a função ainda mais importante de prospectar e manter o suporte técnico a qualquer ação que venha a possibilitar a implantação de projetos neste sentido.

Sendo a Educação Ambiental um referencial teórico, metodológico e prático, tem como matriz a instrumentalização da ciência moderna e a proposição de referenciais pedagógicos e éticos para superação da fragmentação da educação contemporânea, tendo como garantia a sociodiversidade.

Neste aspecto, concordamos com *Al Gore*: “Todos e cada um de nós podem mudar essa situação, na maneira que vivemos nosso dia-a-dia e nos tornarmos parte da solução”.

REFERÊNCIAS:

1. Borges, M.S. Proposta para o Estabelecimento de um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de Ensino e Pesquisa: Estudo de caso dos Laboratórios da Biologia Celular. UFPR (2003).
2. BRASIL. Ministério da Educação – MEC: Instituto Nacional de estudos e Pesquisas Educacionais - INEP. Educação ambiental. Em aberto. Brasília, DF: Universidade de Brasília, 1991.
3. BRASIL. Ministério da Educação – MEC: Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas Educacionais - INEP. Educação ambiental: experiências e perspectivas. Brasília, DF: INEP, 1993.
4. BRASIL. Ministério da Educação e do Desporto – MEC. Educação ambiental. Brasília, DF: Coordenação de Educação Ambiental - MEC, 1997.
5. CONFERÊNCIA das Nações Unidas Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento Humano – CNUMAD – 1992. AGENDA 21, Ed. brasileira. Brasília, DF: Ed. do Senado Federal, 1994.
6. FERRARO, Luiz Antônio. Encontros e caminhos: formação de educadoras (es) ambientais e coletivos educadores. Brasília: MMA, Diretoria de Educação Ambiental, 2005. 358 p.
7. FREIRE, Paulo. Educação como prática de liberdade. Rio de Janeiro, RJ: Paz e Terra, 1967/ 24 ed. 2000.
8. GUIMARÃES. Mauro. A dimensão ambiental na educação. Campinas, SP: Papirus, 1995. (Coleção Magistério: Formação e Trabalho Pedagógico).
9. SATO, Michèle. Debatendo os desafios da Educação Ambiental. Dilemas da EA, em 5 considerações (Palavras-chave: sustentabilidade, cidadania, política), 2004.
10. SATO, Michèle. Formação em educação ambiental - da escola à comunidade. Perspectivas do fortalecimento da EA escolarizada (Palavras-chave: escolas, temática ambiental, formação de professores), 2004.
11. VALVERDE, S, R., Elementos de Gestão Ambiental Empresarial, Editora UFV, 2005.

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE CNPS E SUAS RELAÇÕES COM METAIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DE CANANÉIA, (SP) - INVERNO DE 2005

Gláucia B. B. Berbel [1], Eduardo P. Amorim [2], Marcelo Rodrigues[3], Michel M. Mahíques[3], Débora Fávaro[2] & Elisabete de Santis Braga [1]

[1] Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT , [3] Laboratório de Matéria Orgânica-LMO - Instituto Oceanográfico – USP**,** Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-120, glauciaberbel@uol.com.br; edsbraga@usp.br

[2] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LAN/CRPQ
Av. Professor Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, 05508-000

ABSTRACT
The Cananéia estuary is localized in the southwestern of São Paulo State and it is considered one of the most preserved estuaries in Brazil. Thirteen shallow sediments were sampled during winter 2005. In this study, the Cananéia Island was divided in three sectors: Mar de Cananéia (sector 1), Baía de Trapandé (sector 2) and Mar de Cubatão (sector 3). This study presents the results of percentages of organic carbon (C org), total nitrogen (TN), total sulfur (TS), organic phosphorus (P org), inorganic phosphorus (P inorg) and grain-size analyses. In adition, the metals total iron (Fe), thorium (Th) and uranium (U) were analysed by neutronic activation analysis in order to stablish the relationship with the organic matter components (C org, TN, TS and P org) and inorganic phosphorus (P inorg). The molar ratios of C/N in 50% of stations showed values from 17 to 20 that reveal the continental inputs. The C/S molar ratio were from 4 to 11 and showed brackish and marine influences.

Key words: organic matter, Cananéia estuary, metals and phosphorus.

INTRODUÇÃO

O estuário de Cananéia situa-se no sudoeste do Estado de São Paulo (Fig. 1) entre as latitudes 24 °53' S e 25° 02' S e 47°50' W e 48°54' W. A Ilha de Cananéia foi divida em três áreas para esse estudo: Mar de Cananéia (área 1), Baía de Trapandé (área 2) e Mar de Cubatão (área 3). A região é considerada com um dos estuários mais preservados do Brasil, integrando uma APA (Área de Proteção Ambiental). A região em temos de nutrientes é considerada eutrófica por Braga (1995). As regiões do Mar de Cubatão e Mar de Cananéia apresentam baixos conteúdos de lamas devido à forte dinâmica de correntes junto ao fundo, sendo maiores que 1 $m.s^{-1}$. Grande parte dos sedimentos nessa área é arenosa (Barcellos *et. al.* 2005).

Materiais e Métodos.

Amostragem

As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas, em 13 pontos, em setembro de 2005, utilizando um amostrador tipo van Veen. Os sedimentos foram acondicionados em sacos plásticos, identificados e congelados a -20°C. Posteriormente, as amostras foram secas a 60 °C e maceradas, utilizando-se a fração < 2mm para as determinações analíticas.

Determinação de Carbono, Nitrogênio e Enxofre no sedimento

As amostras de sedimento seco foram previamente lavadas com solução de HCl 10 % para a eliminação do $CaCO_3$ e após a sua eliminação procedeu-se a lavagem com água destilada. As amostras foram secas. As alíquotas para a análise de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre foram determinadas por meio do analisador de marca LECO (modelo CNS-2000).

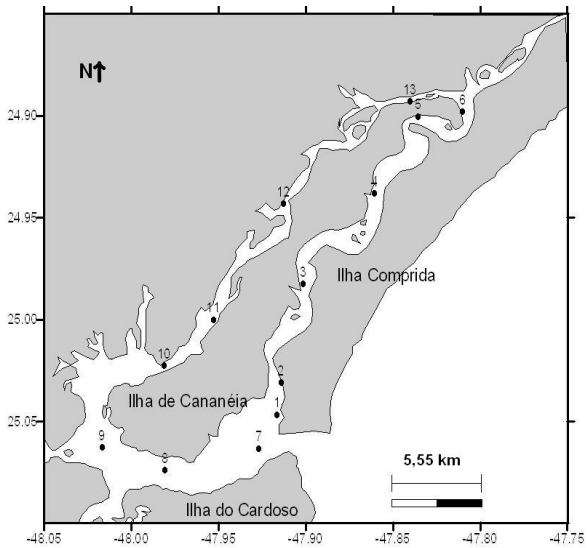


Figura.1 - Localização dos pontos de coleta - Cananéia.

Determinação de $CaCO_3$ biodetrítico

Os conteúdos de carbonato biodetrítico foram obtidos por diferença de peso após ataque com solução ácida de 1M HCl (Ingram, 1971).

Determinação de P org e P inorg

A determinação do fósforo orgânico (P org) seguiu as recomendações de Aspila *et al.* (1976), pesando-se 0,5000 g de sedimento seco em balança analítica de precisão ± 0,0005 g e colocado em agitação com 50 mL de HCl 1 M por 16 horas para a obtenção de P inorg. Para a determinação de P total outra alíquota de 0,5000 g de sedimento seco foi transferida para um cadinho e calcinada a 550° C por 1h 30 min. e posteriormente extraído com HCL 1 M pelo mesmo período de tempo. Os extratos para determinação de fósforo foram analisados segundo as recomendações de Grassholf *et al.* (1983). O P org é obtido então pela diferença entre P total e Pinorg. As unidades são expressas em μmol g^{-1} e o sedimento padrão utilizado para a certificação do P total foi o NIST 1646 (Estuarine Sediment), obtendo-se 90 % de recuperação.

Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiramento e pipetagem, como descrito em Suguio (1973).

Análise de metal por ativação neutrônica.

Amostras de sedimentos (duplicata), materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Soil-7 (IAEA) e BEN (Basalt-IWG-GIT) e os padrões sintéticos dos elementos analisados foram irradiados por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Foram feitas duas séries de contagem: a primeira após uma semana e a segunda, após 20 dias de decaimento. Na primeira contagem puderam ser identificados os radioisótopos: ^{76}As, ^{82}Br,^{122}Sb, ^{239}Np (U). Na segunda contagem foram identificados: ^{60}Co, ^{51}Cr, ^{59}Fe,^{181}Hf, ^{86}Rb, ^{46}Sc, ^{233}Pa (Th) e ^{65}Zn.

Análise estatística

Foram realizados tratamentos estatísticos por agrupamento gerando dendrograma com o uso do programa MVSP® 3.1, com distância euclidiana. Os parâmetros utilizados para as análises foram o Corg, N total, S total, P org, P inorg, granulometria, teor de $CaCO_3$ e metais. A análise de correlações de Spearman foi efetuadas com auxílio do software SPSS® 13.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados sedimentológicos (teores de areia, carbonatos e de lama) e geoquímicos (carbono orgânico, nitrogênio total, enxofre total, fósforo inorgânico e orgânico) obtidos nos sedimentos superficiais de Cananéia obtidos no inverno de 2005 estão apresentados na tabela 1, sendo que os dados de granulometria foram obtidos por Perretti (2006). Observou-se que 76 % das amostras apresentam características arenosas, que revela a influência da forte dinâmica de correntes (> 1m.s^{-1}) como também foi observado por Barcellos *et al.* (2005), acarretando conseqüências nos valores nos conteúdos da matéria orgânica quanto de elementos metálicos nos sedimentos.

Tabela 1 – Valores dos componentes da Matéria Orgânica (CNSP) e elementos metálicos.

Estação	%Silte+Arg	%Areia	$CaCO_3$	C org. %	S Total %	N total %	C/N	C/S	P org μmol g^{-1}	P inorg μmol g^{-1}	Fe %	Th μg g^{-1}	U μg g^{-1}
1	0,7	99,3	2,1	0,14	0,01	0,01	20	35	< LQ	1,01	0,16	0,9	0,4
2	0,7	99,3	2,0	0,86	0,28	0,04	23	8	2,38	2,21	1,21	3,7	2,2
3	4,1	95,9	3,0	0,95	0,28	0,06	18	9	0,86	3,68	1,25	3,9	1,8
4	85,5	14,5	7,1	3,80	0,77	0,27	16	13	6,40	26,14	4,67	13,1	3,7
5	12,6	87,5	2,6	0,85	0,47	0,04	27	5	1,61	2,93	1,34	8,1	1,6
6	0,0	100,0	0,0	0,22	0,01	0,03	8	46	0,25	1,27	0,18	0,9	0,5
7	3,5	96,5	4,1	0,16	0,01	*	-	-	0,57	1,47	0,26	0,9	0,3
8	18,8	81,2	3,4	0,91	0,17	0,06	18	14	2,90	3,70	1,24	3,3	1,3
9	49,5	50,5	8,7	2,94	1,02	0,30	12	8	9,35	7,84	2,95	8,6	3,2
10	0,6	99,4	1,6	0,48	0,08	0,06	9	15	1,58	1,44	0,52	2,3	2,0
11	20,4	79,6	2,9	2,26	0,65	0,14	19	9	4,09	4,23	1,56	5,3	2,1
12	11,5	88,5	1,9	0,96	0,16	0,03	38	16	2,21	1,15	0,85	5,3	2,8
13	0,1	99,9	1,0	0,17	0,01	*	-	33	1,53	2,57	0,27	3,2	0,6
Média	16,0	84,0	3,1	1,13	0,30	0,09	19	18	2,81	4,59	1,27	4,6	1,7
Máx	85,5	100,0	8,7	3,80	1,02	0,30	38	46	9,35	26,14	4,67	13,1	3,7
Mín	0,0	14,5	0,0	0,14	0,01	0,01	8	5	0,25	1,01	0,16	0,9	0,3
DP	25,0	25,0	2,4	1,16	0,33	0,10	8	13	2,66	6,73	1,28	3,6	1,1

* - abaixo do limite de detecção do equipamento (< 0,001 %).

O dendrograma (Fig. 2) mostra que as estações amostradas podem se reunir em 3 grupos: i) grupo I - formado pelas lamas (estação 4 e 9, acima de 50 % de lama), ii) grupo II – formado por amostras com teores acima de 99% de areia (1, 2, 6, 10 e 13) e iii) grupo III- composto por estações que possuem teores de areia, de médios a altos (79,6 a 96, 5%).

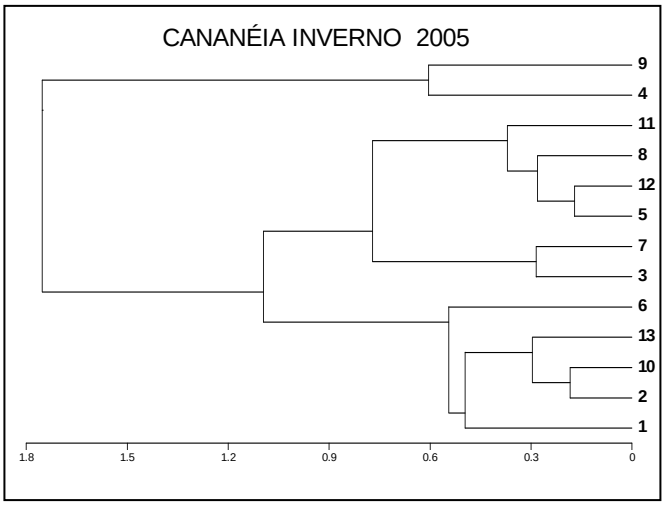


Fig. 2- Dendrograma mostrando os agrupamentos – Cananéia, 2005.

Com relação aos valores da razão C/N, segundo Mackenzie *et al.* (1993), no bentos marinho, a relação C:N:P é de 550 :30:1, enquanto na matéria orgânica acumulada é de C:N:P de 250:20:1. Ainda há outros intervalos para as razões C/N, ou seja, valores entre 5-7 indicam material de zooplâncton, bactérias e fitoplâncton, de 8 -12 indicam misturas de material fitoplanctônico e plantas terrestres e os valores de C/N da ordem de 20, indicam origem continental (Barcellos *et al.*, 2005). Na região estudada, 50 % dos valores da razão C/N estão entre 17 e 20, o que indica aportes continentais, principalmente na estação 12, onde o C/N atingiu valor de 38. Não houve valores de C/N que indicassem a presença de material de origem fitoplanctônica. Quanto aos valores da razão C/S para sedimentos em águas oxigenadas, segundo Wolfe *et al.* (1995), observam-se valores entre 1,5 e 4,0 (marinho); de 4-11(salobra com influencia marinha), de 11-17 (salobra com influencia de água doce) e acima de 17 (influencia de água doce). Das estações estudadas, 41% estão na faixa de salobras com influência marinha. As estações 6 e 13 estão de acordo com valor estipulado (> 17, de influência de água doce), pois recebem influência das águas de Iguape.

Os valores mais altos de C org, N total, S total, P org, Fe, Th e U foram encontrados nas estações 4, 9 e 11 devido à essas estações apresentarem maiores teores de sedimentos pelíticos .Quanto às correlações de Spearman, observa-se que os componentes da matéria orgânica, C org, N total, S total e P org estão altamente correlacionados ($r_s > 0,70$) (Tab. 2).

Tabela 2- Correlação entre os parâmetros analisados

	C org	S Total	N total	C/N	C/S	P org	P inorg	Fe	Th	U	% lama	%Areia	$CaCO_3$
C org	1,00												
S Total	**0,89**	1,00											
N total	**0,71**	**0,78**	1,00										
C/N	0,01	-0,01	-0,50	1,00									
C/S	-0,55	**-0,85**	-0,50	-0,24	1,00								
P org	**0,83**	**0,82**	0,65	0,15	-0,47	1,00							
P inorg	**0,73**	**0,83**	**0,88**	-0,27	-0,62	0,70	1,00						
Fe	**0,90**	**0,97**	**0,78**	-0,03	**-0,79**	**0,83**	**0,89**	1,00					
Th	**0,86**	**0,91**	0,54	0,25	**-0,72**	**0,77**	0,68	**0,91**	1,00				
U	**0,89**	**0,81**	0,63	0,03	-0,55	**0,80**	0,52	**0,77**	**0,84**	1,00			
%lama	**0,81**	**0,79**	0,62	0,13	-0,60	**0,83**	**0,76**	**0,86**	**0,83**	0,61	1,00		
%Areia	**-0,81**	**-0,79**	-0,62	-0,13	0,60	**-0,83**	**-0,76**	**-0,86**	**-0,83**	-0,61	-1,00	1,00	
$CaCO_3$	0,52	0,54	0,65	-0,05	-0,64	0,57	**0,70**	0,64	0,52	0,30	**0,83**	**-0,83**	1,00

Com relação aos componentes inorgânicos, como Fe, Th , U e P inorg, eles também estão altamente correlacionados entre si, havendo a grande possibilidade de ocorrência de minerais de fósforo ligado a ferro (óxidos–hidróxidos de ferro ou $Fe_3(PO_4)_2$, por exemplo) e com Th e U relacionados à apatita.

Como a região de Cananéia apresenta vegetação de mangue preservada, há importante aporte de matéria orgânica oriunda do continente (vide relação molar C/N), o que pode acarretar o seqüestro desses elementos metálicos via de ácidos húmicos, contribuindo à explicação da alta correlação entre C org, N total, P org e S total com Fe, U e Th observada. Com relação ao carbonato, este componente apresenta com altas correlações com a concentração de Fe, teores de lama e principalmente com o P inorg, sendo que esse último pode estar relacionado com a CFAP (carbonato fluorpatita) proveniente de biodetritos.

Desta forma, a correlação entre os metais e a matéria orgânica, com altos valores em sedimentos mais finos foi evidenciada neste estuário, que está influência de baixa ação antrópica, o que demonstra que mecanismos naturais de associação entre a matéria orgânica, neste caso avaliada em teores de Corg, N total, P org, S total e o metais ocorrem naturalmente, via processos biogeoquímicos.

REFERÊENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aspila, K. I. H. Agemian, A. S. & CHAU, Y., 1976. A semi-automatic method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, **101**: 187-197.

Barcellos, R. L., Berbel, G. B. B., Braga, E. S. & Furtado, V. V., 2005. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia- Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* , 19 (**1**): 22-36.

Braga, E de S. 1995. Nutrientes Dissolvidos e Produção Primária do Fitoplâncton em 2 Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, IOUSP, 2v.

Byers, C.; E. L. Mills & P. L. Stewart., 1978. A comparasion of methods of determining organic carbon in marine sediments, with sugestions of a standard methods. Hydrobiologia, 58 (1): 43-47.

Grasshoff, K.; Ehrhardt, M. & Kremling, K., 1983. Methods of Seawater Analysis, 2nd ed. Weinhein, Verlag Chemie. 419p.

Ingram, R. L.,1971. Sieve analysis. *In*: CARVER, R. E. (ed.) Procedures in Sedimentary Petrology. New York, Wiley-Interscience. p:49-67.

Mackenzie, F. T.; Ver, L.M ; Sabine,C & Lane, M. 1993. C, N, P, S Global biogeochemical cycles and modeling of global change. Biogeochemical Cycles and Global Change. NATO ASI Series. Series I: Global Environmental Change, Vol. 4. Spring –Verlag Berlin Heidelberg.

Perretti, A. R. 2006. Estudo biogeoquímico das águas de fundo e de matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.106 p.

Suguio, K. 1973 Introdução à Sedimentologia. São Paulo, Ed Edgard Blücher/EDUSP.317p.

Wolfe, K. J; Dale, P.J. & Brusnkill, G. J. 1995. Sedimentary C/S relationship in large tropical estuary : evidence of refractory carbon inputs from mangroves. Geo-Marine Letters, **15** : 140-144.

Geoquímica preliminar dos ortoanfibolitos da Bacia Italva, setor central da Faixa Ribeira

Diana Ragatky[1], Juliana Maceira[1], Beatriz Paschoal Duarte[1], Sergio Valente[2] e Marcio Parisotto[1]
1. *TEKTOS* (Grupo de Pesquisa em Geotectônica)/Faculdade de Geologia/Universidade do Estado do Rio de Janeiro
2. *TEKTOS* (Grupo de Pesquisa em Geotectônica)/ Faculdade de Geologia/Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro

Abstract This paper presents the preliminary results on the petrology of the orthoamphibolites from the Italva basin, central segment of Ribeira belt. Lithogeochemical data indicate that these orthoamphibolites constitute three distinct magmatic series: tholeiitic, calc-alkaline and alkaline (alkaline not included in this report). Quantitative analyses of lithogeochemical data and petrological criteria show that the tholeiitic orthoamphibolites comprise three magmatic suites, whereas the calcalkaline ones constitute only one suite. These data seem to confirm a back-arc tectonic setting for the Italva basin.

Key words: orthoamphibolite, Italva basin, Ribeira belt

INTRODUÇÃO

A Faixa Ribeira (Almeida *et al*. 1973) compreende um complexo cinturão de dobramentos e empurrões gerado no Neoproterozóico/Cambriano, durante a Colagem Pan-Africano/Brasiliana, na borda sul/sudeste do Cráton do São Francisco (Cordani *et al*. 1967).

Com base no mapeamento geológico detalhado, análise petrográfico-petrológica, estrutural e geocronológica, Heilbron *et al*. (2000) concluíram que a estruturação atual do segmento central da Faixa Ribeira é definida pelos seguintes domínios tectono-estratigráficos: 1) Terreno Ocidental: representa a margem retrabalhada do Cráton do São Francisco. É constituído pelo Domínio Autóctone e duas escamas de empurrão (domínios tectônicos Andrelândia e Juiz de Fora) imbricadas de SSE para NNW em direção ao Cráton do São Francisco; 2) *Klippe* Paraíba do Sul: constitui uma escama de empurrão localizada no Domínio Juiz de Fora e que ocupa a zona de charneira da megasinforma homônima; 3) Terreno Oriental: representa outra microplaca ou bloco cratônico (Campos Neto e Figuereido 1995). Inclui os seguintes compartimentos: a) o Domínio Costeiro (ou Serra do Mar, Campos Neto e Figuereido 1995), que constitui o *locus* do Arco Magmático Rio Negro **(**Tupinambá *et al*. 1998.); b) as K*lippes* Cambucí e Italva (Tupinambá e Heilbron 2002). O contato entre os terrenos Ocidental e Oriental é marcado por uma importante descontinuidade estrutural caracterizada por uma zona de cisalhamento de mergulho NW: o Limite Tectônico Central (ou *Central Tectonic Boundary*, CTB, Almeida *et al*. 1998); e 4) Terreno Cabo Frio: está localizado no litoral do Estado do Rio de Janeiro e apresenta estruturas com direção NW, a diferença do resto da Faixa Ribeira, que apresenta orientação NE (Schmitt *et al*. 1999).

As rochas da *Klippe* Italva, alvo da presente pesquisa, são paragnaisses com intercalações de mármores. Camadas métricas a centimétricas de anfibolitos ocorrem nos pacotes gnáissicos, especialmente no contato com os mármores. A paragênese metamórfica destas rochas indica metamorfismo em facies anfibolito. Com base em dados geoquímicos, os anfibolitos foram caracterizados como tipo *N-MORB* por Grossi Sad e Dutra (1988). Uma lente de anfibolito do Grupo Italva foi datada pelo método U-Pb em zircão por Heilbron e Machado (2003), obtendo uma discórdia com intercepto superior a 848 ± 11 Ma e intercepto inferior a 500 ± 7 Ma, interpretado pelos autores como a idade de cristalização e metamorfismo, respectivamente. Valores de ε_{Nd} calculados para a idade de cristalização (*ca* 850 Ma) indicam o caráter juvenil dessas rochas (Ragatky *et al*. 2004). Essa idade (850 Ma) é semelhante àquela obtida para metabasitos da Faixa Araçuaí (continuação para o norte da Faixa Ribeira), com características de basaltos *N-MORB* e interpretada como remanescente de assoalho oceânico (Pedrosa-Soares *et al*. 1998) . Essa semelhança na idade, aliada às características litogeoquímicas dos anfibolitos do Grupo Italva, levaram Heilbron e Machado (2003) a considerar as rochas em questão como representantes de um paleo-oceano entre o cráton e um bloco continental a leste.

Este trabalho apresenta os resultados preliminares de um estudo litogeoquímico dos anfibolitos das regiões de Itaocara e Italva, no norte do Estado do Rio de Janeiro. Ambas as áreas estão incluídas na sequência metavulcanossedimentar Italva. No campo, os anfibolitos ocorrem tanto como corpos tabulares paralelos ao bandamento dos gnaisses e mármores encaixantes como discordantes, apresentando-se, frequentemente, boudinados. A petrografia mostrou que os anfibolitos são constituídos de hornblenda, plagioclásio, diopsídio, biotita e quartzo e, subordinadamente, de zircão, titanita e minerais opacos.

LITOGEOQUIMICA

Como parte do presente estudo foram analisadas, para determinação de elementos maiores e traços (incluindo os elementos terras raras), treze amostras de anfibolitos do Grupo Italva. Análises litogeoquímicas inéditas disponíveis de outras cinco amostras e dados compilados na literatura (Grossi Sad e Dutra 1988) totalizaram vinte e três análises. A distinção química entre anfibolitos orto e paraderivados foi realizada seguindo-se os critérios tradicionais constatando-se que somente uma amostra possui características de paraderivada, tendo sido, conseqüentemente, excluída do estudo. Do total de amostras, três correspondem a rochas ultrabásicas, dezessete a básicas e duas são intermediárias.

Caracterização de Séries Magmáticas

O diagrama álcalis totais *versus* sílica (diagrama TAS, LeMaitre 1989; Irvine e Baragar 1971), apresentado na Figura 1A, mostra que todas as amostras se situam no campo subalcalino. Já no diagrama Nb/Y *versus* Zr/TiO_2

(Winchester e Floyd 1977), duas amostras plotam francamente no campo alcalino (Fig. 1B). Porém, quando se considera a norma CIPW, outras três amostras apresentam características de rochas alcalinas, possuindo nefelina normativa (duas amostras de rochas ultrabásicas e uma de rocha básica). A Fig. 1C mostra o diagrama AFM (Irvine e Baragar 1971) onde se verifica que: a) quatro amostras plotam no campo calcioalcalino; e b) quinze amostras se situam no campo toleítico.

A amostra SP-JM-04b, embora plote no campo calcioalcalino, tem valor de La_n/Yb_n = 1,99 (ver Tabela 1), sendo um valor considerado baixo para basaltos calcioalcalinos. Adicionalmente, verifica-se que no diagrama AFM essa amostra se situa muito próxima ao limite dos campos toleitico e calcioalcalino. Dado que esse limite muda segundo os diferentes autores, neste trabalho essa amostra foi incluída no grupo dos anfibolitos da série toleítica.

A partir das considerações acima realizadas, as rochas estudadas podem ser classificadas em três séries: alcalina, calcioalcalina e toleítica. No presente trabalho, somente serão tratados os dados das amostras toleiticas e das calcioalcalinas de composições básica e intermediária.

Discriminação de Suítes

Anfibolitos da Série Toleítica Para a discriminação de suítes foram utilizados critérios apresentados na literatura por Bellieni *et al*. (1983) e Hergt *et al*. (1991), como teor de TiO_2 (2%peso<TiO_2 <2%peso) e razão Ti/Y (310<Ti/Y<310), e razões entre elementos imóveis incompatíveis (La/Yb) normalizados pelos valores do condrito de Boynton (1984). A Tabela 1 apresenta estas características para as rochas da série toleítica.

Tabela 1 – Características químicas dos anfibolitos da série toleítica e discriminação de suítes (1:dados inéditos; 2: dados extraídos de Grossi Sad e Dutra 1988)

Amostra	MgO	TiO_2	Suite	Ti/Y	Suite	La_n/Yb_n	Referências
ital-11-23	4,00	0,74	baixo TiO_2	170,38	baixo TiO_2	0,92	1
SM-07/08-2c	9,52	0,68	baixo TiO_2	213,95	baixo TiO_2	3,48	1
SM-JM-11b	8,42	0,37	baixo TiO_2	199,45	baixo TiO_2	2,42	1
IT-NM-16	2,94	0,63	baixo TiO_2	234,26	baixo TiO_2	3,29	1
SMN-NM-21	5,89	1,58	baixo TiO_2	219,62	baixo TiO_2	0,57	1
SP-12-44	13,16	0,35	baixo TiO_2	192,51	baixo TiO_2	1,69	1
SP-13-14.e	5,02	1,90	baixo TiO_2	313,34	alto TiO_2	1,57	1
SP-JM-04b	6,70	1,7	baixo TiO_2	304,43	baixo TiO_2	1,99	1
gs1	7,31	2,00	no limite				2
gs2	5,48	1,50	baixo TiO_2				2
gs3	9,63	0,46	baixo TiO_2				2
gs4	9,53	0,48	baixo TiO_2				2
gs5	10,85	0,34	baixo TiO_2				2

Pela Tabela 1 verifica-se que todos os anfibolitos da série toleítica são de baixo TiO_2, sendo que, em relação à razão Ti/Y, a amostra SP-13-14 apresenta valor pouco mais alto, porém, bem próximo ao limite entre suítes de baixo- e alto-TiO_2 (Ti/Y = 310).

A utilização de critérios petrológicos (relações entre MgO e La_n/Yb_n) leva às seguintes considerações: 1) os anfibolitos em estudo apresentam um amplo intervalo de teores de MgO, desde muito elevados (13,16 %peso) até muito baixos (2,94 %peso); 2) amostras com teores semelhantes de MgO (SP-13-14e e SMN-NM-21) têm diferenças de razões La_n/Yb_n a um fator próximo de 3; e 3) os valores de La_n/Yb_n discriminam três grupos de rochas (Fig. 2A e 2B): a) La_n/Yb_n menor que 1 (0,57 e 0,92), característico de basaltos *N-MORB*; b) La_n/Yb_n entre 1,57 e 1,69 *(E-MORB*); e c) La_n/Yb_n entre 2,42 e 3,48 (*E-MORB* ou intraplaca continental).

Anfibolitos da Série Calcioalcalina Com relação às amostras calcioalcalinas, e seguindo os mesmos critérios que os usados para as amostras toleíticas, pode-se observar (Tabela 2) que teores de MgO semelhantes (3,05 e 3,52) apresentam razões La_n/Yb_n muito próximas (6,00 e 6,36; Fig. 2C). Já a amostra com maior teor de MgO apresenta o maior grau de fracionamento. Conseqüentemente, é provável que as três rochas da série calcioalcalina formem uma única suíte de rochas cogenéticas.

Tabela 2 – Características químicas dos anfibolitos calcioalcalinos e discriminação de suítes

Amostra	MgO	La_n/Yb_n
SI	8,77	7,16
SP-JM-08a	3,05	6,00
SP-JM-08b	3,52	6,36

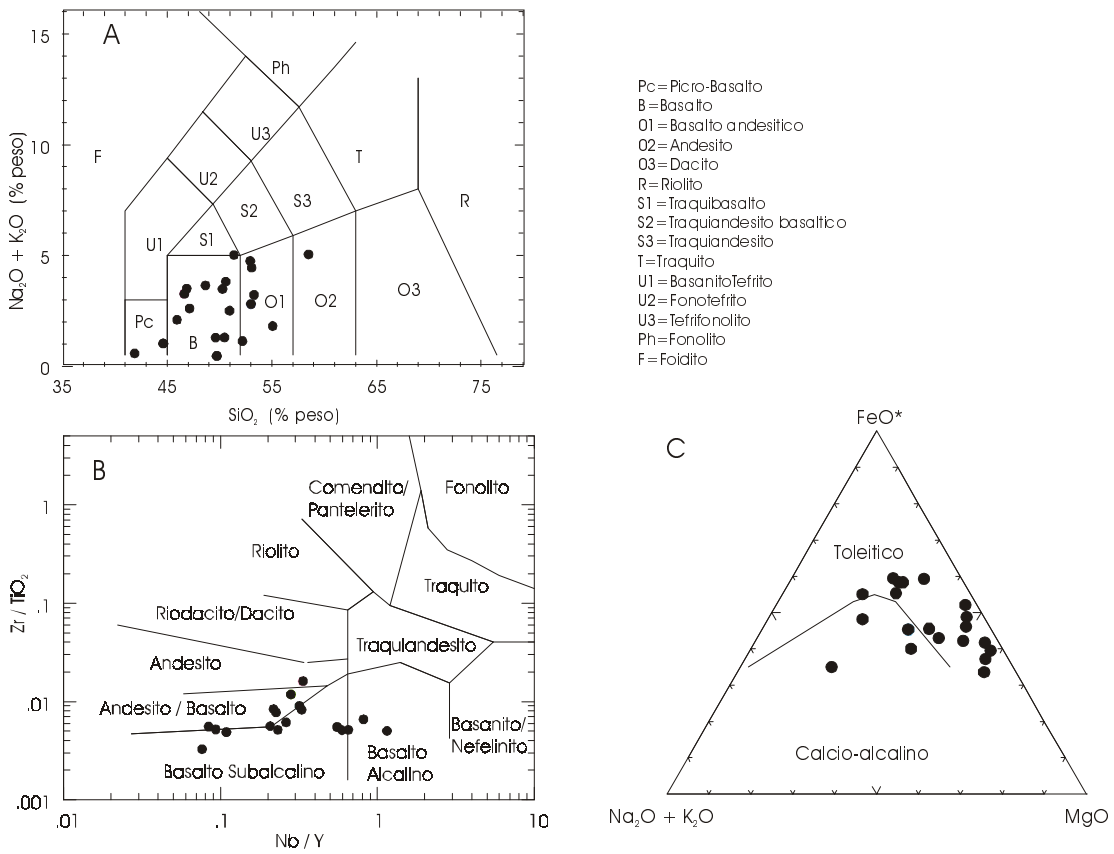


Figura 1: A) Diagrama de classificação de rochas com base em elementos maiores (LeMaitre 1989; Irvine e Baragar 1971; B) Diagrama de classificação de rochas com base em elementos traços imóveis (Winchester e Floyd 1977); C) Diagrama AFM (Irvine e Baragar 1971) de discriminação de séries toleítica e calcioalcalina.

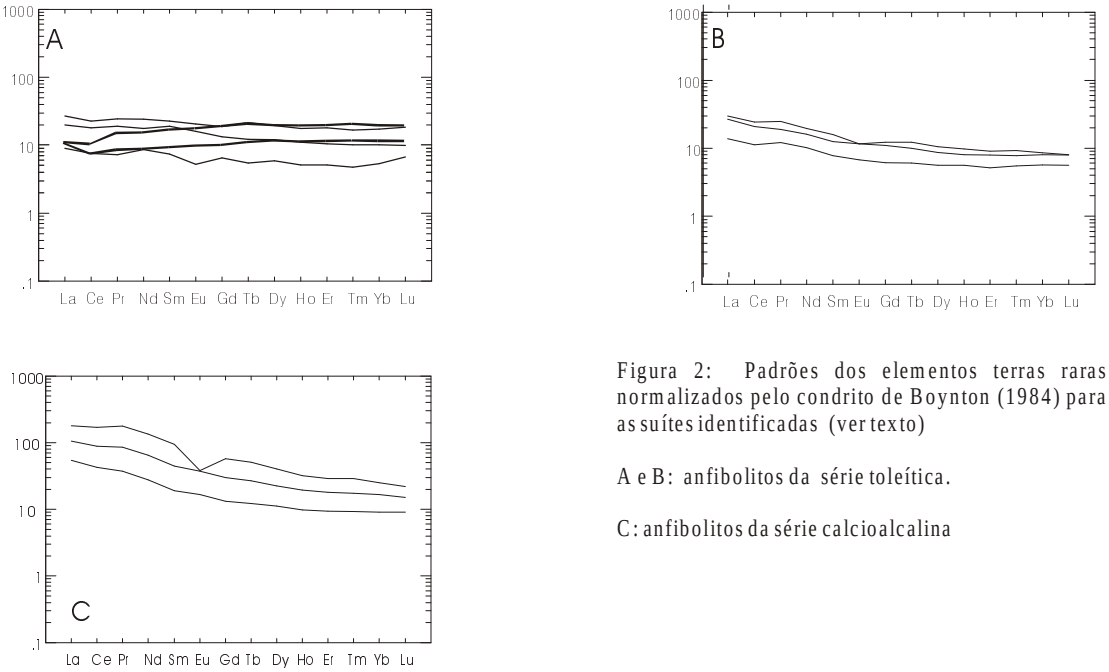


Figura 2: Padrões dos elementos terras raras normalizados pelo condrito de Boynton (1984) para as suítes identificadas (ver texto)

A e B: anfibolitos da série toleítica.

C: anfibolitos da série calcioalcalina

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Dado o caráter alóctone do Domínio Italva, o posicionamento tectônico da bacia homônima tem sido alvo de diferentes interpretações. Assim, com base no mapeamento geológico de detalhe, a mencionada bacia foi considerada a margem passiva da Microplaca Serra do Mar (Campos Neto e Figuereido 1995) por Heilbron *et al*. (2000). Com o avanço do conhecimento das características e as relações entre as unidades do Terreno Oriental, Tupinambá e Heilbron (2002) propuseram que esta bacia corresponderia a uma bacia do tipo retroarco em relação ao Arco Magmático Rio Negro (Tupinambá *et al.* 1998).

Os dados ora apresentados mostram que os anfibolitos da Bacia Italva pertencem a três séries diferentes: toleítica, calcioalcalina e alcalina, sendo a primeira claramente predominante sobre as outras. Numa visão integrada, os anfibolitos da Bacia Italva têm assinaturas geoquímicas de ambientes distensivos (*N-MORB, E-MORB* e/ou intraplaca continental) e de ambientes convergentes relacionados à subducção litosférica (rochas calcioalcalinas tipo arco de ilha e/ou arco magmático). Portanto, embora os dados não sejam conclusivos, parecem suportar o modelo de ambiente de retroarco para a Bacia Italva.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida F.F.M., Amaral G., Cordani U.G., Kawashita K. 1973. The Precambrian evolution of the South American cratonic margin south of Amazon River. In: Nairn, E. M. e F. G. Stheli (eds).*The ocean basins and margins*. New York, Plenun., v. 1, cap. 11, p. 411-446.

Almeida J.C.H., Tupinambá M.A., Heilbron M., Trouw R. 1998. Geometric and kinematic analysis at the central tectonic boundary of the Ribeira belt, southeastern Brazil. In*:* SBG, Congr. Bras. Geol., Belo Horizonte, *Anais*... p. 32.

Bellieni G., Comin_Chiaramonti P., Marques L.S., Melfi A.J, Piccirillo E.M., Nardy AJ.R., Rosembreg A. 1984. High- and low-TiO2 flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, **150**: 273-306.

Boynton W. V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. *In*: P. Anderson (ed). *Rare-earth elements geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 63-114.

Campos Neto M.C., Figueiredo M.C.H. 1995 - The Rio Doce Orogeny, Southeastern Brazil. *J. South Amer. Earth Sci*. 8(**2**):143-162.

Cordani U.G., Melcher G.C., Almeida F.F.M. de. 1967. Outline of Precambrian Geochronology of South America. *Can. Journal of Earth Sci.*, **5**: 629-632.

Grossi Sad J.H., Dutra C.V. 1988. Chemical composition of supracrustal rocks from Paraiba do Sul Group, Rio de Janeiro state, Brazil. *Geoch. Bras*. 7(**2**):143-174.

Heilbron M. Mohriak W.V., Valeriano C.M., Milani E.J., Almeida J., Tupinambá M. 2000. From collision to extension: the roots of the southeastern continental margin of Brazil. *In*: W.V. Mohriak e M. Talwani (eds.)*Geology and geophysics of continental margin*. Geophysical Monograph 115, American Geophyssical Union, 1-31.

Heilbron, M. e Machado, N. 2003. Timing of accretion in the Neoproterozoic – Eopaleozoic Ribeira orogen (SE Brazil). *Prec. Res.*, **125**: 87-112.

Hergt J., Peate D., Hawkesworth C.J 1991. The petrogenesis of Mesozoic Gondwana low-Ti flood basalts. *Earth Planet. Sci. Lett*., **105**: 134-148.

Irvine T.N., Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of common volcanic rocks. *Can. Journal of Earth Sc*. **8**: 523-547.

LeMaitre R.W. 1989. *A classification of igneous rocks and glossary of terms. (Reccommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks)*. Blackwell, Oxford, 193p.

Pedrosa Soares A.C., Vidal p., Leonardos OH., Brito-Neves B.B. 1998. Neoproterozoic oceanic remnants in eastern Brazil: further evidence and refutation of an exclusively ensialic evolution for the Araçuai-West Congo orogen. Geol. 26(**6**): 519-522.

Ragatky. D., Tupinambá M., Ferreira, D., Duarte B., Heilbron M. 2004. Caracterização isotópica dos ortoanfibolitos do Grupo Italva (Setor central da Faixa Ribeira, Rio de Janeiro, RJ) e implicações tectônicas. In: SBG, Cong. Bras. Geol.,42, Araxá, Anais.

Schmitt R.S., Trouw R.A.J., Van Schmus, W.R. 1999. The characterization of a Cambrian (520 Ma) tectonometamorphic event in the Costeiro Domain of the Ribeira Belt, using U-Pb in syntectonic veins. In: Simp. Nac. Est.Tect., Lençóis, Bahia. *Extended Abstracts*.

Tupinambá M., Teixeira W., Heilbron M., Basei M. 1998. U/Pb zircon age and litogeochemistry of the Rio Negro Complex tonalitic gneiss: evidence of a 630 Ma magmatic arc at the Costeiro Domain of the Ribeira Belt. In: SBG, Cong. Bras. Geol, Belo Horizonte, *Anais*, p. 51.

Tupinambá M., Heilbron M. 2002. Reconstituição da fase pré-colisional neoproterozóica da Faixa Ribeira: o arco magmático e as bacias de ante-arco e retro-arco do Terreno Oriental. *In*: SBG, Cong. Bras.de Geol, 41, João Pesoa, *Anais*, p. 345.

Winchester J., Floyd P. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobable elements. *Chem. Geol*., **20**: 325-343.

Fluxos de mercúrio através da serapilheira na Mata Atlântica - Parque Estadual da Pedra Branca, RJ.

Daniel Cabral Teixeira[1]
Rita de Cássia Martins Montezuma [2]
Rogério Ribeiro de Oliveira [2]
Emmanoel Vieira da Silva-Filho[3]

1. Mestrando em Geoquímica - UFF
2 Depto. de Geografia - PUC-Rio
3 Depto. de Geoquímica - UFF

The forest ecosystem, mainly trough litterfall input, is a link between the atmosphere and soil, playing an important role on terrestrial mercury cycle. The research area is the Pedra Branca State Park, inside Rio de Janeiro´s urban perimeter. This work aimed to determine the forest contribution to the total Hg soil input and try to identify the input correlated factors. The litterfall flux was measured for a one year period in the Mata Atlântica forest, in Brazil´s southeastern region. The annual Total Hg deposition was 184.20± 8.15 µg m^{-2} y^{-1}. The study found no significant correlation between leaf Hg and annual precipitation or temperature. However, an unusual drier summer pointed out a negative correlation between precipitation and Hg levels, showing that Hg levels increase in months with few rainfall events, probably due to the dry deposition input. The leaves of the five most frequent specific species in that area were used for measuring Hg concentration: *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J.F. Macbr. (Leguminosae), *Cordia trichotoma* (Vell.) Arrab. ex Steud. (Boraginaceae), *Alchornea iricurana* Casar. (Euphorbiaceae), *Metternichia princeps* Mik. (Solanaceae), *Colubrina glandulosa* Perkins (Rhamnaceae). The total Hg found in these species was respectively 190.3; 170.3; 215.1; 60.0 and 83.7 ng g^{-1}.

Keywords: Biogeochemistry, Tropical forest, Hg cycle

INTRODUÇÂO

O mercúrio é considerado um poluente global, encontrado na atmosfera, em sua maioria (95%) na forma elementar (Hg^0) (Fitzgerald, et al., 1991), o restante está na forma gasosa reativa e particulada (Schoroeder e Munth, 1998). Recentemente foi descrita para as zonas temperadas e boreais, a importância dos biomas florestais no ciclo do mercúrio (Hg) elementar através de sua captação foliar e posterior transferência ao solo. No entanto, há carência deste tipo de pesquisa para o bioma de maior produtividade de serapilheira do mundo: a Floresta Tropical. Este trabalho tem como meta estimar a quantidade total de Hg^0 na serapilheira coletada durante um ano na Floresta Ombrófila Densa Submontana da Mata Atlântica (Veloso *et* al., 1991) no bairro do Camorim, dentro dos limites do Parque Estadual da Pedra Branca (PEPB) no município do Rio de Janeiro, RJ. Esta área vive atualmente um franco processo de desenvolvimento das atividades urbanas em seu entorno e de expansão da degradação no ecossistema florestal (Silva *et* al., 2003).

Dos sete estudos sobre fluxo de Hg em serapilheira em ecossistemas de florestas tropicais, quatro foram realizados na Floresta Amazônica e apenas três referentes à Mata Atlântica (Fostier *et* al., 2003; Oliveira *et* al., 2006; Silva-Filho *et* al., 2006). Portanto além da necessidade de mais medidas é fundamental que se conheçam os mecanismos de assimilação de mercúrio pela vegetação e sua importância para o estoque nos solos em longo prazo. Na literatura são descritos três possíveis mecanismos de assimilação de mercúrio pela folhagem das plantas: absorção direta de Hg da deposição úmida ou seca pela cutícula das folhas (Lindberg et al. 1994); difusão direta de mercúrio gasoso pelos estômatos (Ericksen et al., 2003; Schwesig & Krebs, 2003); e absorção pelas raízes com conseqüente translocação para as folhas via transpiração (Bishop *et* al., 1998).

A emissão de mercúrio da queima de combustíveis fósseis é a fonte potencial da acumulação/contaminação deste elemento em ecossistemas aquáticos e terrestres e a copa das árvores pode representar uma importante via de retirada de (Hg^0) da atmosfera (Lindberg et.al, 1992). Du e Fang (1982) demonstraram que este processo esta relacionado diretamente com a concentração de mercúrio, aumento da temperatura e aumento da iluminação. Silva-Filho et al. (2006) sugere que as florestas tropicais por apresentar atividade fotossintética maior do que as florestas temperadas possam ser mais eficientes no processo de retirada do Hg atmosférico e sua imobilização nos solos via liteira.

O mercúrio pode atingir os solos via precipitação direta (úmida ou seca), através da água da chuva que lava a copa das arvores e via serrapilheira. Estudos têm mostrado que a serrapilheira é significativamente o mecanismo mais importante de acumulação nos solos (Rea et al., 1996; Silva-Filho et. al., 2006). Mélières et al., (2003) mostrou que a concentração de

Hg na folha viva pode variar de até quatro vezes dependendo da espécie, e associou essa variabilidade ao período de vida foliar e possivelmente características morfológicas como tricomas, ceras epicuticulares, densidade estomática e aspereza. Portanto pode-se supor que há uma aparente relação entre diversidade morfo-anatômica e eco-fisiológica foliar das espécies vegetais e as altas concentrações de Hg nas florestas tropicais, em contrapartida à baixa diversidade e concentração encontradas nas florestas temperadas e boreais, mesmo com níveis semelhantes de deposição atmosférica de mercúrio.

MATERIAIS E MÉTODOS

O tipo climático da região do maciço da Pedra Branca é sub-úmido, com pouco ou nenhum déficit de água, megatérmico, com calor uniformemente distribuído por todo o ano. A baixada de Jacarepaguá, onde se encontra a região segundo a classificação de Köppen, acha-se incluída no tipo Af, ou seja, clima tropical quente e úmido, sem estação seca, com 47,8 mm de chuvas no mês mais seco (julho/06) e pluviosidade média em 2005/2006 de 1.610 mm. A vegetação predominante no maciço da Pedra Branca pode ser classificada como Floresta Ombrófila Densa Submontana e, em termos legais, encontram-se protegidas pela criação, em 1974, do Parque Estadual da Pedra Branca, onde se localiza o Pico da Pedra Branca, com 1024 m, ponto culminante do município do Rio de Janeiro.

O local de estudos foi uma área de encostas íngremes, com declividade média de 40º, localizado na zona oeste do município do Rio de Janeiro. Trata-se de uma floresta secundária com 50 anos aproximadamente. Na área estudada, a profundidade média do solo é de 50 cm e, com relação ao conteúdo de nutrientes, podem ser classificados como oligotróficos (Oliveira *et* al., 2006). A estrutura da vegetação caracteriza-se por uma área basal relativamente baixa, de 26,2 $m^2.ha^{-1}$. A área de estudos localiza-se entre os 200 e 300 metros de altitude, dentro de uma área em forma de anfiteatro que constitui uma das cabeceiras do Rio Caçambe (Penna-Firme *et* al., 2001).

A produção de serapilheira foi monitorada pelo método dos coletores de resíduos florestais. As amostras foram coletadas mensalmente, durante novembro de 2005 a outubro de 2006. Doze pontos foram estabelecidos na floresta, compondo uma área amostral de 5.000 m^2. A serapilheira foi coletada com o uso de coletores de resíduos florestais (Proctor, 1983) construídos a partir de caixotes de madeira com 50 cm de lado, com fundo de tela de polietileno com malha de 2 mm. Cada coletor foi afixado ao solo por meio de estacas posicionadas a 0,7 m do solo da floresta, sendo espalhados de forma aleatória. As amostras foram separadas, usando-se luvas descontaminadas, em folhas, galhos (menores que 2 cm de diâmetro), materiais reprodutivos e resíduo (miscelânea de restos vegetais não identificáveis), secas em estufa a temperatura menor que 60° C até peso constante. Folhas vivas foram coletadas do terço-médio de 3 indivíduos de cada 5 das espécies de maior ocorrência na área de estudo (Penna-Firme *et* al., 2001): **sp1** *Alchornea iricurana* - Euphorbiaceae (3.18%), **sp2** *Colubrina glandulosa* - Rhamnaceae (2.12%), **sp3** *Meternichia principes* - Solanaceae (2.47%), **sp4** *Cordia trichotoma* - Boraginaceae (3.89%), **sp5** *Piptadenia gonoachanta* - Mimosaceae (6.01%) (Penna-Firme *et* al., 2001).

Hg total foi extraído a partir de 1,00 g da amostra seca e moída em frasco de reação fechado com dedo frio e 20 mL de água régia a 70%, aquecidas por 1 hora a 70˚ C. A determinação das concentrações totais de Hg, foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio, após redução do Hg^{2+} com $SnCl_2$. Brancos analíticos e amostras aleatórias analisados em duplicatas serviram para avaliar a precisão do método. Para testar a exatidão do procedimento analítico, amostras do material certificado (NIST SRM 1515 – folhas de maçã, N = 12) foram analisadas obtendo-se uma média de recuperação de 92%.

RESULTADOS

O fluxo anual de serapilheira foi de 7,6 t ano^{-1} , sendo dividido em: 83,7% folhas, 10,1% galhos, 3,1% materiais reprodutivos e resíduo. Os meses com os menores fluxos foram setembro (1,2 t ano^{-1}) e junho de 2006 (0,2 t ano^{-1}). A média anual da concentração de Hg na serapilheira depositada no período de novembro de 2006 até outubro de 2007 na floresta do Camorim foi de 237,7$\pm$ 46,5 ng g^{-1}, tendo como valor mínimo mensal 167,4 ng g^{-1} e máximo de 333,8 ng g^{-1} (fig. 1). Estes valores são de 2-4 vezes maiores que os encontrados em trabalhos realizados no Hemisfério Norte (Grigal *et* al, 2000; Schwesig & Matzner, 2001; St. Louis *et* al, 2001) e não diferem significativamente dos valores encontrados no sudeste brasileiro (Silva-Filho *et* al., 2006; Fostier 2003; Oliveira *et* al., 2006) como mostra a tabela 1. Os relativamente altos desvios padrões mostrados provavelmente refletem a dinâmica fenológica das espécies. Estas elevadas concentrações apontam para uma possível maior captura de Hg via estômatos pelas plantas tropicais, já que esta seria a principal via de entrada de Hg nas folhas (Ericksen *et al.*, 2003; Grigal, 2002; St. Louis *et al.*, 2001). Outro ponto que corrobora para essa diferença de concentrações é a disponibilidade do mercúrio oriundo da deposição seca, que como visto na literatura, (Lindberg *et* al, 1991) correlaciona-se positivamente com a temperatura e sendo este input responsável por 70% do Hg via atmosfera que entra no sistema florestal (Rea, 1999). Apesar de não haver correlações significativas entre concentrações de Hg e chuvas mensais, o verão de 2006 foi atípico por ter tido baixa precipitação no mês de março. Por outro lado, houve correlação negativa significativa nos meses de janeiro a maio ($r=-0,90$, $p=0,037$), o que indica uma possivelmente maior deposição seca neste período o que, provavelmente elevou as concentrações de Hg nas folhas. De maneira inversa, um evento em janeiro de muita chuva (271 mm) diminuiu a concentração consideravelmente. A temperatura média elevada do

verão (27°C) também colaborou para uma maior deposição seca (Lindberg, 2001) concomitantemente com o metabolismo mais intenso das plantas neste período.

O fluxo anual de Hg na serapilheira no período estudado foi de 184,2± 8,2 µg m^{-2}, tendo como valor mínimo mensal 5,6 µg m^{-2} e máximo de 28,9 µg m^{-2} (fig. 1). Estes valores são 8 vezes maiores que a média encontrada por Grigal (2002) ao analisar a deposição em 21 trabalhos de florestas em Zonas Temperadas do Hemisfério Norte. Em comparação ao fluxo encontrado nos trabalhos nas florestas Tropicais (Silva-Filho 2006; Fostier 2003; Oliveira *et* al 2006) podemos afirmar que é o maior valor encontrado possivelmente pela localização da floresta no meio urbano e por tratar-se de uma

Tipo florestal	**Referências**	**ng Hg g^{-1}**	**µg Hg m^{-2} y^{-1}**
Floresta Boreal de Coníferas	Schwesig & Matzner, 2001	70 ± 20	15
Floresta Boreal Mista	St. Louis *et* al, 2001.	42 ± 2,2	12
Floresta Temperada	Grigal *et* al, 2000.	38 ± 1,4	12
Floresta Amazônica	Roulet *et* al, 1998.	92 ± 12,7	52
Floresta Amazônica	Mélières *et* al, 2003.	64 ± 14 *	45**
Mata Atlântica	Silva-Filho *et* al, 2006.	131± 74	122
Mata Atlântica	Oliveira *et* al, 2006.	170± 70	128
Mata Atlântica	Presente estudo	237 ±74	184

Tab. 1. Concentração média e fluxo anual de Hg em diversos ecossistemas florestais. *estimado a partir de um semestre de coleta ** estimado a partir de um mês de coleta apenas

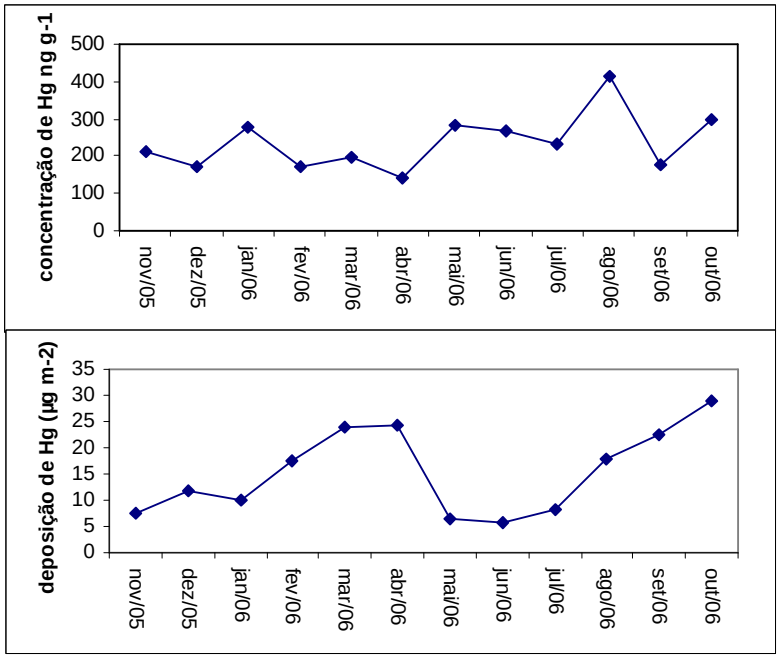


Fig.1. Variação anual da concentração e deposição de Hg na serapilheira do PEPB, Rio de Janeiro

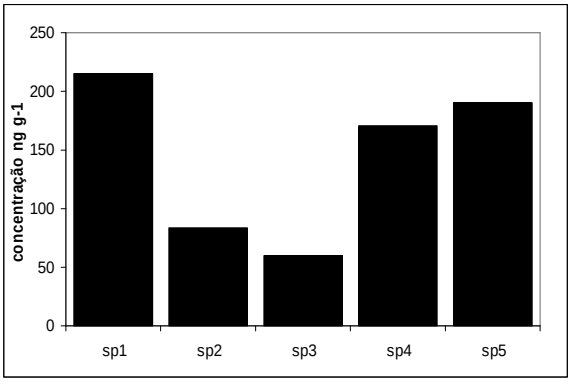


Fig. 2. Concentração de Hg em ng g^{-1} das 5 espécies de maior ocorrência, PEPB, Rio de Janeiro

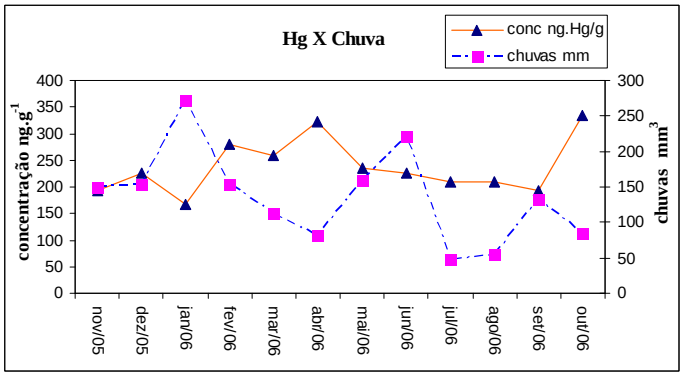


Fig. 3. Concentração mensal de Hg nas folhas e distribuição de chuvas, PEPB, Rio de Janeiro.

floresta secundária tardia, apresentando alta produtividade primária (Poggiani & Schumacher, 2000). Não houve correlação entre o fluxo de Hg e a concentração dele nas folhas, indicando uma provável diversidade espécie específica das concentrações de Hg nas folhas e sua fenologia.

A concentração média de Hg nas folhas das 5 spp que representam à área estudada foi de 143,9 $\pm$ 75,0 ng g^{-1}. A sp3 foi a que apresentou a concentração mais baixa 60 ng g^{-1} e a sp1 a mais elevada de 215,2 ng g^{-1}. Mesmo o menor valor encontrado (sp3) foi de 2 a 5 vezes maior do que a média da concentração foliar das espécies de regiões temperadas sujeitas a valores background de Hg atmosférico (Rasmussen *et* al, 1991). Por outro lado, no único estudo espécie específico desenvolvido nos trópicos para a concentração de Hg em folhas (Mélières, 2003), foram observados valores de 32,4 ng g^{-1} até 103,0 ng g^{-1}, e médias para famílias como Bombacaceae de 105 até 114 ng g^{-1}. A variação da concentração de mercúrio encontrada nos trópicos deve estar associada a alta diversidade o que evidencia a importância da Mata Atlântica na ciclagem do Hg. Estes valores encontrados apontam para a necessidade da inclusão desta transferência nos planos de manejo florestais para o trópico, além de ressaltar a importância da preservação destes biomas, considerando o caráter global do Hg como poluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bishop, K. H.; Lee, Y.-H.; Munthe, J.; Dambrine, E.1998.Xylem sap as a pathway for total mercury and methylmercury transport from soils to tree canopy in the boreal forest. *Biogeochemistry*, **40**:101-113

Cocking, D.; Rohrer, M.; Thomas, R.; Walker, J.; Ward, D. 1995. Effects of root morphology and Hg concentration in the soil on uptake by terrestrial vascular plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, **80**:1113-1116.

Grigal, D. F.; Kolka, R. K.; Fleck, J. A.; Nater, E. A. 2000. Mercury budget of an upland-peatland watershed. *Biogeochemistry* . **50**:95-109

Grigal, D. F. 2002. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environ. Rev.* **10**:1-39

Ericksen, J. A.; Gustina, M. S.; Schorran, D. E.; Johnson, D. W.; Lindberg, S. E.; Coleman, J. S. 2003. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage *Atmospheric Environment*. **37**:1613-1622

Fostier, A.-H.; Cecon, K.; Forti, M. C. 2003. Urban influence on litterfall trace metals fluxes in the Atlantic forest of São Paulo (Brazil). *J. Phys. IV*, **107**:491-49

Lindberg, S. E.; Turner, R. R.; Meyers, T. P.; G. E. T.; Schroeder, W. H. 1991. Atmospheric concentrations and deposition of Hg to a Deciduous Forest at Walker Branch Watershed, Tennessee, USA. *Water, Air, and Soil Pollution.* **56**:577-594.

Lindberg, S. E., Owens, J. G. & Stratton, W. J.: 1994, Application of Throughfall Methods to Estimate Dry Deposition of Mercury In C. J. Watras and J. W. Huckabee (eds.), *Mercury pollution: integration and synthesis*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL. pp. 212-231.

Mélières, M.-A.; Pourchet, M.; Charles-Dominique, P.; Gaucher, P. 2003. Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *The Science of The Total Environment*, **311**:261-267

Oliveira, R. R. D.; Silveira, C. L. P. D.; Magalhães, A. C.; Firme, R. P. 2006. Ciclagem de metais pesados na serapilheira de uma floresta urbana no Rio de Janeiro. *Floresta e Ambiente*, **13**:50-56

Poggiani, F. & Schumacher, M. V. 2000. *Ciclagem de nutrientes em florestas nativas.* Piracicaba: IPEF. Nutrição e fertilização florestal 427p.

Proctor, J. 1983. Tropical forest litterfall I - Problems of data comparison. In: Sutton, S. L., et al (eds.). *Tropical rain forest: ecology and management.* London: Blacckwell Scientific Publications. pp.: 267-273

Rasmussen, P. E.; Mierle, G.; Nriagu, J. O. 1991. The analysis of vegetation for total mercury. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.**56**: 379-390

Rea, A. W. 1999. *The processing of mercury in forested ecosystems*. Tese de Pós-Doutorado, University of Michigan.126 p.

Schwesig, D. & Matzner, E. 2001. Dynamics of mercury and methylmercury in forest floor and runoff of a forested watershed in Central Europe. *Biogeochemistry*. **53**:181-200

Schwesig, D., & Krebs, O. 2003 The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem. Plant Soil, **253**: 445–455.

Silva, E. D.; Cintra, A. T. D. F.; Silveira, C. L. P. D.; Oliveira, R. R. D. 2003 *Interceptação e propriedades físico-químicas da precipitação na mata atlântica do maciço da Pedra Branca, RJ*. In: X Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada 2003, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: UERJ. pp.: 155-157

Silva-Filho, E. V.; Oliveira, R. R.; Machado, W.; Sella, S. M.; Lacerda, L. D. 2006. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil *Chemosphere*, **65**:2477-2484

St-Louis, V. L.; Rudd, J. W. M.; Kelly, C. A.; Hall, B. D.; Rolfhus, K. R.; Scott, K. J.; Lindberg, S. E.; Dong, W. 2001. Importance of the Forest Canopy to Fluxes of Methyl Mercury and Total Mercury to Boreal Ecosystems. *Environmental Science Technology*. **35**:3089-3098

Veloso, H. P.; Rangel-Filho, A. L. R.; Silva, J. C. *A.* 1991 *Classificação da vegetação brasileira adaptada a um sistema universal*. Rio de Janeiro: IBGE. 123 p.

UTILIZAÇÃO DE *WETLANDS* COMO TECNICA DE CONTROLE DE METAIS PESADOS PROVENIENTES DE EFLUENTES TÓXICOS EM AMBIENTES COSTEIROS – O CASO DA METALURGIA DE CHUMBO DA PLUMBUM EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO/BA.

José Ângelo Sebastião Araújo dos Anjos[1], Luis Enrique Sanches[2]

[1]. Dr. Universidade Salvador (UNIFACS), Mestrado em Regulamentação da Industria de Energial, email – jangello@unifacs.br e jangello@ig.com.br, [2] Prof. Dr. Escola Politécnica de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, email – lsanchez@usp.br,

Palavras Chave: Zonas Úmidas. Remoção. Metais pesados.

Abstract

A lead ore smelter which operated from 1960 to 1993 in Santo Amaro da Purificação, Bahia State, disposed of 490,000 tons of slag in a landfill situated in the industrial site. Earthworks formed a man-made wetland downstream of the slag landfill, which acted as a metal retaining systems, thus preventing further water pollution. Results the chemicals analytics in two points corresponding to the input and the output of the wetland showed that Pb, Cd, Cu and Zn were being retained in the wetland at rates reaching 100% for Cu and Zn, 82 % for Pb and 73% for Cd. The wetland acts as an efficient device for retaining metals because of near neutral water pH, oxidizing water Eh.

1. Introdução

As instalações de fundição de chumbo da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, antiga Companhia Brasileira de Cobre (COBRAC), localizam-se a noroeste da zona urbana do município de Santo Amaro da Purificação, a 300m da margem direita do rio Subaé, no Recôncavo do Estado da Bahia.

Esta indústria, desativada em 1993, produziu e depositou aleatoriamente 490.000t de escória contendo metais pesados, sobretudo, chumbo (Pb), cádmio (Cd), Zinco (Zn) e Cobre (Cu). Parte deste material foi doado à população de Santo Amaro para pavimentar jardins, pátios de casas, praças e áreas escolares, e ainda hoje é usada pela Prefeitura para pavimentação de ruas e aterros.

Este resíduo foi depositado a céu aberto em forma de um barramento, principalmente, no vale entre as edificações da usina metalúrgica e o rio Subaé, sem qualquer medida de prevenção à contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais.

Diagnóstico realizado para caracterização da contaminação da fonte de poluição e das águas superficiais foi desenvolvido na drenagem do vale onde se encontra a escória até o rio Subaé. Os resultados das análises químicas das águas superficiais demonstraram a existência de uma elevada lixiviação e/ou solubilização dos metais Pb e Cd da escória. Porém, este levantamento demonstrou que, possivelmente, estes metais estariam sendo retidos por uma zona alagadiça (*wetland*)[1] localizada imediatamente a jusante do barramento da escória (Anjos, 1998).

A partir destes resultados foi desenvolvido um levantamento semanal de parâmetros de suporte (pH e Eh) e dos metais chumbo, cádmio, cobre e zinco nas águas superficiais que entram e saem da zona alagadiça, com o objetivo de avaliar a eficiência desta zona na remoção deste metais.

2. Método

A avaliação do sistema compreendido pelo barramento da escória e a *wetland* da Plumbum teve como objetivo principal analisar a remoção dos metais lixiviados e/ou solubilizados da escória pela wetland. Esta pesquisa foi desenvolvida em dois pontos fixos, entrada (P1) e saída (P2) da wetland (Figura 01).

[1] As wetlands são áreas de baixa declividade coberta com água temporária ou intermitente, que podem se desenvolver de forma natural ou construída. Atualmente, são intensamente utilizadas no mundo como técnicas de controle a poluição de residuos domésticos e industriais.

A amostragem foi realizada de acordo com os procedimentos do Guia de coleta e preservação de amostra de água (CETESB, 1988) e as amostras para analises dos metais foram coletadas em frascos de polietileno, com volume de 1 litro, preservadas com 5 ml de HNO_3 concentrado por litro e mantidas a uma temperatura de 04 °C.

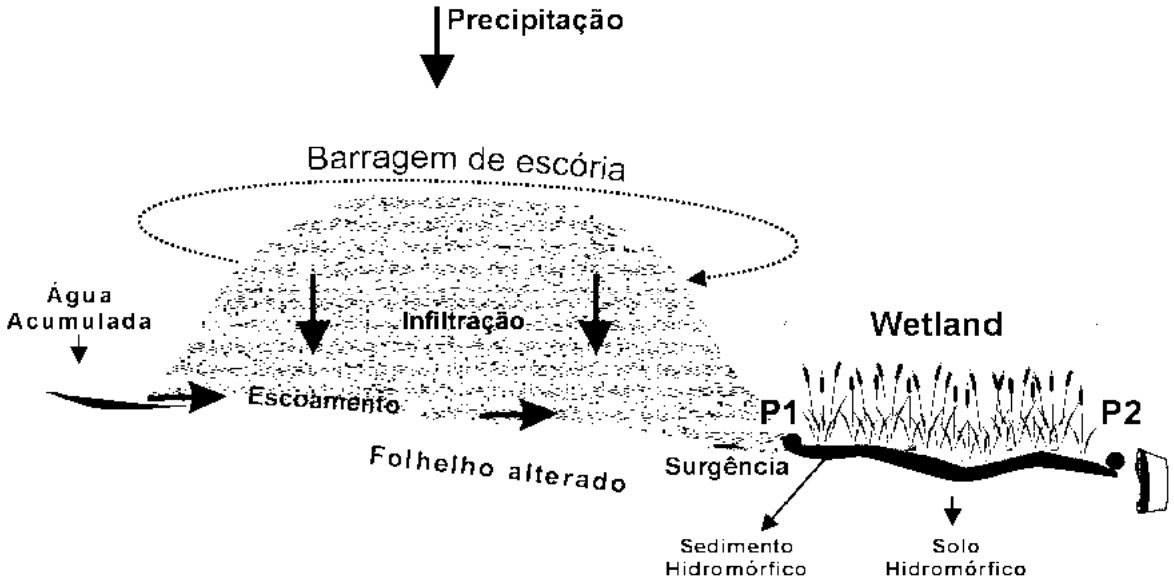


Figura 1 – Corte esquemático apresentando o barramento da escória e os pontos de amostragem 01 e 02 das águas superficiais da *wetland*.

As análises foram realizadas utilizando o método analítico de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-OES), atendendo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater, 20th Edition*, 1998 (Bandeira, 2002).

3. Resultados

O levantamento dos dados sobre água superficial foi realizado em cinco meses, nos pontos de entrada e saída da *wetland.* Esse levantamento teve como objetivo avaliar o comportamento de parâmetros de suporte e das concentrações dos metais, especificamente, as concentrações dos metais que estão sendo introduzidos (entrada da *wetland*) e removidos pela zona alagadiça. Os parâmetros de suporte foram pH e Eh, os metais cádmio, chumbo, cobre e o zinco apresentaram os seguintes resultados.

Potencial Hidrogeniônico (pH) - Os valores de pH encontrados nas águas superficiais da wetland estão entre 6 e 8,5 e estabelecem a condição de águas levemente ácida a alcalina.

Potencial de oxi-redução (Eh) - Os valores de Eh apresentam valores concentrados, majoritariamente, entre 50 a 350 mV (zona oxidante), com exceção das duas últimas semanas, quando foram medidos valores redutores para o sistema.

Na Figura 2 é apresentado o levantamento semanal para os pontos Cd – 01 (entrada da zona alagadiça) e Cd – 02 (saída da zona alagadiça). Os valores estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 é 0,001 mg/L Cd.

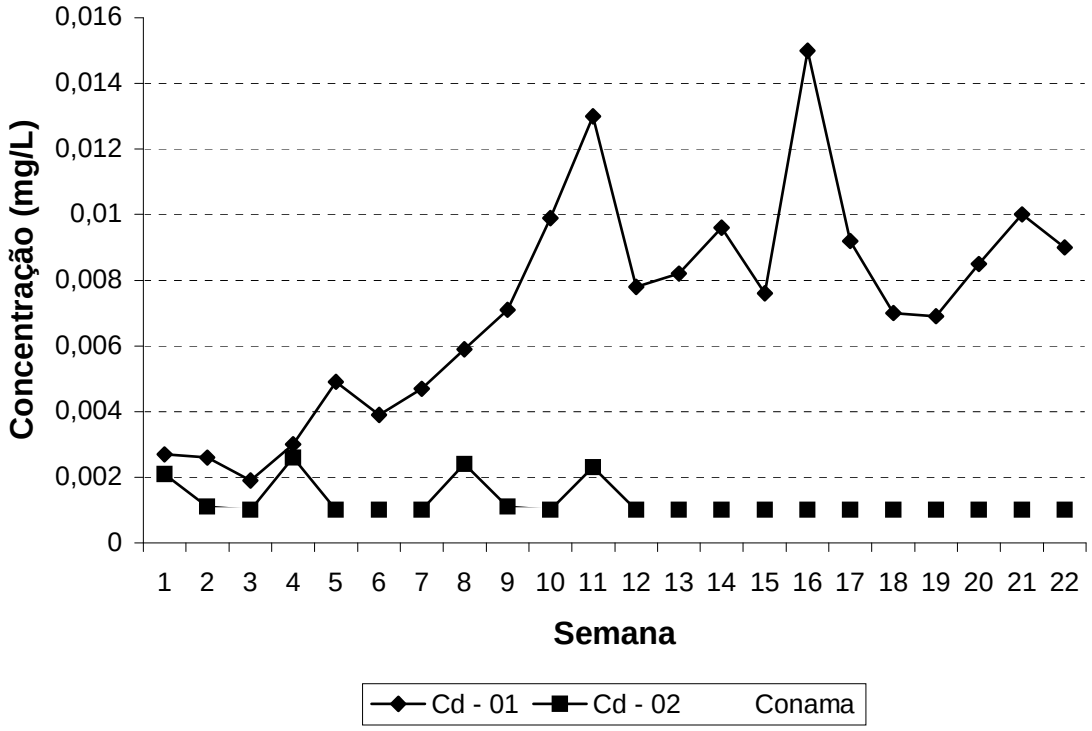


Figura 2– Concentrações de cádmio nas águas superficiais da zona alagadiça

Os resultados do cádmio na zona alagadiça da Plumbum revelam que este metal pesado está sendo lixiviado e/ou solubilizado continuamente da escória para as águas superficiais da zona alagadiça (Cd – 01). E que, majoritariamente, está sendo retido no sistema *wetland* por processos geoquímicos e biológicos (Cd – 02). Vale ressaltar que, durante os cinco meses do levantamento, somente em seis semanas, 27% dos pontos avaliados tiveram seus valores na saída da zona alagadiça com concentrações maiores que as estabelecidas pela Resolução CONAMA 01/86.

O levantamento semanal para chumbo nos pontos Pb – 01 (entrada da zona alagadiça) e Pb – 02 (saída da zona alagadiça). Os valores estabelecido pela Resolução CONAMA 01/86, Classe 2 é 0,03 mg/L Pb.

A concentração de chumbo nas águas superficiais dos pontos 01 (Pb – 01), entrada da zona alagadiça, mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização do metal, enquanto o ponto 02 (Pb – 02), saída da *wetland*, demonstra que chumbo esta sendo intensamente retido pela zona alagadiça. No ponto de saída da *wetland* somente em quatro (18%) das vinte e duas semanas suas concentrações ultrapassaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

A concentração de cobre nas águas superficiais dos pontos 01 (Cu – 01) mostra uma grande lixiviação e/ou solubilização da escória contaminada, enquanto o ponto 02 (Cu – 02) na saída da *wetland* demonstra que cobre está sendo totalmente removido pela zona alagadiça. No ponto de entrada 82% das amostras ultrapassaram o limite, enquanto no ponto de saída da *wetland* todas as vinte e duas semanas apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

A concentração de zinco nas águas superficiais dos pontos 01 (Zn – 01) mostra uma elevada lixiviação e/ou solubilização, enquanto o ponto 02 (Zn – 02) na saída da *wetland* demonstra que o zinco, assim como o cobre, está sendo totalmente retido pela zona alagadiça. No ponto de entrada 91% das amostras ultrapassaram o limite, enquanto no ponto de saída da *wetland* todas as vinte e duas semanas apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA.

4. Discussões e conclusões

Os quatro metais tóxicos avaliados na entrada e saída da zona alagadiça apresentam as seguintes características:

i) os metais pesados cádmio, chumbo, cobre e zinco estão sendo retidos pela zona alagadiça e este sistema foi eficiente em 100% na remoção para os metais cobre e zinco, 82% para o chumbo e 73% para o cádmio;

ii) a menor remoção do cádmio deve-se à sua alta solubilidade, porém, as cargas que estão sendo liberadas pelo sistema alagado, com concentração máxima de 0,003 mg/L Cd, sendo 03 vezes maior que os valores máximos estabelecidos pelo CONAMA, para Classe 2 de 0,001 mg/L Cd;

iii) a retenção do chumbo apresentou 82% de eficiência, porém este valor torna-se extremamente relevante se considerarmos o pequeno tamanho da zona alagadiça e as elevadas concentrações dos metais contidos na escória e, principalmente, retidos no sedimento hidromórfico da zona alagadiça;

iv) os valores encontrados para pH na entrada da zona alagadiça são maiores que os da saída da mesma zona. Este fato é decorrente das altas concentrações de cálcio na composição química da escória lixiviada (na entrada da zona alagadiça) e de do consumo de oxigênio no sistema wetland, provocando a diminuição do pH na saída da zona alagadiça ; e

v) as condições de pH neutro a alcalino e do Eh predominantemente oxidante favorecem a precipitação e remoção dos metais nos sedimentos superficiais da zona alagadiça, comportando-se realmente como parâmetros controladores dos processos de remoção dos metais.

Referências

ANJOS J. A. S. A. 1988. Estratégias para remediação de um sítio contaminado por metais pesados - estudo de caso. Dissertação Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 157 p.

BANDEIRA M. 2002. Aplicação de planejamento multivariado na otimização de fatores para determinação de metais por ICP-OES utilizando o ítrio como padrão. Dissertação Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 128 p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEMANTO AMBIENTAL. 1988. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, 155 p.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTAL. 1986. Resolução CONAMA 001/1986. Brasília, 5 p.

COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA RELACIONADA A EUTROFIZAÇÃO DE UMA LAGOA COSTEIRA HIPERSALINA, L. ARARUAMA, RJ.

[1,2]Tatiana B. M. Mello; [1]Marcelo C. Bernardes; [3]Aguinaldo N. M. Junior.

[1]Programa de Geoquímica Ambiental, Instituto de Química; [3]Programa de Pós Graduação em Biologia Marinha, Instituto de Biologia. Universidade Federal Fluminense
[2]tbmmello@yahoo.com.br

ABSTRACT

Since July, 2005 the clean and oligotrophic waters from Araruama Lagoon got dark. The mean values of C/N, $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ in sediments were 7.8, -14.4 and 6.7, respectively. Higher C/N values were attested for continental influence stations and the lower in the channel influence. Higher $\delta^{15}N$ were found in the stations with more deep in the middle of the lagoon. Sedimentary nitrogen cycling is suggested to be intense in those stations where nitrogen concentrations were lower. On the other hand, low ^{15}N values and high N and P content were found among sewage contaminated sediments, suspended riverine particles and sites with low depth, suggesting the input of N and P in the lagoon. The intense organic matter cycling seems to be not enough to eliminated the exceed materials as the input used to be also high. Future research needs to deal with the impacts of the effluent loads, the necessity of the ocean-channel drainage, the assessment of the sediments quality and mainly with an estimative of lagoon water renew measure through organic matter fluxes from the lagoon to the ocean.
Key – Words: Organic matter, eutrophication, coastal lagoon

INTRODUÇÃO:

A partir da década de 60, a lagoa de Araruama esteve sob intenso crescimento urbano devido a características que a tornam um ponto turístico muito procurado, como ventos fortes e águas calmas, excelentes para esportes náuticos, grande insolação e baixa precipitação (SOUZA, 1997). Esse grande desenvolvimento, no entanto, resultou em igual aumento de aportes de efluentes domésticos e industriais transformando-a assim em um corpo receptor de rejeitos, ligados principalmente à ocupação desordenada nos municípios que não possuem sistemas de coleta e tratamento eficiente de esgoto (BASSANI, 2000). Tal descarga de efluentes pode comprometer os recursos pesqueiros e a balneabilidade de suas águas, mudando as características hidrológicas, da biota e dos sedimentos.

Por muitos anos a lagoa de Araruama conseguiu manter seu estado oligotrófico em função da sua alta salinidade e grande volume de água. Porém estudos realizados por Schettini (1994), Souza (2003), Kjerfve *et al* (1996) e Moreira-Turcq (2000) demonstraram que já havia alguns sinais de mudança na sua hidrologia e no seu estado trófico. Em 1997, Souza desenvolveu um modelo conceitual para essa mudança. Segundo este modelo se ocorresse queda da salinidade, em função do aporte de água doce e descarga de efluentes domésticos das cidades situadas no em torno da lagoa, a turbidez e demanda de oxigênio iriam aumentar fazendo com que a produtividade primária fosse comandada pelas comunidades fitoplanctônicas e não mais pelas fitobentônicas, estabelecendo desta maneira condições eutróficas.

Em julho de 2005, as águas da lagoa de Araruama que eram transparentes se tornaram amarronzados em função de sucessivos florescimentos de microalgas. Devido a este fenômeno, estudos nesse ecossistema precisam ser feitos para que se compreenda seu estado atual e assim gerar subsídios para amenizar tais impactos da poluição. Desta maneira estudos biogeoquímicos constituem uma importante ferramenta para análises ambientais que visem ao entendimento dos ciclos dos elementos biogênicos, identificação de fontes, sumidouros e, portanto de processos ecológicos, gerando desta maneira subsídios para o manejo dos ecossistemas. Portanto, este trabalho objetivou relacionar a matéria orgânica dos sedimentos superficiais, coletados em vários pontos da lagoa e do seu canal de comunicação com o mar (canal de Itajuru), com a recente eutrofização do sistema.

MATERIAIS E METODOS:

A lagoa de Araruama está localizada no litoral leste fluminense do estado do Rio de Janeiro, estendendo-se paralela à costa. O espelho d'água alcança os municípios de Araruama, Arraial do Cabo, Cabo Frio, Iguaba Grande e São Pedro da Aldeia. Das lagoas do estado é a única que se mantém hipersalina durante todo ano. Este fato é atribuído a sua bacia de drenagem reduzida, a sua condição sufocada (pois possui somente um canal de ligação como mar – Canal de Itajuru) e pelo clima hidrológico deficitário (Schettini, 1994). Seus principais contribuintes fluviais são os rios das Moças e Maturana que deságuam na região oeste. Sua circulação interna é dirigida principalmente pelos ventos.

A Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais (CPRM) realizou um levantamento batimétrico em 1984 no qual foi observado, na porção central, um maior gradiente de profundidade (máxima de 19m) enquanto que às suas margens a profundidade é, geralmente, inferior a 1m (Primo & Bizerril, 2002). Porém com as atividades freqüentes de

dragagens e com o crescimento dos esporões o fundo da lagoa, sua morfologia de fundo já pode ter sido alterada em relação a esse levantamento realizado pela CPRM.

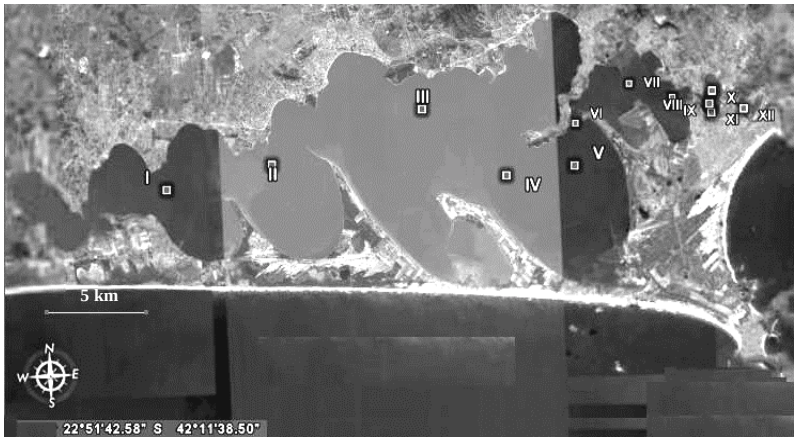


Figura. 1 Pontos de coleta de sedimentos superficiais da lagoa de Araruama – RJ.

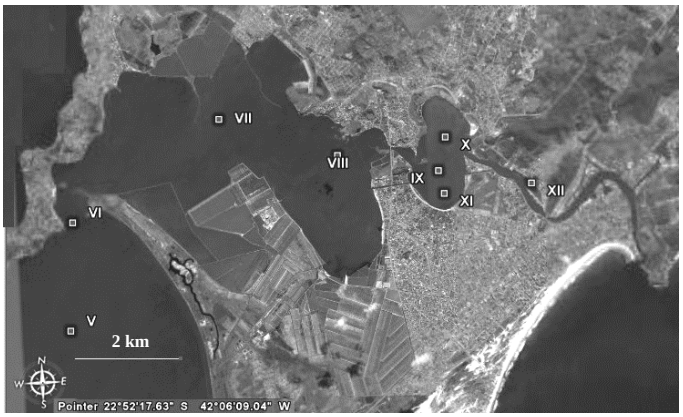


Figura 2: Detalhe dos pontos de coleta de sedimentos superficiais no canal de comunicação da lagoa de Araruama com o mar (Canal de Itajuru).

No mês de janeiro de 2006 foi realizada uma campanha na lagoa de Araruama onde amostras de sedimentos superficiais foram coletadas em 12 pontos situados na região central da lagoa e do canal de Itajuru (Fig.1 e 2). Em cada ponto de coleta foram medidos parâmetros físico-químicos (salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido) da coluna d'água com Multisonda YSI/ modelo 85, e o Eh dos sedimentos com pHmetro WTW 330i. As amostras foram preservadas com cloreto de mercúrio no momento da coleta. No laboratório, as amostras foram secas a 50°C, descarbonatadas e maceradas. Em seguida foram encaminhadas ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura Universidade de São Paulo – (CENA-USP) onde análises da composição isotópica ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e elementar C/N foram realizadas com analisador elementar Perkin-Elmer 2400 acoplado ao espectrômetro de massa Finigan Delta Plus.

RESULTADOS:

A composição elementar e isotópica do sedimento superficial apresentou valores de $\delta^{13}C$ entre -15,68 (estação XI) a -13,31 (estação VIII); o $\delta^{15}N$ apresentou uma variação um pouco maior indo de 4,52 (estação III) a 8,54 (estação II). A estação III apresentou maior porcentagem de carbono (15,65%C) e de nitrogênio (1,52%N), e maior C/N (10,62), enquanto a estação V a menor razão C/N (5,15). Os gráficos abaixo apresentam os valores da composição isotópica (Fig.3) e elementar (Fig.4) dos sedimentos superficiais.

O material orgânico estocado nos sedimentos da lagoa apresentou razões molares médias de C/N, $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ com valores de 7,8, -14,4, 6,7, respectivamente.

As maiores razões C/N foram encontrados nas estações sob maiores influências continentais (II, III, IV, VI, XII) e as menores nos pontos no canal (VII, VIII, IX, X, XI). Os dois pontos de baixo C/N na lagoa (I e V) podem ser relacionados aos baixíssimos teores de C e N típicos de sedimentos mais arenosos nestes pontos.

Os maiores valores de $\delta^{15}N$ foram encontrados nas estações mais profundas do centro da lagoa (Fig.5 e 6). Uma intensa ciclagem deste elemento nos sedimentos pode ser sugerida a partir de um enriquecimento no isótopo ^{15}N. As maiores concentrações de nitrogênio inorgânico nas águas de fundo (0,9μmol.L-1) da lagoa quando comparadas as águas de superfície (0,1μmol.L-1) confirmam uma intensa ciclagem de nitrogênio orgânico nos sedimentos. Na figura 5 pode se notar também leve tendência no aumento de ^{15}N conforme se perde N. Na figura 6, de novo os pontos mais profundos se agrupam com maiores valores de ^{15}N. Amostras de fitoplâncton, macroalgas, moluscos e peixes típicos da

lagoa também se encontram, nesta ordem enriquecidos em ^{15}N. Os pontos de menores valores se agruparam logo abaixo, na mesma faixa de ^{15}N dos sedimentos enriquecidos em esgotos e do material particulado em suspensão do principal rio que chega na lagoa. O deslocamento no eixo X pode ser relacionado a um sistema rico em carbonatos marinhos como é o caso desta lagoa hipersalina. Por outro lado os menores valores de ^{15}N em regiões menos profundas indicam entrada de N. As menores razões N/P nestes pontos menos profundos confirmam também entradas de P uma vez que no centro da lagoa este elemento é limitante tanto nas formas orgânica com inorgânica.

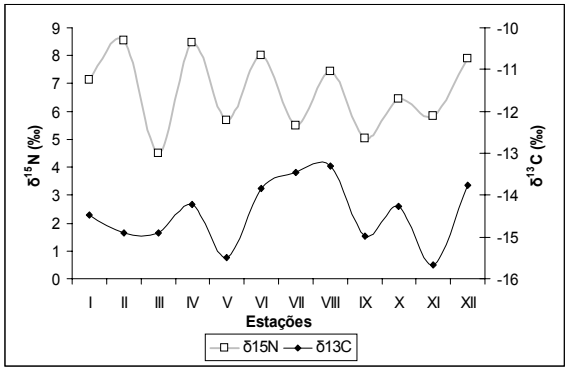


Figura 3: $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$ dos sedimentos superficiais coletados na lagoa de Araruama.

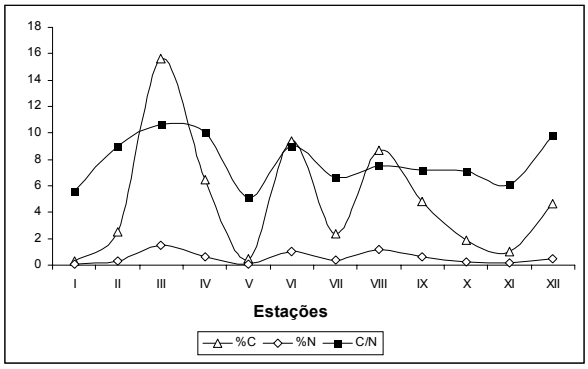


Figura 4: %C, %N e C/N dos sedimentos superficiais coletados na lagoa de Araruama.

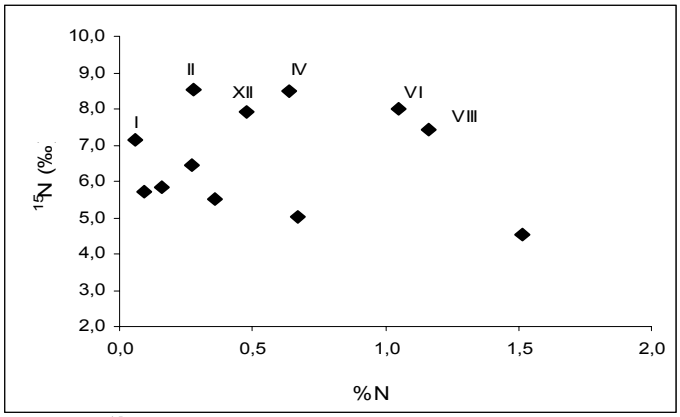


Figura 5: $\delta^{15}N$ (‰) versus %N nos sedimentos superficiais da lagoa de Araruama. As estações numeradas representam as de maior profundidade.

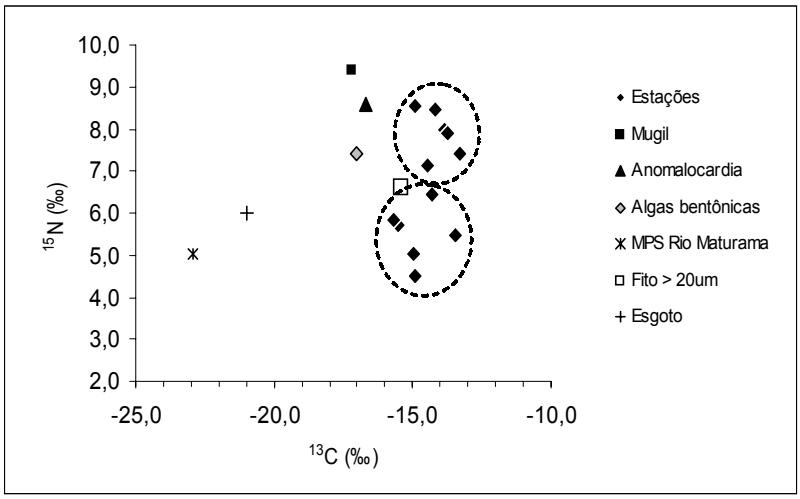


Figura 6: $\delta^{15}N$ (‰) versus $\delta^{13}C$ (‰) nos sedimentos superficiais da lagoa de Araruama. O circulo superior são as estações em maiores profundidades.

As entradas de matéria orgânica na Lagoa parece ser mais intensa nas áreas de maior influência continental (até para alguns pontos localizados no canal). Por outro lado, a ciclagem ocorre mais intensamente no meio da lagoa. No entanto a definição do metabolismo não pode se restringir a regiões, mas ao conjunto de medidas sobre a qualidade, quantidade de matéria orgânica e principalmente as condições hidrodinâmicas e climáticas que influenciam no metabolismo e estocagem dos elementos.

CONCLUSÕES:

Intensa ciclagem de nitrogênio nos sedimentos da L. Araruama foi verificada através de amostras enriquecidas em ^{15}N e com baixos valores de N. Sedimentos enriquecidos em esgotos e material particulado em suspensão do principal rio que chega na lagoa tiveram composições orgânicas similares aos pontos menos profundos, que junto com menores razões N/P indicaram entrada de N e P em regiões sob maiores influências continentais.

A intensa ciclagem da matéria orgânica na lagoa hipersalina e hipereutrófica de Araruama não parece eliminar os estoques e nem se restringe a regiões. Um conjunto de medidas sobre a composição da matéria orgânica e condições hidrodinâmicas se faz necessário para estimativa e gestão das entradas, taxas de ciclagem e renovação deste sistema atualmente hipertrófico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Bassani C. T. T. 2000. *Diatomáceas como Bioindicadores Ecológicos e Paleoecológicos nas Lagunas do Padre e de Araruama – RJ, Brasil.* Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro de Janeiro, 340f.

Kjerfve B.; Schettini, C. S. F; Knoppers, B.; Lessa, G.; Ferreira, H.O. 1996.Hydrology and Salt Balance in a Large, Hypersaline Coastal Lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. Estuarine. *Coastal and Shelf Science,* **42**:701-725.

Moreira-Turqc P. F. 2000. Impact of a low salinity year on the metabolism of a hypersaline coastal lagoon (Brazil). *Hydrobiologia,* **429**: 133-140.

Primo P.B.da S. & Bizerril, C.R.S.F. (Eds). 2002. *Lagoa de Araruama – Perfil do Maior Ecossistema Laguna Hipersalino do Mundo.* SEMADS, 160p.

Schettini C.A.F. 1994. *Determinantes Hidrológicos na Manutenção da Condição Hipersalina da Lagoa de Araruama, RJ.* Dissertação de Mestrado, Programa de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, 75f.

Souza M.F.L., Kjerfve B., Knoppers B., Souza W.F.L., Damasceno R.N. 2003. Nutrient budgets and trophic state in a hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*,.**57**: 843-858.

Souza W. F. L. de. 1997. *Dinâmica de Nutrientes na laguna hipersalina de Araruama, RJ*. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado , Programa de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, 174f.

ANÁLISE DE COBRE E ZINCO EM SOLOS CONTAMINADOS POR DEJETOS DE SUÍNOS

G. M. HADLICH[1], J. M. UCHA[2] & A. F. de S. QUEIROZ[1]

[1] Professores Adjunto do Departamento de Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Av. Barão de Geremoabo, s/n. 40170-290 Salvador (BA). E-mail: gisele@ufba.br, queiroz@ufba.br
[2] Professor do Departamento de Ciências Aplicadas, Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET-BA. Rua Emídio dos Santos, s/n. 40310-015 Salvador (BA). E-mail: ucha@cefetba.br

ABSTRACT

Trace-metals accumulate in different environments and they may possibly become toxics. One of the sources of Cu and Zn in soils is the organic fertilization with swine manure. The bioavailability of those metals is associated to the phase in which they are found in the soil. Sequential extractions were realized on 18 soil samples, in surface and depth, in order to identify the principal fractions of the soil in which the Cu and the Zn were associated, according to the method recommended by Tessier et al. (1979). The predominance of Zn in clay minerals and associated to the fraction named oxides of Fe and Mn, which includes phases linked to phosphorus, was certified; the Cu predominates associated to the organic matter. Although these predominant forms show low bioavailability of the analyzed trace-metals, modifications of availability can certainly occur to not-included metals in the residual-mineral fraction. The organic fertilization with swine manure increases the amounts of Cu and Zn on soils, having itself to attempt for the continued use of this practical, common in Brazil.

Key-words: trace metal, sequential extraction, soil pollution

INTRODUÇÃO

A persistência de metais-traço em diferentes meios da biosfera varia entre alguns decênios e milhares de anos. Esta persistência, aliada à importância dos aportes antrópicos (de origem urbana, industrial ou agrícola, pontual ou não pontual), resulta em problemas de contaminação ambiental e de poluição a partir do momento em que os teores desses metais ultrapassam determinados limites. Eles podem, então, acumular-se no meio terrestre ou aquático, tornando-se tóxicos para os vegetais e animais e, no final da cadeia trófica, para o homem. A avaliação da possibilidade de metais presentes nos solos tornarem-se tóxicos, entretanto, depende da forma em que estes metais se encontram, mais ou menos biodisponíveis, o que pode ser avaliado através das frações às quais os metais estão associados.

Este trabalho teve por objetivo analisar teores de cobre e de zinco em amostras de solos que durante décadas receberam dejetos de suínos, visando, com auxílio da extração seqüencial, fornecer indicações de sua biodisponibilidade e possibilidade de transferência para águas superficiais.

Os dejetos de suínos são ricos em cobre e zinco porque esses metais são adicionados a rações para atuarem, respectivamente, como promotor de crescimento (Bellaver et al., 1981) e anti-diarréico (Arantes et al., 2005). O estudo foi desenvolvido na região oeste da Bretanha, França, uma das regiões da Europa mais poluídas por dejetos de suínos devido à importante produção confinada. Os dejetos são adicionados ao solo como forma de despejo final e de adubação orgânica para as culturas do milho e de cereais de inverno. O uso de agrotóxicos nas lavouras também colabora com a adição de Cu e Zn aos solos (Baize, 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo corresponde a uma parcela de produção agrícola situada na localidade Kergoff-Vihan, município de Ploudiry, noroeste da França.

O trabalho em campo consistiu na coleta de amostras de solo ao longo de um transecto, com coordenadas iniciais 48°28’9,08”N e 4°6’49,85”W e comprimento total de 280m; o transecto era representativo na região em termos de material geológico (xistos e quartzitos, cobertos por silte de origem eólica), declividade da vertente e uso do solo (cultivo de milho e cereais de inverno, com adição de dejetos de suínos há cerca de 30 anos). No transecto, em cada um dos 9 pontos, foram coletadas 2 amostras, uma no horizonte superficial do solo, lavrado (HS) e uma em profundidade (horizonte HP, não lavrado), totalizando 18 amostras. A coleta foi realizada com trado e as laterais do material coletado, que entraram em contato direto com o trado, foram descartadas.

As amostras, imediatamente encaminhadas para laboratório, foram analisadas conforme os seguintes parâmetros: granulometria, pH, M.O. e P_2O_5 assimilável. As amostras sofreram extração seqüencial conforme descrito no Quadro 1, com base em Tessier et al. (1979). As soluções foram dosadas por espectrometria de absorção com atomização eletrotérmica com correção de Zeeman. Foram elaborados gráficos e matrizes de correlação com os dados obtidos.

Quadro 1. Protocolo da extração seqüencial aplicada às amostras de solo do transecto Kergoff-Vihan, Ploudiry.

FASE amostra inicial	(1)* trocável 6,25g solo seco	(2)* óxidos Fe Mn resíduo de (1)	(3)* matéria orgânica resíduo de (2)	(4)** resíduo mineral resíduo de (3)
reagentes e condições de extração	50 ml $MgCl_2$ 1M (pH 7) 1 h, temp. amb. agitação contínua	125ml 0,04M $NH_2OH.HCl$ em soluç.25% CH_3COOH 6 h, 96±4°C, agitação periódica	6ml 0,02M HNO_3 + 31,25ml H_2O_2, 2 h, 85±3°C, agit. periód. 18ml H_2O_2 30%, 85±3°C, 3 h, agitação periódica após atingir temp. ambiente: 31ml CH_3COONH_4 em solução 20%HNO_3 - diluição da amostra a 100ml com água ultra-pura, 30min., temp. amb., agit. contínua	mineralização por via seca após calcinação da amostra inicial a 450°C; cinzas solubilizadas com HCl

* Extrações efetuadas no laboratório de solos do I.N.R.A./Science du Sol, Rennes, França; soluções para determinação enviadas ao laboratório COOPAGRI BRETAGNE, Landerneau, França.
** Extração e determinação no laboratório COOPAGRI BRETAGNE, Landerneau, França.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são apresentados no Qaudro 2 e na Figura 1. Com os resultados das análises de todas as amostras e através de matrizes de correlação, podem ser feitas as considerações que seguem.

Quadro 2. Características físicas e químicas das amostras de solo do transecto estudado - valores médios.

	granulometria (%)			pH		MO (%)	P_2O_5 assimil. (mg/kg)
	argila	silte	areia	água	KCl 1M		
HSUP	16,2	61,0	22,8	6,2	5,5	3,4	815,0
HPROF	13,1	60,5	26,4	6,0	5,1	1,4	83,3

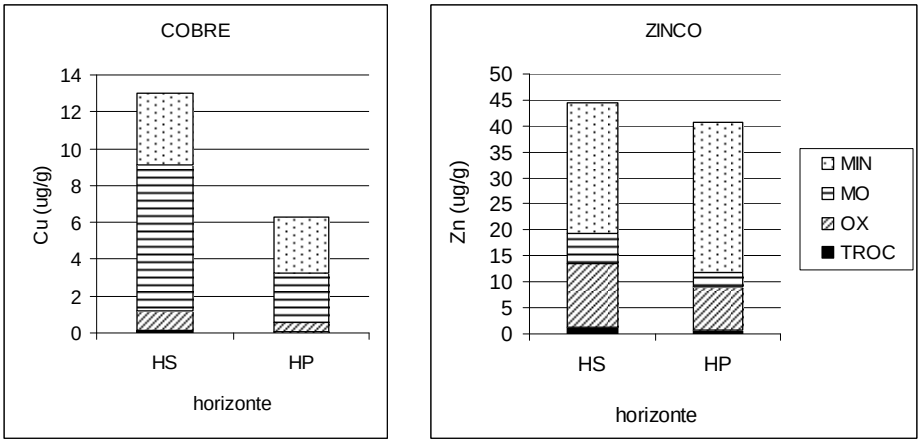


Figura 1. Valores médios de Cu e Zn nas amostras de solo analisadas, onde: TROC = metal sob a forma trocável; OX = metal associado aos óxidos de Fe e Mn; MO = metal associado à matéria orgânica; MIN = metal incluso no resíduo mineral.

O pH dos solos está abaixo da constante de acidez (pKa) dos metais estudados (8,7 para Cu e 7,6 para Zn, segundo Pedro & Delmas, 1970); portanto, estes tendem a permanecer sob a forma de cátions livres, prestes a ser adsorvidos ou complexados por diferentes compostos minerais e orgânicos do solo. Cabe lembrar que a forma sob a qual os metais permanecerão depende, igualmente, dos ânions complexantes presentes no solo, podendo propiciar a formação de ligações M-L (metal-ânion ligante) covalentes, mais fortes que M-OH (formas hidroxiladas são pouco solúveis que predominam com pH > pKa). O pH aparece, assim, como parâmetro do meio que propicia o estado do metal em forma livre, sob forma de sais com solubilidades variadas ou hidróxidos de metais.

Análises complementares de P_2O_5 total e assimilável em algumas amostras, antes e após a reação de extração de metais ligadas aos óxidos de Fe e Mn, mostraram que grande parte dos fosfatos são atacados nessa

etapa. Isto pode estar relacionado aos elevados teores de Zn nesta fração; existe uma elevada correlação direta de P_2O_5 assimilável com Zn total e com Cu-óxidos. Pierangeli et al. (2004) comprovam o aumento da imobilização de Zn e Cu em solos com aumento da quantidade de fósforo. A quantidade de Zn-OX é superada somente pela quantidade de Zn que se encontra inclusa no resíduo mineral (Zn-MIN), sendo que esta última corresponde a 57% da forma do Zn em superfície e 70% em profundidade.

Outro importante componente do solo com forte influência sobre a disponibilidade de metais é a matéria orgânica que complexa os metais, reduzindo sua biodisponiblidade. Essa complexação é importante para o cobre, correspondendo à maior fração em que o metal encontra-se no solo (72% no horizonte superficial e 48% no profundo). A quantidade de Cu na fase trocável é inferior a 1%, mostrando sua baixa biodisponibilidade. O cobre associado à M.O., entretanto, pode ser liberado durante a mineralização.

Na gleba cultivada, os metais estudados acumulam-se na superfície e apresentam uma maior concentração na parte mais alta da vertente, demonstrando uma aplicação heterogênea dos fertilizantes orgânicos na área cultivada.

A comparação dos dados de textura, pH, teor de matéria orgânica, P_2O_5 assimilável entre as amostras do transecto e os dados de um estudo de acompanhamento de características físico-químicas realizado durante 15 anos sobre os horizontes superficiais de glebas intensamente cultivadas na região oeste da Bretanha (Duval, s.d.) permite afirmar que os resultados obtidos neste trabalho, sobre a gleba cultivada, podem ser generalizados para toda a região.

CONCLUSÃO

O Zn predomina nos resíduos minerais e associado aos óxidos de Fe e Mn; o Cu predomina associado à matéria orgânica. Apesar de essas formas predominantes mostrarem baixa biodisponibilidade dos metais-traço analisados, mudanças nas condições físico-químicas dos ambientes podem implicar liberação desses elementos, principalmente em caso de erosão superficial do solo (já que ocorre acumulação em superfície) e transporte para ambientes aquáticos; modificações de biodisponibilidade podem ocorrer notadamente para metais não inclusos na fração mineral-residual.

Os valores totais encontrados não ultrapassam aqueles recomendados para limites a partir dos quais os solos devem ser pesquisados com maior atenção, mas o Cu em superfície ultrapassa os valores médios obtidos em solos em diferentes regiões da França (valores citados por Baize, 2000).

Os resultados indicam que a adubação orgânica com dejetos de suínos aumenta as quantidades de Cu e de Zn nos solos, devendo-se atentar para o uso continuado dessa prática, comum em várias partes do mundo e largamente utilizada no Brasil.

REFERÊNCIAS

Arantes V. M., Thomaz M. C., Kronka R. N., Malheiros E. B., Barros V. M., Pinto E. S., Budiño F. E. L., Fraga A. L., Ruiz U. S. & Huaynate R. A. R. 2005. Níveis de zinco na dieta de leitões recém-desmamados: desempenho, incidência de diarréia, isolamento de *E. coli* e análise econômica. *B. Indústr. anim.*, 62:189-201.

Baize, D. 2000. Teneurs totales en metaux lourds dans les sols français: résultats généraux du programme ASPITET. *Courrier de l'Environnement*, 39: 39-54.

Bellaver C., Gomes P. C., Sobestiansky J., Fialho E. T., Brito M. A. V. P., Freitas A. R. & Protas J. F. 1981. O cobre como promotor do crescimento em suínos. Embrapa, Concórdia. (Comunicado Técnico, 31).

Duval L. s.d. Lês sols de limons de la Bretagne Occidentale: répartition fréquentielle et granulo-classement. INRA, Quimper, 9 p.

Pedro G. & Delmas A. B. 1970. Lês príncipes géochimiques de la distribution dês éléments traces dans les sols. *Annales Agronomiques*, 21: 483-519.

Pierangeli M. A. P., Guilherme L. R. G., Curi N., Anderson S. J. & Lima J. M. 2004. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratados com fósforo. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 28:377-384.

Tessier A., Campbell P. G. C. & Bisson M. 1979. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge : I. fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb on solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:260-264.

Aporte de poluentes atmosféricos na APA de Petrópolis

Isabela Gomes Perry (1); William Zamboni de Mello (2)

1 Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ

2 Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ

ABSTRACT: The APA Petrópolis in Serra do Mar (RJ) has more than 50% of its area covered by Atlantic Forest, which is considered a "hot spot" of the world-wide biodiversity. High deposition fluxes of exc-SO_4^{2-}, NO_3^- and NH_4^+ have been found in this region and the major source of these pollutants seems to be the Metropolitan Region of Rio de Janeiro (RMRJ), situated near the southern boundary of the APA-Petrópolis. The wet deposition flux of NH_4^+ was higher than that of NO_3^-. Total deposition (wet + dry) of inorganic N was estimated to be around 14 kg N ha^{-1} $year^{-1}$. The excess of N in tropical ecosystems can possibly cause damages to the flora and could lead to the extinction of species.

KEYWORDS: Atmospheric pollutants; wet deposition; pollutants transport.

A APA Petrópolis está localizada na Serra do Mar próximo a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) e ao Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) (Fig 1). A APA Petrópolis foi a primeira Área de Proteção Ambiental criada no Brasil e tem o objetivo de resguardar a biodiversidade da Mata Atlântica. Integrando parte dos Municípios de Petrópolis, Magé, Duque de Caxias e Guapimirim, a APA Petrópolis apresenta mais de 50% de sua área coberta por vegetação de Mata Atlântica.

Originalmente a Mata Atlântica ocorria do Rio Grande do Sul ao Rio Grande do Norte, atingindo também o Mato Grosso do Sul e partes da Argentina e Paraguai. Atualmente, restam apenas 8% dos 1.300.000 km^2 ocupados originalmente, sendo a região Sudeste do Brasil uma das áreas de maior diversidade endêmica do planeta (Phoenix *et al.*, 2006)

A RMRJ, localizada ao Sul da APA Petrópolis, é uma das principais áreas fonte de poluentes atmosféricos do Brasil, sendo responsável pela emissão de 53. 350 t ano^{-1} SO_2 e 31.449 t ano^{-1} NOx de fontes fixas (industrias), e 7.504 t ano^{-1} SO_2 e 60.086 t ano^{-1} NOx de fontes móveis (veículos automotivos) (Feema, 2004; Loureiro, 2005; Pires, 2005).

Também as diversas e crescentes fontes de NH_3 (agricultura, agropecuária, esgoto, animais de estimação, emissões humanas, dentre outras) (Sutton *et al.*, 2000) vem contribuindo significativamente com a elevação em escala global da porção de nitrogênio que entra na biosfera via atmosfera (Nadp/USA, 2005). O excesso de nitrogênio (N) em ecossistemas florestais provoca desequilíbrio entre nutrientes, aumentando a sensibilidade das plantas às mudanças climáticas e a suscetibilidade ao ataque de parasitas (Galloway, 1998), podendo acarretar impactos negativos em alguns setores da Mata Atlântica.

A Mata Atlântica, considerada um *hot spot* em termos de biodiversidade vegetal mundial é um ecossistema valioso para o equilíbrio ambiental (Phoenix *et al.*, 2006). No entanto, a nossa economia vigente, baseada no crescimento sem integração com o meio ambiente, está levando à estagnação dos recursos naturais e acarretando o desequilíbrio do meio ambiente do qual se é parte integrante.

Os poluentes emitidos por atividades antrópicas e as partículas e gases emitidos por fontes naturais (marinha e terrestre) sofrem reações químicas na atmosfera que levam a formação de poluentes secundários. O deslocamento das massas de ar ou "ventos", tanto no sentido horizontal como no sentido vertical, agem no transporte, dispersão e diluição dos poluentes primários e secundários para áreas adjacentes e até mesmo para áreas distantes do ponto de emissão.

Neste trabalho foi estudado o transporte e o aporte (deposição) atmosférico de poluentes para o extremo sudoeste da APA Petrópolis, através da análise quantitativa dos íons inorgânicos (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, H^+, NH_4^+, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-}) solúveis na água da chuva. Um coletor automático de deposição seca e úmida (Graseby/GMW modelo APS 78-100) foi instalado no Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) a poucos metros da estação meteorológica SIMERJ/ LNCC (www.lncc.br/cato) (Fig 1).

As amostras de água de chuva foram coletadas semanalmente de agosto de 2005 a agosto de 2006, totalizando 45 amostras. No entanto, três destas amostras foram excluídas por estarem aparentemente contaminadas contento partículas em suspensão, fezes de pássaros e/ou gramíneas. Foram realizadas análises físico-químicas de pH e condutividade utilizando um medidor WTW (*Wissenschaftlich Technische Werkstätten*); análises químicas de amônio (NH_4^+) pelo método do azul de indofenol; análises de ânions (SO_4^{2-}, NO^{3-} e Cl^-) por cromatografia líquida (Shimadzu, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A); e análises dos cátions, Na^+ e K^+ por espectrometria de emissão de chama e Mg^{2+} e Ca^{2+} por absorção atômica.

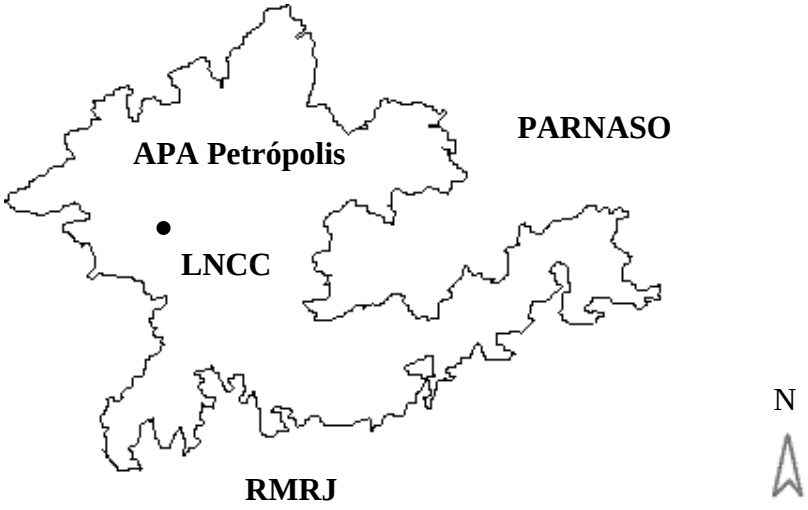


Figura 1 Limites da APA Petrópolis com indicação do ponto de amostragem (LNCC), localizado nas coordenadas (22º31'43" S, 43º12'45" W) a 863m de altitude.

O volume de chuva precipitado na APA Petrópolis no período de agosto de 2005 a agosto de 2006 foi 2790 mm, valor superior à média histórica (1931-1975) que é 2001 mm (SIMERJ/LNCC) (Fig 2). Os períodos seco e úmido são bem definidos na região de estudo, totalizando 18 amostras no período seco (maio – outubro) e 24 amostras no período úmido (novembro – abril).

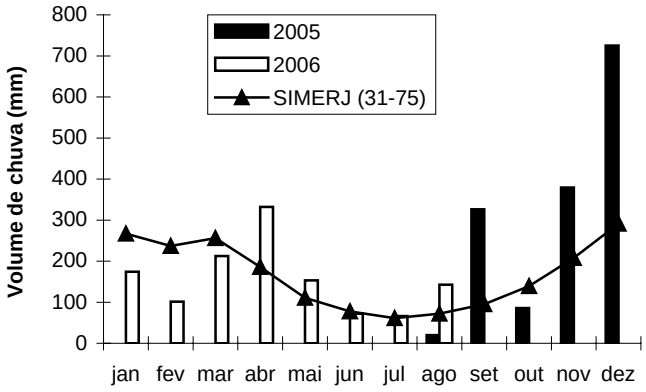


Figura 2 Volume de chuva na estação do SIMERJ/LNCC na APA-Petrópolis comparado à média histórica (1931-1975).

A relação entre o somatório de cátions e ânions (Fig 3a) e a comparação entre condutividade medida e a condutividade calculada (Fig 3b) nas amostras de deposição úmida (N = 45) foram altamente significativos o que evidencia a boa qualidade das análises químicas. O excesso do total de cátions em relação ao total de ânions se explica em virtude da presença de carboxilatos não analisados.

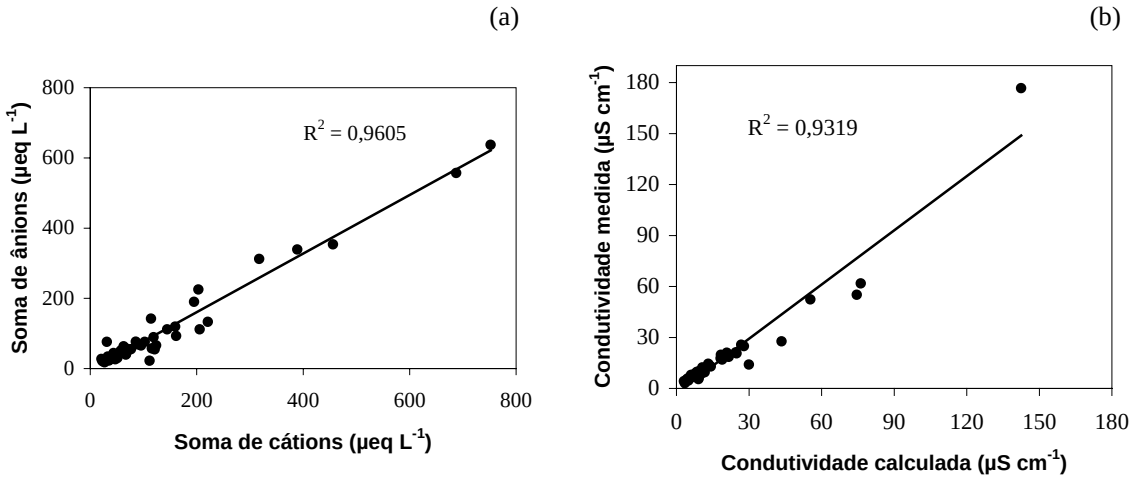


Figura 3 (a) Correlação entre cátions e ânions inorgânicos na água da chuva; (b) Correlação entre a condutividade medida e a condutividade calculada na água de chuva.

A APA Petrópolis apresenta fluxo de deposição de NO_3^- mais elevado em relação ao Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) (PNI) (Fig 5), que também são regiões montanhosas com vegetação de Mata Atlântica, localizadas no sudeste brasileiro, na proximidade de grandes centros urbano-industriais. A RMRJ apresenta aporte de poluentes inferior a APA Petrópolis e ao PARNASO, evidenciando que a RMRJ tende a exportar para regiões adjacentes, os poluentes atmosféricos gerados por fontes industriais, veiculares e urbanas. Rodrigues et. al. (2006) mostraram que os poluentes depositados no PARNASO, principalmente NH_4^+ e Exc SO_4^{2-}, podem ser em grande parte originários da RMRJ, em face de sua proximidade.

O aporte NH_4^+ é mais elevado em todas as regiões (Fig 5) em relação ao aporte de NO_3^-, evidenciando que o NH_4^+ é a forma de N inorgânico que mais contribui com o fluxo de deposição úmida de N nas Áreas de Conservação do Estado do Rio de Janeiro e na RMRJ.

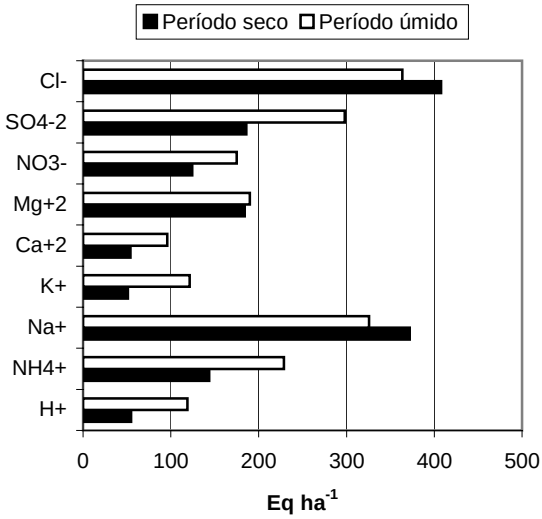


Figura 4 Fluxo sazonal de deposição dos íons majoritários na APA-PE via deposição úmida.

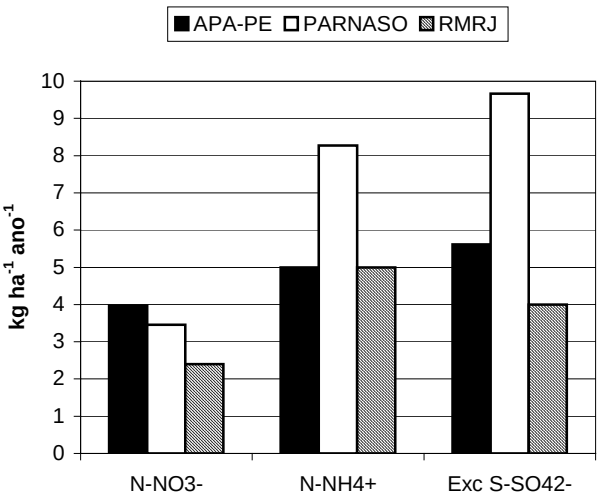


Figura 5 Fluxo de poluentes (kg ha^{-1} ano^{-1}) via deposição úmida na APA-PE, PARNASO (Rodrigues *et al.*, 2006) e RMRJ (de Mello, 2003).

Para estimar o fluxo total de N que corresponde à deposição seca e úmida, Sttodard (1994) assumiu que a deposição seca representa em média 35% da deposição total de N ($NH_4^+ + NO_3^-$). O fluxo de deposição úmida na APA Petrópolis foi 671 Eq N ha^{-1} ano^{-1} ou 9,4 kg N ha^{-1} ano^{-1}, sendo assim o fluxo estimado da deposição seca na APA Petrópolis é 361 Eq N ha^{-1} ano^{-1} ou 5,0 kg N ha^{-1} ano^{-1}, e o fluxo total 1032 Eq N ha^{-1} ano^{-1} ou 14,4 kg ha^{-1} ano^{-1}.

Estimativas para 2050 (Phoenix *et al.*, 2006), considerando um cenário pessimista, mostram que cerca de 95% e 68% da Mata Atlântica poderão estar recebendo aportes atmosféricos de N superiores a 10 e 15 kg ha^{-1} ano^{-1}, respectivamente. Sendo assim, o aporte de nitrogênio estimado na APA Petrópolis (14,4 kg ha^{-1} ano^{-1}) já se encontra dentro das estimativas de Phoenix et. al. (2006) para 2050. Fato preocupante, já que poucos esforços têm sido realizados na tentativa de minimizar as emissões de N para a atmosfera, principalmente com relação às emissões de NH_3. Como visto, a Mata Atlântica é um ecossistema valioso para o equilíbrio ambiental e deve ser mantida preservada para as futuras gerações.

REFERÊNCIAS

de Mello, W. Z. Composição química da chuva no litoral da RMRJ. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém. 2 - 9 de novembro, 2003. p.

Feema. Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro 2004.

Galloway, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. Environmental Pollution, v.102, p.15-24. 1998.

Loureiro, L. N. Panorâmica sobre Emissões Atmosféricas Estudo de Caso: Avaliação do Inventário de Emissões Atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para Fontes Móveis. (Mestrado). COPPE, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2005. 153 p.

Nadp/USA. The Naitonal Atmospheric Deposition Program: 25 years of monitoring in support of science and policy: An ammonia workshop: the state of science and future. Environmental Pollution, v.135, p.343 - 346. 2005.

Phoenix, G. K., W. K. Hicks, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. Global Change Biology, v.12, p.470–476. 2006.

Pires, D. O. Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. (Mestrado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. 188 p.

Rodrigues, R. A. R., W. Z. De Mello, *et al.* Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. Submetido à Quimica Nova. 2006.

Sutton, M. A., U. Dragosits, *et al.* Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. Atmospheric Environment, v.34, p.855-869. 2000.

ESTUDO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS DE RIOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA: PRESENÇA DOS METAIS Cu, Pb, Cd, Ni E Zn E SULFETOS VOLATILIZÁVEIS POR ACIDIFICAÇÃO

Danielle Caroline Schnitzler e Marco Tadeu Grassi

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, UFPR. CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil.

ABSTRACT

The environmental impact related to the bioavailability of metallic species in sediments can be predicted by quality values, which can be derived according to the Equilibrium Partitioning Theory (EqP), taking into account data on Acidic-Volatile Sulfides (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM). An evaluation on the quality of sediments from rivers located in the Metropolitan Region of Curitiba, in the south of Brazil, was conducted in this study. Sediments were collected and the metals Cu, Cd, Pb, Ni, and Zn were determined, according to a clean technique protocol, simultaneously to the AVS determination. Results showed that lower AVS values were obtained for sediments from rivers located in a sparsely urbanized area inside of an Environmental Protection Area. Higher AVS values were found in sediments from heavily developed areas, where the rivers receive both point and non-point source pollution. Metals concentration followed the sequence Zn~Pb>Cu>Ni>>Cd. The Canadian Sediment Quality Criteria based on threshold and probable effects level (TEL and PEL) as well as the EqP were applied to our dataset. Results were consistent and showed that in some cases limit values were exceeded suggesting that specially Zn, Cu, Pb, but also Ni, can be available to the aquatic biota.

Palavras-chave: SVA, metais extraídos simultaneamente e valores-guia de qualidade.

Introdução

Os sedimentos são um importante componente dos ecossistemas aquáticos. Representam uma variedade de ambientes e *habitats* para organismos vivos e são uma fonte de nutrientes para diferentes organismos da cadeia alimentar. No passado foram considerados um sumidouro para nutrientes e contaminantes ambientais. Atualmente, sabe-se que existe um equilíbrio dinâmico na interface entre o sedimento e a coluna de água, principalmente via água intersticial. Desta forma, os sedimentos podem representar uma fonte de nutrientes e contaminantes, tanto para a coluna de água, quanto para uma variedade de organismos. Podem, portanto, representar um potencial latente de degradação continuada, mesmo que a coluna de água e a própria biota não apresentem concentrações acima daquelas estabelecidas pelas legislações vigentes, referentes à qualidade de águas. No Brasil inexistem, atualmente, padrões de qualidade para sedimentos, exceto pela legislação que disciplina a dragagem e disposição do material dragado (CONAMA 344/04). Além disso, a CONAMA 357/05 apenas reconhece a importância dos sedimentos quando se avalia a qualidade de águas superficiais. Países como o Canadá e Estados Unidos, por outro lado, possuem os chamados valores-guia de qualidade de sedimentos, que são valores numéricos baseados em amplos bancos de dados de concentração de compostos químicos e em testes de toxicidade (Chapman et al., 1998). A Agência Canadense de Fiscalização e Controle Ambiental possui um banco de dados que estabelece dois valores empíricos para definir a faixa de concentração. O TEL (*Threshold Effect Level*), ou seja, um nível de efeito limiar e o PEL (*Probable Effect Level*), sendo o nível de efeito provável (CCME, 2001).

O impacto ambiental associado à biodisponibilidade de metais em sedimentos pode ser previsto por outro valor guia que envolve a teoria do equilíbrio de partição (Di Toro et al., 1990), que leva em consideração os chamados sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e os metais extraídos simultaneamente (MES). O SVA é determinado após uma extração ácida a frio, com HCl 6 mol L^{-1} (Allen et al., 1993). A previsão da toxicidade leva em consideração a avaliação através da expressão Σ[MES - SVA]. Quando o resultado desta expressão é menor que zero, a concentração de sulfetos é evidentemente maior que a de metais. Consequentemente supõe-se que o metal presente neste sedimento não se encontra biodisponível. Nestas condições, o sedimento não apresenta toxicidade em relação aos metais. Ao contrário, quando a relação Σ[MES - SVA] é maior que zero, os metais estão presentes em excesso e estes sedimentos podem apresentar toxicidade frente à biota aquática (U.S. EPA, 2000; Suklee et al., 2000). Entretanto, outros componentes além dos sulfetos devem ser levados em consideração, como por exemplo, o carbono orgânico particulado (Mozeto et al., 2006). Com base nestes aspectos, os objetivos do presente trabalho consistiram na caracterização de sedimentos de rios da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), no Paraná, quanto ao estoque químico dos metais cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco. Além disso, a abordagem do equilíbrio de partição e os valores-guia canadenses de qualidade de sedimentos foram utilizados para prever a biodisponibilidade dos metais nestes ambientes.

Experimental

Os nove locais de coleta, mostrados na Figura 1, representam pontos estratégicos na RMC. Os corpos de água visitados foram os rios Canguiri, Cercado, Curralinho, Timbú e o Iraí, além do próprio Reservatório do Iraí. Estes rios localizam-se em uma área de proteção ambiental (APA do Iraí) e o reservatório fornece água para cerca de 70% da população da RMC. Todos estes ambientes estão localizados a montante a Cidade de Curitiba. Rios a jusante da cidade também foram visitados. Um ponto de coleta está localizado no Rio Iguaçu, em São José dos Pinhais (a jusante da

estação de tratamento de esgoto ETE-Belém) e um outro ponto de coleta localiza-se no município de Araucária, em uma região industrial. Também foram coletados sedimentos no Rio Barigui, na Cidade Industrial de Curitiba.

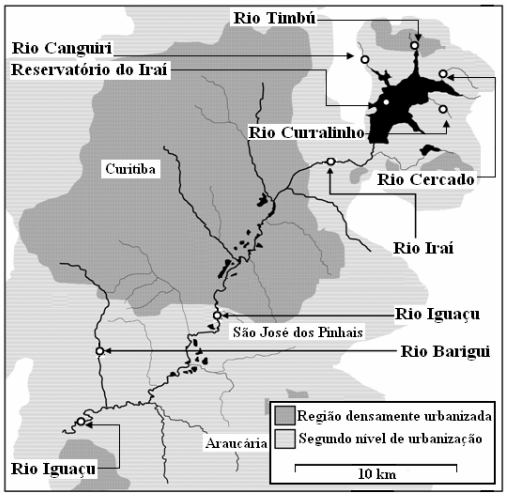


Figura 1: Maoa representativo da Região Metropolitana de Curitiba e localização dos pontos de coleta (o).

As amostras foram coletadas com o auxílio de um testemunhador construído em PVC, sendo seladas em sacos plásticos e colocadas em uma caixa refrigerada, mantida a 4°C, até a chegada no laboratório. Os sedimentos foram manipulados em atmosfera inerte e divididos em seis frações, para estudar o perfil de concentração dos metais e SVA em cada testemunho. Para a extração do SVA e MES, uma massa entre 5 e 10 g de sedimento úmido foi colocada em um balão de fundo redondo de 500 mL de capacidade, adicionando-se em seguida 100 mL de água do tipo Milli-Q. A amostra foi purgada por 10 min com N_2 sob vazão contínua de 90 cm^3 min^{-1}; posteriormente, com o auxílio de uma seringa, foram adicionados 20 mL de HCl 6 mol L^{-1} purificado (Campos et al., 2002). Após esta etapa, borbulhou-se N_2 por 60 minutos a uma vazão de 90 cm^3 min^{-1}, sob agitação contínua. A coleta e fixação de S^{2-} foram realizadas em dois tubos, ligados em seqüência, contendo cada um 100 mL de solução tampão antioxidante (TAA). Após a extração e fixação, o sulfeto foi quantificado potenciometricamente (Hassan et al., 2002). O sensor utilizado neste trabalho foi um eletrodo redox do tipo Ag/Ag_2S baseado em membrana sólida de Ag_2S. Para a obtenção do MES, o material sobrenadante foi retirado do balão de reação e os metais, cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em forno de grafite e chama.

Resultados e Discussão

As concentrações dos sulfetos na forma de SVA estão mostradas na Figura 2. Esta figura mostra apenas os valores de concentração média de sulfeto para a primeira camada do sedimento, ou seja, a fração que está na interface entre o sedimento e a coluna de água. De maneira geral as menores concentrações foram observadas para a amostra do rio Iguaçu (Araucária), seguido pelas amostras dos rios Cercado, Timbú, Curralinho e Iraí.

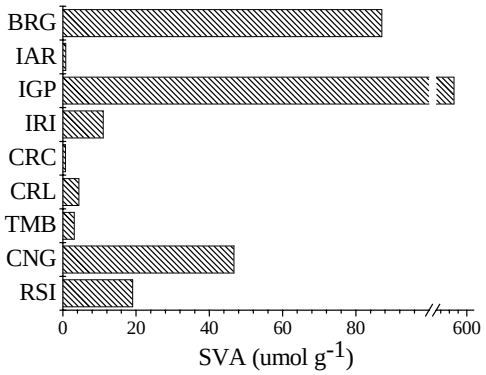


Figura 2: Concentração média de SVA (µmol g^{-1}) na camada superficial dos sedimentos com base no peso seco. Legenda: RSI – Reservatório do Iraí; CNG – Canguiri; TMB – Timbú; CRC – Cercado; CRL – Curralinho; IRI – Iraí; IGP – Iguaçu São José dos Pinhais; IAR – Iguaçu Araucária; BRG – Barigui.

As maiores concentrações foram notadas nas amostras do Reservatório do Iraí, 19,10 µmol g^{-1}; do Rio Canguiri, 46,70 µmol g^{-1}; do Rio Barigui, 87,05 µmol g^{-1} e, principalmente, do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais, 570,50 µmol g^{-1}. Neste local o Rio Iguaçu reflete o impacto causado pela urbanização. O lançamento de águas residuais,

principalmente na forma de esgoto doméstico não tratado, é uma das principais fontes de contaminantes. O esgoto é basicamente formado por matéria orgânica, em solução e em suspensão, assim como alta quantidade de bactérias e outros organismos patogênicos e não patogênicos, que acabam conferindo condições favoráveis para o aumento da concentração dos sulfetos.

As amostras podem ser classificadas considerando-se três tipos distintos de distribuição vertical de SVA (van der Berg et al., 1998 e van der Berg et al., 2001). O primeiro perfil é caracterizado por possuir uma concentração máxima de SVA entre 4 a 6 cm do testemunho, com valores que diminuem com a profundidade até atingirem concentrações constantes. Este tipo de perfil foi observado nas amostras do Reservatório do Iraí e nas amostras dos rios Cercado, Iraí, Curralinho e Timbú. O segundo tipo de perfil possui maiores concentrações de SVA na superfície do sedimento; as concentrações diminuem gradualmente com a profundidade, podendo, contudo apresentar valores máximos em profundidades intermediárias. As amostras dos rios Canguiri, Barigui e Iguaçu São José dos Pinhais apresentaram estas características. O terceiro tipo de perfil ocorre quando o sedimento tem menores concentrações de SVA na superfície e estas aumentam com a profundidade; isto normalmente ocorre com o aumento da profundidade, dado que o ambiente se torna mais anóxico.

A Figura 3 mostra as concentrações médias dos metais Ni, Cd, Pb, Cu e Zn nos perfis dos sedimentos. Em geral, o metal que presente em maior concentração foi o chumbo; a menor foi observada para cádmio. Pode-se observar que existe uma clara diferença nas concentrações dos metais de acordo com a procedência do sedimento. As concentrações dos metais foram menores nas regiões a montante da cidade de Curitiba, principalmente nos rios Timbú e Cercado, localizados na APA do Iraí.

O Rio Canguiri apresenta menores concentrações que os rios a jusante a cidade, mas existe um aumento próximo à superfície do sedimento. Apesar de também localizar-se na APA, observa-se uma crescente ocupação da área em seu entorno. Além disso, próximo ao ponto de coleta existe uma estação elevatória de esgoto. Estes resultados são motivo de preocupação, uma vez que este rio é um dos tributários do Reservatório do Iraí.

As maiores concentrações para os metais foram obtidas a jusante da cidade de Curitiba, nos rios Iguaçu (São José dos Pinhais e Araucária) e Barigui, indicando a forte influência das atividades humanas sobre ambientes. Estas regiões exibem uma grande concentração populacional e extensas atividades industriais, comerciais e de serviços.

As concentrações dos metais foram comparadas com os chamados Valores-guia canadenses TEL e PEL. De maneira geral a amostra do Rio Iguaçu-Araucária excedeu praticamente os valores de qualidade para os 5 metais presentes nos sedimentos, principalmente com relação aos limites superiores de toxicidade provável. O local de coleta neste rio situa-se na região de um grande complexo industrial. É importante salientar que estes valores servem como ferramentas iniciais para nortear os estudos de diagnóstico, mas que não se deve utilizá-los como critério de corte de qualidade dos sedimentos estudados.

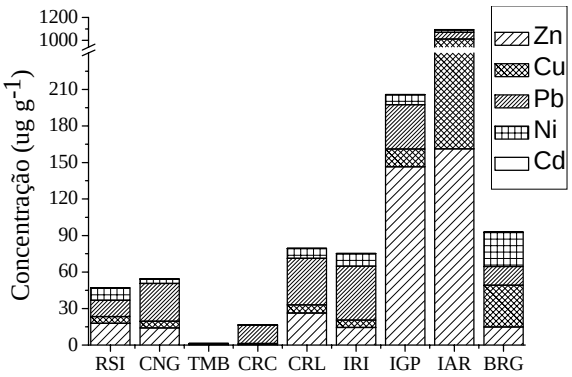


Figura 3: Concentração média dos metais Zn, Cu, Pb, Ni e Cd (μg g^{-1}) com base no peso seco das amostras de sedimento. Legenda: RSI – Reservatório do Iraí; CNG – Canguiri; TMB – Timbú; CRC – Cercado; CRL – Curralinho; IRI – Iraí; IGP – Iguaçu São José dos Pinhais; IAR – Iguaçu Araucária; BRG – Barigui.

A partir dos valores de SVA e MES procedeu-se o cálculo segundo a Teoria do Equilíbrio de Partição, Σ[MES - SVA]. De todos os ambientes estudados, o sedimento do Rio Iguaçu Araucária apresentou o resultado mais positivo em todo o perfil. indicando possível biodisponibilidade e toxicidade dos cinco metais estudados para este corpo aquático. Entretanto, deve ser levado em conta que outras fases de ligação podem estar presentes, como a matéria orgânica particulada, que pode contribuir para tornar o metal não-biodisponível.

A aplicação da expressão ∑[MES - SVA] para o sedimento do Rio Cercado também resultou em um valor positivo. A concentração de SVA, neste caso, ficou abaixo do limite de detecção, indicando que os sulfetos neste ambiente estão em menor quantidade, aumentando a biodisponibilidade dos metais. Porém um fator atenuante neste caso está relacionado às baixas concentrações dos metais encontradas no sedimento deste rio.

Para todos os outros ambientes a expressão ∑[MES - SVA] foi negativa, indicando um excesso de SVA. Mas vale ressaltar que concentrações muito elevadas de SVA também podem ser prejudiciais para a biota aquática, pois

concentrações mais elevadas de sulfeto podem ocorrer em ambientes com baixas concentrações de oxigênio dissolvido, onde aceptores de elétrons secundários são empregados na biooxidação da matéria orgânica por organismos anaeróbios. Desta maneira os metais presentes no sedimento do Rio Iguaçu em São José dos Pinhais, apesar de não se encontrarem biodisponíveis, estão em um ambiente altamente impactado, onde qualquer perturbação do corpo aquático, p.ex. a dragagem, pode remobilizar os metais depositados no sedimento, tornando-os disponíveis para a biota aquática.

Conclusões

O conhecimento do estoque químico dos metais nos ambientes estudados foi possível para todas as frações das amostras de sedimento. Além de obter resultados de concentração das espécies metálicas no sedimento, o estudo de distribuição vertical foi um importante fator de indicação da evolução da possível poluição destes ambientes aquáticos. Em média, as maiores concentrações encontradas foram para os metais Pb e Zn para todos os sedimentos. Por outro lado, o Cd foi encontrado em menor quantidade em todas as amostras. Os sedimentos que apresentaram as maiores concentrações de metais foram os dos rios Iguaçu em São José dos Pinhais e Araucária e ainda o do Rio Barigui. As menores concentrações de metais foram encontradas no sedimento dos rios Cercado e Timbú. A comparação com valores-guia de qualidade de sedimentos como aqueles desenvolvidos pelo órgão ambiental canadense serviram como indicadores da possível toxicidade dos metais nestes ambientes. Embora sejam baseados em correlações entre concentração de espécies químicas nos sedimentos e nas águas intersticiais e em dados da comunidade bentônica e de múltiplos testes de toxicidade, eles são adequados apenas para caracterizar um possível potencial tóxico de um contaminante nos sedimentos.

As diferenças entre os valores de SVA e MES podem ser atribuídas às características de cada um dos ambientes estudados. A componente antrópica, como por exemplo, o descarte de águas residuais, conjugada as deficiências nas instalações de esgotamento sanitário, são os principais responsáveis pelo seu aporte. De todos os ambientes estudados o Rio Iguaçu, nos pontos São José dos Pinhais e Araucária, pode ser considerado o mais impactado. Este processo de impactação ocorre devido aos efeitos da urbanização. Todo seu entorno possui atividades industriais, urbanas e várias vias de transporte. O sedimento do Rio Iguaçu Araucária apresentou a relação Σ[MES - SVA] mais positiva, indicando possível biodisponibilidade dos metais para a biota.

Referências bibliográficas

Allen H. E., Fu G., Deng B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**:8-1441

Campos M. L A. M., Bendo A., Viel F. C. 2002. Low cost methods to purify low grade reagents and to control contamination for trace metal determination in natural waters. *Quim. Nova*., **25**:5-808

Chapman P. M., Wang F., 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**:10-2221

CONAMA. Resolução n°344 de 25 de março de 2004. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml. Acesso em: jan. 2007

CONAMA. Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acesso em: jan. 2007

Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Hicks M. B. Mayr S. M., Redmond M. S. 1990. Toxicity of cadmium in sediments - the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem*., **9**:12-1487

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 2001. Protocol for derivation of Canadian sediment Canadian quality guidelines for the protection of aquatic life. *In*: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment. Disponível em: http://www.ec.gc.ca. Acesso em: jan. 2007

Hassan S. S. M., Marzouk S. A. M., Sayour H. E. M. 2002. Methylene blue potentiometric sensor for selective determination of sulfide ions. *Anal. Chim. Acta*., ***466***:1-47

Mozeto A. A., Umbuzeiro G. A., Jardim W. F. 2006. Projeto Qualised - Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaios Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce. (Ed.) Cubo. São Carlos, 76 pp.

Suklee J., Gweonlee B., Luoma S., Heeseonjeonchoi Hwankoh C., Brown A. 2000. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Sci. Technol*., **34**-4511

U. S. EPA. (United States Environmental Protection Agency). 2000. Equilibrium partitioning sediments guidelines (ESGs) for the protection of benthic organisms. *In*: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc) Office of Scince and Technology. Office of Research and Development. Washington, D. C. EPA – 822 – R 00 - 005

Van der Berg G. A., Loch J. P. G., Van der Heijdt L. M., Zwolsman J. J. G. 1998. Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the River Meuse in the Netherland. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**:4-758

Van der Berg G. A., Buykx S. E. J., Vanden Hoop M. A. G. T., Van der Heijdt L. M., Zwolsman J. J. G. 2001. Vertical profiles of trace metals and acid-volatile sulphide in a dynamic sedimentary environment: Lake Ketel, The Netherlands. *Appl. Geochem*., **16**:7-781

Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq, FINEP, Capes e Fundação Araucária, pelo apoio financeiro. DCS agradece ao CT-Hidro pela bolsa de estudos.

CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ZIRCÃO ATRAVÉS DO MÉTODO DE TRAÇO DE FISSÃO, ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E MEV

C.A.Tello[1] , P.J. Iunes[2], J.C. Hadler[2], S. Guedes[2], A. N.C. Dias[1], C. J. L. Constantino[1], E. A. C. Curvo[2], R. Palissari[3], D. Silva[3] , A. M. Osório[1]

[1] Departamento de Física Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Presidente Prudente, SP, Brasil
[2] Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil
[3] Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil

ABSTRACT

Zircon Fission-Track Method (ZFTM), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and micro-Raman spectroscopy have been used to characterize the surface of zircon as function of the etching time. The SEM results indicate that in areas where the zircon chemical composition is close to the default one (≈ 33% SiO_2, ≈ 65% ZrO_2) the tracks are uniformly distributed. In areas where the fission-tracks are missing the SEM and the micro-Raman spectroscopy show that the zircon chemical composition and the zircon crystalline structure are different from the zircon usual one, respectively. The results presented in this work are independent from the zircon host rock, which can be basement or sedimentary rocks. By using these results the ages of 18 zircon samples, collected in the South American platform, São Paulo State - Brazil, were found. Zircon fission-track ages are coherent when compared with apatite ones obtained in the same study region.

INTRODUÇÃO

O Método dos Traços de Fissão (MTF) em zircão vem sendo aplicado de forma rotineira, em diferentes laboratórios para determinar a geocronologia de regiões de interesse geológico e, em geral, para estudos nas diferentes áreas de Ciências da Terra (Yamada et al., 2003; Tello et al., 2003; Hasebe and Watanabe 2004; Hackspacher et al. 2004; Tello et al., 2005; Fellin et al., 2006).

O desenvolvimento do MTF em zircão (MTFZ) é importante porque a temperatura de fechamento do zircão está entre: ~ 230 - 315 ºC em tempos geológicos (Tagami et al., 1996). Ou seja, com este método é possível detectar eventos térmicos mais intensos e/ou encontrar idades próximas da idade de cristalização de alguns minerais. Este método também pode ser utilizado para datar falhas geológicas (Murakami et al., 2006). Uma outra aplicação do MTFZ é a prospecção de hidrocarbonetos, pois em profundidades onde a apatita sofreu annealing total, o zircão ainda pode dar informação da evolução térmica da bacia onde se fez a perfuração.

Um dos maiores problemas que se apresenta no MTFZ é a revelação dos traços através de um ataque químico conveniente (Garver et al., 2003). Isto pode acontecer devido ao fato do zircão: i) em alguns grãos apresentar cristalização através de zonação magmática ou metamórfica; ii) alguns grãos, ou parte deles, sofrem metamictização (danificação parcial ou total da rede cristalina devido à radiação alfa) quando possuem altas concentrações de urânio e tório (acima de 5000 ppm de UO_2 + ThO_2; (Palenik et al., 2003) e iii) alguns grãos no processo de cristalização podem incorporar outros minerais.

Estes fenômenos podem acontecer em zircões separados de rochas ígneas ou rochas detríticas e o que é mais interessante, estes três fenômenos podem se apresentar em um mesmo grão independente do tipo de rocha. Isto gera uma limitação muito drástica no MTFZ porque dependendo da amostra todos os grãos podem apresentar pelo menos um destes fenômenos. Ou seja, em princípio, estes tipos de amostras não poderiam ser datados através do MTFZ.

Na última década, a espectroscopia micro-Raman tem sido aplicada para estudar os efeitos da radiação e os processos de annealing em zircão. Os dados de micro-Raman apresentam uma mudança sistemática nos picos de freqüências e nas suas respectivas larguras em função da dose, sendo que estes dados são relacionados à metamictização (Nasdala et al., 2001; Zhang et al., 2000; Palenik et al., 2003; Lodzinski et al., 2005).

Dada a dificuldade inerente da cristalização do zircão, fez-se um estudo seqüencial da superfície do zircão usando espectrometria micro-Raman em função do tempo de ataque químico. Para isto utilizou-se a amostra JP coletada da bacia de Matacara, Paraíba, Brasil. Também, usou-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para caracterizar a superfície do zircão e obter uma estimativa de sua composição química.

Baseados nos resultados deste estudo, fez-se a datação por MTFZ em 18 amostras (14 de embasamento e 4 de bacia) de zircão coletadas na plataforma Sul Americana, no estado de São Paulo, Brasil. A maioria destas amostras já tinha sido datada através do MTF em apatita (Tello et al., 2005). São mostrados, neste trabalho, os resultados obtidos para a região de Iha Bela, São Paulo, Brasil.

MÉTODO DE TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO, MTFZ

O processo de separação do zircão foi obtido pelas técnicas convencionais de britagem, moagem, separação magnética e através de líquidos pesados. Os grãos de zircão foram montados em lâminas de Teflon PFA, lixados e polidos. O ataque químico foi feito em uma mistura de KOH:NaOH eutectic a (225 ± 2) ºC. É importante ressaltar que este processo é complexo, pois alguns grãos apresentam diferentes zonas de cristalização. Portanto, a fim de se ter padronização, seguiu-se o procedimento experimental descrito em Tagami et al. (1996).

Após o ataque, os traços na superfície do zircão foram analisados ao microscópio óptico e pode-se observar que: i) poucos grãos apresentam uma densidade superficial de traços uniforme. Neste estudo, denominados "homogêneos"; ii) alguns grãos possuem diferentes zonas de cristalização com a rede cristalina totalmente danificada, denominados "não homogêneos"; iii) a maioria dos grãos, quando analisados individualmente, possuem algumas áreas onde a densidade superficial de traços é uniforme e outras, onde a rede cristalina está totalmente danificada. Estes grãos foram denominados "anômalos".

As análises da superfície destes três diferentes tipos de grãos por micro-Raman foram realizadas em função do tempo do ataque químico em períodos de 0, 6, 12 e 18h. As análises no MEV foram feitas após ataque por 18h. O objetivo é estudar a possibilidade de se utilizar os grãos "anômalos" para datação através do MTFZ, uma vez que, na maioria das amostras a quantidade de grãos "homogêneos" é muito pouca.

CARACTERÍSTICAS DOS GRÃOS

Grãos homogêneos: GRÃO (I)

Na figura 1 (a) pode ser visto o grão I onde os traços de fissão se apresentam uniformemente distribuídos na superfície grão após ataque químico de 18h (NaOH-KOH, 225 ºC). Foram escolhidas três áreas (1, 2 e 3), nas quais foram realizados quatro espectros micro-Raman em cada uma delas. Os espectros foram tomados de forma seqüencial em função do tempo de ataque químico: o primeiro sem ataque, o segundo, terceiro e quarto com ataques de 6, 12 e 18 h, respectivamente. A figura 1 (b) mostra um espectro micro-Raman da área 1. Resultados similares foram obtidos para as demais áreas. Este resultado nos indica que o ataque químico, depois de 18 h não altera drasticamente nem a superfície do grão nem a sua estrutura cristalina. Através do MEV, fez-se a análise química de regiões aproximadas onde foram feitas as medidas de espectroscopia micro-Raman. As quantidades de ZrO_2 e de SiO_2 encontradas são estatisticamente compatíveis com o mineral zircão (67.22 % ZrO_2 e 32.78% SiO_2).

Foram analisados 10 grãos deste tipo sendo que os resultados foram similares, o que nos leva a concluir que estes grãos homogêneos são os ideais para serem datados.

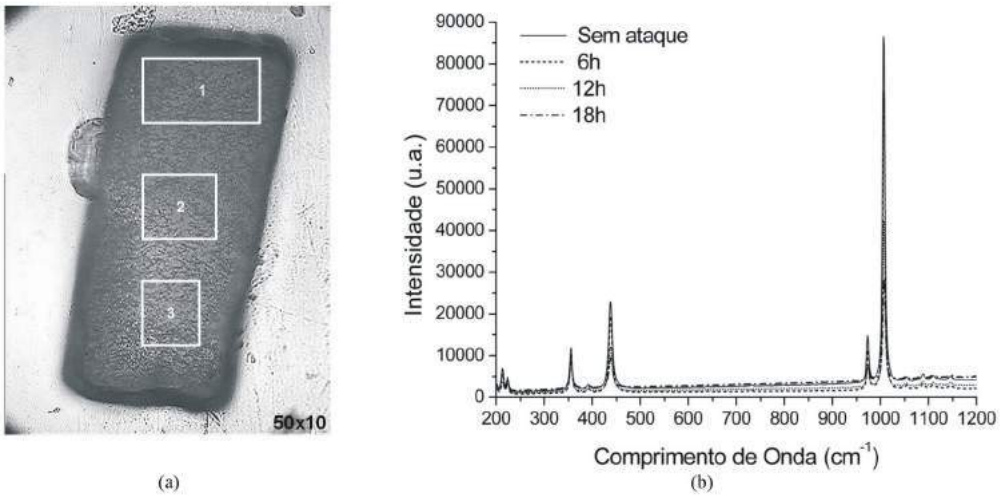


Figura 1: (a) Grão I observado no microscópio óptico após ataque químico de 18h (aumento nominal de 50x10), (b) Espectro micro-Raman em função do tempo de ataque químico, medido na área 1.

Grãos não homogêneos: GRÃO (II)

Na figura 2 (a) correspondente ao grão II pode ser observado que o ataque químico depois de 18 horas deixa em evidência duas zonas de cristalização bem definidas. É importante ressaltar que antes do ataque químico este grão apresentava uma superfície lisa e cristalina quando analisado ao microscópio óptico. Quando esta analise é feita após o ataque de 18 h observa-se que: i) a superfície total deste grão sofre uma corrosão não uniforme; ii) há uma quantidade muito maior de traços nas fronteiras dos zoneamentos do que no meio deles; iii) algumas áreas, no meio do grão e entre os zoneamentos apresentam uma densidade de traços uniforme e iv) a maior parte da superfície deste grão sofreu metamictização. Neste grão foram escolhidas oito áreas onde os espectros micro-Raman foram realizados. A figura 2 (b) mostra o espectro da área 6. Observa-se que, além da intensidade dos picos serem menores que no caso do grão I, a

medida que o tempo do ataque químico aumenta, os espectros diminuem de intensidade, sendo que em 18 horas a resposta do espectro é nula. Deste modo, o ataque químico fez com que o grão, nesta área, perdesse a sua estrutura cristalina. Observou-se com o MEV que as quantidades de ZrO_2 e SiO_2 obtidos nestas áreas são extremamente desproporcionais quando comparadas ao zircão ideal. Analisou-se outros grãos deste tipo e os resultados foram similares. Estes grãos não devem ser aproveitados para determinar a idade por MTFZ.

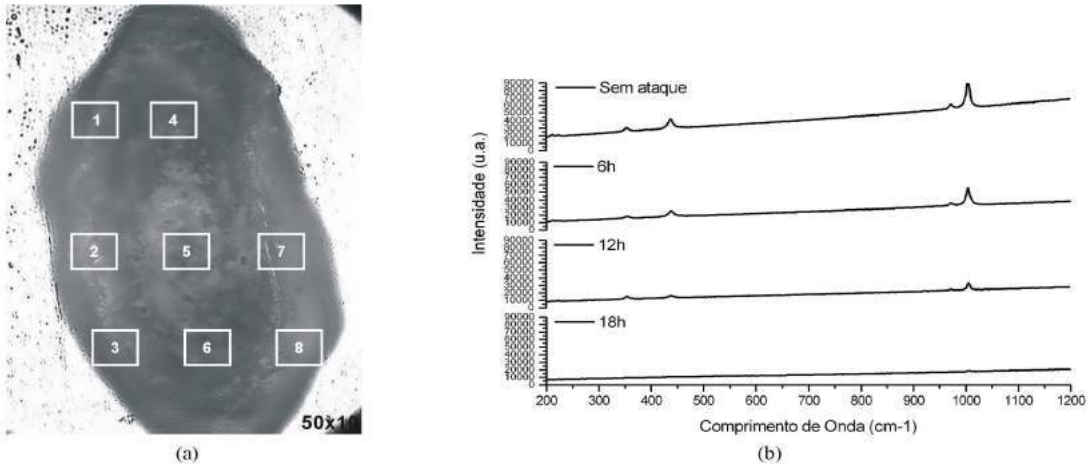


Figura 2: (a) Grão II observado no microscópio óptico após ataque químico de 18h (aumento nominal de 50x10), (b) Espectro micro-Raman em função do tempo de ataque químico, medido na área 6.

Grãos Anômalos: GRÃO (III)

A figura 3 (a) mostra o grão III que apresenta três áreas nas quais os traços estão distribuídos uniformemente quando observadas ao microscópio óptico. Nestas áreas (1, 2 e 3) obtivemos os espectros micro-Raman. A figura 3 (b) mostra o espectro da área 2. Os resultados obtidos neste tipo de grão são similares aos obtidos no grão homogêneo I. A análise por MEV mostrou que, na região onde há traços, a composição química é característica do mineral zircão. Isto nos leva à hipótese de que se em um grão for encontrada pelo menos uma área semelhante às áreas 1, 2 e 3, então este grão poderá ser aproveitado pelo MTFZ. Desta forma, além dos grãos homogêneos, os grãos anômalos também podem ser aproveitados para datação.

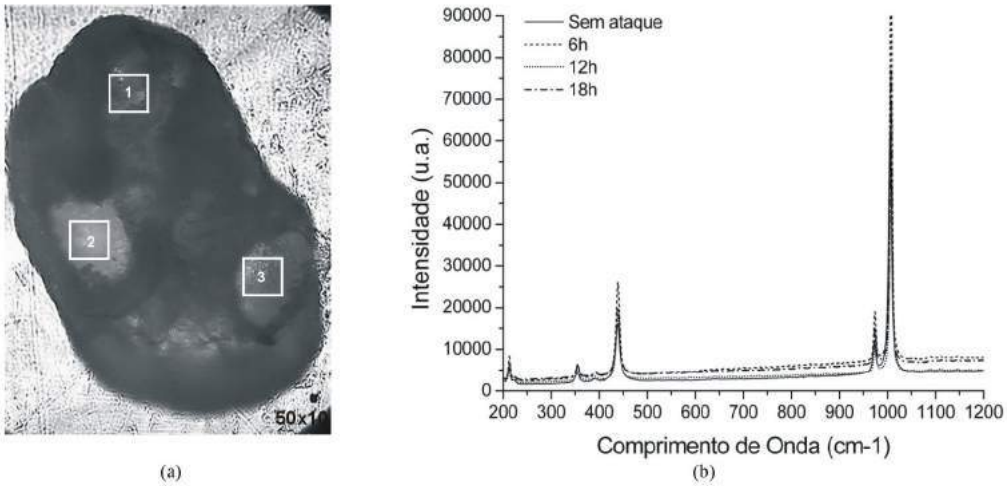


Figura 3: (a) Grão III observado no microscópio óptico após ataque químico de 18h (aumento nominal de 50x10), (b) Espectro micro-Raman em função do tempo de ataque químico, medido na área 2.

Obtenção das idades

Foi feita a datação pelo o Método do Detetor Externo, MDE, em 4 amostras de zircão da região de Ilha Bela, SP (TF-42A, TF-42B, TF-44), conforme Tabela 1. Supõe-se que esta região surgiu com a abertura do Atlântico Sul em ≈ 130 Ma (idades dos zircões TF-42A e TF-42B) e sofreu reativações em 80 Ma (idade do zircão TF-44), em 60 Ma (idade da apatita TF-42A) e 20 Ma (idade da apatita TF-42B). Estas reativações podem estar relacionadas com pulsos tectônicos sofridos pela falha de Santos que atravessa esta ilha. Um fato interessante a ser mencionado é que as idades obtidas nesta ilha pelo método do K-Ar são de ~ 130 Ma (Rocha Campos et al., 1988). Estes valores são compatíveis com as idades obtidas nas amostras TF-42A e TF-42B. A amostra TF-44 cuja idade é de ≈ 80 Ma foi coletada dentro (≈ 5cm) da falha de Santos e, através do MTFZ, é possível datar uma reativação importante desta falha.

Tabela 1. Idades do Traço de Fissão no Zircão e Apatita na região de Ilha Bela, estado de São Paulo, Brasil. Valor Médio Normal, NAV, calculado sem considerar as incertezas da idade de cada grão, Valor Médio Ponderado, WAV, calculado considerando as incertezas. Idade do Traço de Fissão na Apatita de Tello et al. (2005).

Amostra	Idade do Traço de Fissão no Zircão (Ma) (± 1 σ)		Idade do Traço de Fissão na Apatita (Ma) (± 1 σ)
	NAV	WAV	
TF-42A	118 ± 9	100 ± 5	53 ± 7
TF-42B	116 ± 18	82 ± 4	23 ± 3
TF-44	84 ± 4	75 ± 3	

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises da superfície do zircão no micro-Raman (em função do tempo de ataque químico) e no MEV mostramos que os grãos de zircão que possuem densidade uniforme, pelo menos em uma área, podem ser datados através do MTFZ. Esta metodologia se torna importante porque muitas amostras de zircão, depois do ataque químico, apresentam parte de sua superfície danificada por metamictização ou por minerais diferentes incorporados na sua cristalização. Estes fenômenos acontecem de forma independente do tipo de rocha.

As idades obtidas, na região em estudo, mostram que mesmo que a metodologia ainda precise de alguns aprimoramentos, ela pode ser considerada como uma alternativa para amostras onde a quantidade de grãos de zircão homogêneos para serem datados seja muito pouca.

REFERÊNCIAS

Fellin, M.G., Vance, J.A., Garver, J.I., Zattin, M., 2006. The thermal evolution of Corsica as recorded by zircon fission-tracks. Tectonophysics, 421, 299-317.

Garver J.I., Reiners, P.W., Walker, L.J., Ramage, J.M., Perry, S.E., 2005. Implications for timing of Andean uplift from thermal resetting of radiation-damaged zircon in the Cordillera Huayhuash, northern Peru. Journal of Geology 113, 117-138

Hackspacher, P., Ribeiro B., L.F., Ribeiro M., C.S., Fetter, A.H., Hadler N., J.C., Tello S., C.A., Dantas, E.L., 2004. Consolidation and Break-up of the South American Plateform in Southeastern Brazil: Tectonothermal and Denudation Histories. Gondwana Research 7, 91-101.

Hasebe, N., Watanabe, H., 2004. Heat influx and exhumation of the Shimanto accretionary complex: Miocene fission track ages from the Kii Peninsula, southwest Japan. Island Arc 13, 533-543.

Lodzinski, M., Wrzalik, R., Sitarz, M., 2005. Micro-Raman spectroscopy studies of some accessory minerals from pegmatites of the Sowie Mts and Strzegom-Sobotka massif, Lower Silesia, Poland. Journal of Molecular Structure 744, 1017-1026.

Nasdala, L., Wenzel, M., Vavra, G., Irmer, G., Wenzel, T., Kober, B., 2001. Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. Contributions to Mineralogy and Petrology. 141, 125-144.

Murakami, M., Yamada, R., Tagami, T., 2006. Short-term annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon: A qualitative description. Chem. Geol. (Isot. Geosc. Sect.) 227, 214-222.

Palenik, C.S., Nasdala, L., Ewing, R C., 2003. Radiation damage in zircon. Am. Mineral. 88, 770-781.

Rocha-Campos, A.C., Coordani, U.G., Kawashita, K., Sonoki, H.M., Sonoki, I.K., 1988 Age of Paraná Flood Volcanism. THE MESOZOIC FLOOD VOLCANIM OF THE PARANÁ BASIN: petrogenetic and geophysical aspects. Piccirilo, E. M., Melfi, A.J. Instituto Astronômico e Geofísico Publishers, 1988. p.25-45.

Tagami, T., Carter, A., Hurford, A.J., 1996. Natural long-term annealing of the zircon fission-track system in Vienna Basin deep borehole samples: Constraints upon the partial annealing zone and closure temperature. Chem. Geol. (Isot. Geosc. Sect.)130, 147-157.

Tello S., C. A., Hackspacher, P. C., Hadler N., J. C., Iunes, P. J., Guedes S., Ribeiro B., L. F., Paulo, S. R., 2003. Recognition of Cretaceus, Paleocene and Neogene Tectonic Reactivation, through Apatite Fission-Track Analysis, in Precambrian areas of the Southeast Brazil: Association with the South Atlantic Ocean Opening. Journal of South American Earth Science, 15, 765-774.

Tello S., C. A., Hadler N., J.C., Iunes, P.J., Guedes, S., Hackspacher, P.C., Ribeiro B., L.F., Paulo, S.R., Osório A., A. M., 2005. Thermochronology of the South American platform in the State of São Paulo, through apatite fission tracks. Radiation Measurements, 39 (6): 635-640.

Yamada K., Tagami, T., Shimobayashi, N., 2003. Experimental study on hydrothermal annealing of fission tracks in zircon. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect) 201, 351-357.

Zhang, M., Salje, E.K.H., Farnan, I., Graeme-Barber, A., Daniel, P., Ewing, R.C., Clark, A.M., Leroux, H., 2000. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. Journal of Physics-Condensed matter 12, 1915-1925.

AVALIAÇÃO *in situ* DA ATIVIDADE DE PROCARIOTOS MULTICELULARES MAGNETOTÁTICOS NOS SEDIMENTOS DE UMA LAGOA HIPERSALINA, L. ARARUAMA, RJ.

[1]Rodrigo de Lima Sobrinho, [1]Marcelo C. Bernardes, [2]Ulysses Lins.

[1]Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica Ambiental.
[2]Universidade federal do Rio de Janeiro, Instituto de Microbiologia Professor Paulo de Góes.

Abstract:

Multicellular Magnetotatics Prokaryotes (MMPs) are cellular organizations composed by 20 to 30 cells with a spherical format from 5 to 10μm of diameter. This aggregate presents magnetotactic, which means that they get bearing to magnetic field, allowing them to find the optimal oxygen conditions or even other essential elements inside the transitions oxic-anoxic zone. At Araruama Lagoon, this zone is located in the first layers of the sediments. The presence of greigita (Fe_3S_4) crystals eveloped by a membrane within the cytoplasm gives the magneto affinity to the bacteria aggregate and highlights the importance of these bacteria to the iron cycle in the environments they thrive. MMPs cannot be cultivated and very litle is know about their ecology, which makes difficult studies to evaluate them. The objective of this work is to study the physical-chemical environment conditions where MMPs lives. The results showed a specific layer with small Eh and pH range where the MMPs develop, indicating that the optimal conditions to establish the community are directly dependent of the geochemical conditions within the sediment.

Key-words: Geomicrobiology, Hypersaline lagoon, Prokaryotes Magnetotatics.

Resumo

Procariotos magnetotáticos, assim como o termo magnetotaxia, foram apresentados inicialmente por Blakemore (1975). Neste artigo, o autor descreve o movimento de bactérias coletadas em ambientes marinhos que respondem a variações em um campo magnético (**B**). Seu movimento se alinha paralelamente à direção do campo **B** e inverte o sentido com a inversão da polaridade deste. Blakemore também observou pequenas estruturas de alta densidade eletrônica ricas em ferro alinhadas em cadeia ao longo do citoplasma, propondo que estas estruturas poderiam estar relacionas à característica magnetotática apresentada pelas bactérias. Posteriormente foi demonstrado que essas estruturas continham cristais de magnetita(Fe_3O_4) ou greigita(Fe_3S_4).

A magnetotaxia parece orientar a célula ao campo geomagnético em ambientes naturais. Permitindo que esta encontre uma concentração ótima de algum elemento ou nutriente, em regiões onde há uma estratificação química vertical, predominantemente, na zona de transição oxi-anóxica de ambientes aquáticos como lagoas hipersalinas, ambientes marinhos ou de água doce. Esta região pode estar localizada na coluna d´água ou no sedimento destes ambientes. Essa interface permite que a célula absorva energia das reações de oxidação e/ou redução. Aqueles que produzem cristais de magnetita são encontrados na região superior da interface óxica-anóxica, enquanto que, os produtores de greigita estão em maior quantidade na região inferior da interface ou na região anóxica adjacente (Frankel *et al.*, 2007).

O campo geomagnético tende a inclinar-se em direção ao solo, sofrendo aumento gradual no ângulo de inclinação, ao distanciar-se da linha do equador em direção aos pólos. No hemisfério sul, o sentido sul do campo está apontado para o solo enquanto que, no hemisfério norte, o sentido norte do campo é que está apontado para o solo. No hemisfério norte, encontram-se predominantemente, procariotos magnetotáticos que se deslocam em direção ao pólo norte de um campo magnético enquanto que, no hemisfério sul, encontram-se, predominantemente, procariotos magnetotáticos que se deslocam em direção ao pólo sul do campo. Isto permite concluir que, em ambos os casos, o deslocamento destes microrganismos está orientado para regiões de maior profundidade e, conseqüentemente, menor concentração de oxigênio, seja na coluna d´água ou no sedimento. Em alguns casos, as células parecem não ter preferência pela polaridade do campo, servindo este apenas como eixo de orientação para seu deslocamento (Frankel *et al.*, 1997).

Durante sua procura pela região de transição óxica-anóxica, os procariotos magnetotáticos percebem as variações na [O_2], deslocando-se em direção à uma concentração ótima, o que pode ser classificado como aerotaxia. Entretanto, o campo magnético pode ser utilizado como eixo para orientar seu deslocamento. Isto torna a procura pelas condições ótimas de [O_2] mais eficiente, pois simplifica seu deslocamento tridimensional para um deslocamento unidimensional. Este princípio é denominado Magneto-aerotaxia, sendo proposta inicialmente por Frankel (1997).

Procariotos Multicelulares Magnetotáticos (PMMs) são organizações celulares compostas por 20 a 30 células, apresentando formato esférico entre 5 e 10μm de diâmetro. As células estão dispostas radialmente em torno de um compartimento interno. Esta distribuição permite que todas as células tenham contato com o meio externo e com este compartimento interno(Figura 1). Com isso, todas as células que compõem o agregado, têm acesso aos nutrientes do meio extracelular e podem utilizar o compartimento interno como meio para troca de sinalizadores moleculares, mantendo uma eficiente comunicação entre elas. Os cristais encontrados no interior dos PMMs são classificados como greigita (Fe_3S_4). Estão organizados em cadeias alinhadas no citoplasma, logo abaixo da região de membrana que está em contato com o meio externo, próximo à região de inserção dos flagelos. Propondo uma relação entre os cristais e a movimentação do microrganismo(Keim *et al.*, 2007).

Algumas evidências sugerem que os PMMs são sulfato redutores (dados não publicados). São encontrados, no estado do Rio de Janeiro, na Lagoa de Itaipú, Lagoa Robalo, Lagoa Rodrigo de Freitas e Lagoa de Araruama.

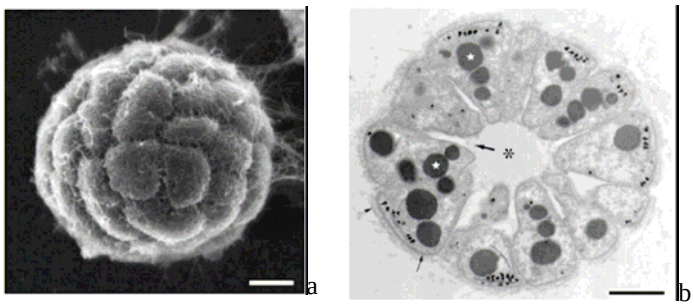


Figura 1: a) Microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia e procariotos multicelulares magnetotáticos; b) Microscopia eletrônica de transmissão em cortes ultrafinos mostrando a organização geral das células e o compartimento interno(Keim *et al.*, 2007).

Os cristais encontrados no citoplasma de procariotos magnetotáticos estão envoltos por uma membrana biológica composta por fosfolipídeos e proteínas específicas. Estas estruturas são denominadas Magnetossomos. São alinhados em cadeia durante sua formação através da interação entre diferentes proteínas e o citoesqueleto no citoplasma, freqüentemente próximo à membrana plasmática (Frankel & Bazylinski, 2006; Komeili, 2007). A formação dos cristais parece ser controlada pela célula de acordo com o desenvolvimento do magnetossomo, que se inicia com o alinhamento da membrana fosfolipídica ligando-se ao citoesqueleto. O cristal é formado em seguida no interior da membrana, através da aquisição gradual dos íons de Ferro ligando-se à matriz de Sulfeto de ferro (Pósfai & Dinnin-Borkowski, 2006).

Os cristais de magnetita ou greigita dos magnetossomos sugere que, a oxidação ou redução do Ferro, compõe uma etapa significativa no metabolismo desses microrganismos. Considerando a quantidade de indivíduos na população, que pode corresponder a 30% da biomassa microbiana na faixa do estrato em que são encontradas e a concentração de ferro no interior das células, que consiste em 3% do peso seco (Bazylinski & Williams, 2007), estima-se que estes microrganismos têm significativa contribuição para o ciclo do ferro nos ambientes onde são encontrados (Simmons & Edwards, 2007).

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo identificar o habitat ocupado pelos PMMs no sistema lagunar estudado, através da avaliação das condições físico-químicas como pH, Eh, Temperatura, Salinidade e, posteriormente, dos elementos químicos que, teoricamente, são mais relevantes para seu metabolismo. São eles C/N/S, ferro reativo e sulfato, pois estão diretamente relacionados com formação de sulfetos de ferro (Berner, 1983). Comparando os resultados com a distribuição vertical da população de PMMs no sedimento, podendo, afinal, inferir sobre as condições ambientais que favorecem sua sobrevivência.

A coleta foi realizada em março de 2007 na Lagoa de Araruama localizada no Estado do Rio de Janeiro. Os pontos de coleta foram escolhidos de acordo com a freqüência e a quantidade com que são encontrados os PMMs. Sendo assim, foram escolhidos um ponto na Praia da Baleia onde os PMMs são encontrados com freqüência e em grandes quantidades, na praia de Iguaba Grande onde são encontrados com freqüência, mas em menor quantidade e na APA da Praia Seca onde não há registros de sua ocorrência. Desse modo, pode-se comparar os resultados analíticos de cada ponto, evidenciando aqueles que podem estar favorecendo ou não a presença de PMMs nos estratos de sedimento nos respectivos pontos (Figura 2).

Em cada ponto foram coletados cinco cores de PVC com 5cm de diâmetro e 15cm de altura, ficando um terço ocupado por água e dois terços por sedimento. Os tubos foram mantidos próximos entre si e foi evitada a perturbação

do sedimento no momento da coleta. Em função disto, todas as amostras foram coletadas próximo à margem da lagoa. Um core de acrílico foi coletado em cada ponto para observar a coloração do sedimento e fotografado.

Figura 2: Localização dos pontos de coleta. 1) APA Praia Seca (S 22o 55`31,1`` W 42o 15`14,2``); 2) Iguaba Grande (S 22o 50`23,1``W 42o 13`0,01``); 3) Praia da Baleia (S 22o 52`47,9``W 42o 6`59,4``)

Em cada tubo de PVC coletado foram inseridas duas seringas de 10ml com a ponta cotada. O sedimento coletado em cada seringa foi fatiado em camadas de 1cm até 5cm de profundidade, somando-se 5 amostras com volume de 2ml para cada seringa. Sendo assim, em cada ponto de coleta obtivemos 10 seringas (2 por core), com seus respectivos extratos (Figura 3).

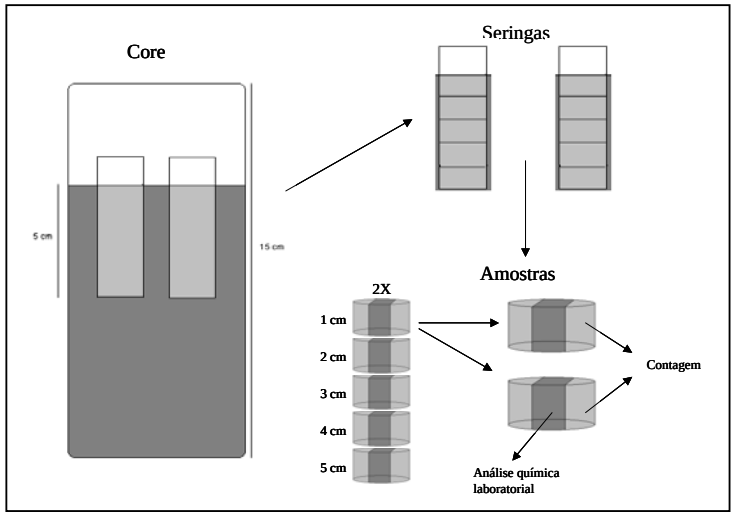


Figura 3: Esquema demonstrando a metodologia utilizada para coleta de amostras da estratificação vertical do sedimento coletado na Lagoa de Araruama.

Sendo assim, em cada ponto de coleta, teremos 10 seringas a serem utilizadas para contagem da população de PMMs, apresentadas aqui, sendo 5 destas encaminhadas para as análises químicas posteriores. Destas, 2 serão utilizadas para extração seqüencial, 2 para Lipídeos e 1 para Isótopos e C/N. Temperatura, Eh, pH e salinidade foram medidos, no momento da coleta, com eletrodos colocados diretamente no sedimento da lagoa, nas respectivas camadas. Isto permitiu que as variáveis medidas não sofressem modificações após a coleta. Entretanto, devido à espessura e sensibilidade do eletrodo, as medidas foram feitas a cada dois centímetros de profundidade.

O sedimento destinado para análise biológica em cada ponto de coleta foi distribuído em lâminas e adicionado então, água filtrada da lagoa em cada lâmina, de modo a permitir a locomoção e visualização dos PMMs. Em seguida foi colocado um ímã próximo à extremidade da gota, com a extremidade sul votada para o sedimento, seguido de um tempo de espera de 3 a 5 minutos. As lâminas foram, então, levadas ao Microscópio Óptico Zeiss Axioplan II e os PMMs localizados na margem foram quantificados.

Os resultados obtidos através das análises de campo mostraram que o perfil de distribuição vertical da população de PMMs no sedimento variam em cada um dos pontos coletados. Na praia da baleia, a maior quantidade de indivíduos ocorreu a 3cm de profundidade, na praia de Iguaba Grande, a maior quantidade ocorreu a 2cm de profundidade enquanto que na APA da Praia Seca observa-se a maior quantidade a 5cm de profundidade. Sendo que na Praia da Baleia encontra-se proporcionalmente a maior concentração de indivíduos em relação aos outros pontos (Figura 4).

Entretanto, pode-se observar que, em cada um dos pontos, nas respectivas regiões onde se encontra a maior quantidade de indivíduos, os valores de Eh e pH apresentam valores próximos, quando comparados os três pontos. Isso indica que essa faixa de Eh e pH, favorece o desenvolvimento dos organismos estudados, confirmando os dados da literatura, isto é, pH neutro levemente alcalino (valores entre 7,6 e 7,8) e ambiente anóxico onde a formação de sulfetos de ferro é termodinamicamente favorecida (Eh com valores entre -390mV e -450mV). A salinidade medida na região onde os PMMs foram encontrados está bem abaixo da salinidade medida na água da lagoa. Demonstrando que estes organismos não vivem em meio hipersalino.

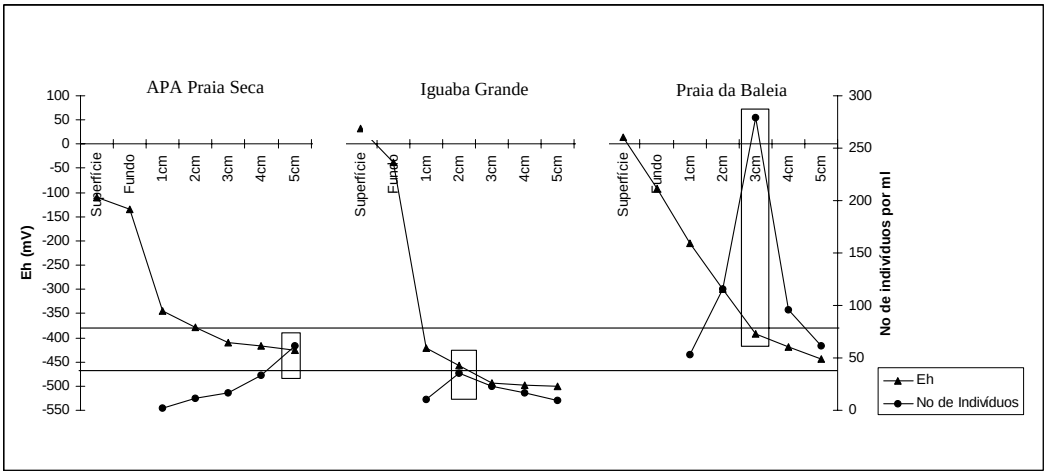


Figura 4: Gráfico demonstrando a relação entre número de indivíduos na população de PMMs em relação aos valores de Eh.

Referências Bibliográficas:

Bazylinski, D. A. e T. J. Williams. Ecophysiology of Magnetotactic Bacteria. In: D. Shuler (Ed.). Magnetoreception and Magnetossomes in Bacteria, v.3, 2007. Ecophysiology of Magnetotactic Bacteria, p.37-76. (Microbiology Monographs)

Berner, R. A. Sedimentary´pyrite formation: An update. Geochimica et Cosmochemica Acta, v.48, p.605-615. 1983.

Blakemore, R. Magnetotactic Bacteria. Science. 190**:** 377-379 p. 1975.

Canfield, D. E. Reactive iron in marine Sediments. Geochemica et Cosmochemica Acta, v.53, p.619-632. 1989.

Frankel, R. B. e D. A. Bazylinski. How magnetotactic bacteria make magnetosomes
queue up. TRENDS in Microbiology, v.14, n.8, p.329-331. 2006.

Frankel, R. B., D. A. Bazylinski, *et al.* Magneto-Aerotaxis in Marine Coccoid Bacteria. Biophysicla Journal, v.73, August, p.994-1000. 1997.

Frankel, R. B., T. J. Williams, *et al.* Magneto-Aerotaxis. In: D. Shuler (Ed.). Magneto Reception and Magnetossomes in Bacteria, v.3, 2007. Magneto-Aerotaxis, p.1-24. (Microbiology Monographs)

Keim, C. N., J. L. Martins, *et al.* Structure, Behavior, Ecology and Diversityt of Multicelular Magnetotactic Procaryotes. In: D. Shuler (Ed.). Magnetoreception and Magnetossomes in Bacteria, v.3, 2007. Structure, Behavior, Ecology and Diversityt of Multicelular Magnetotactic Procaryotes, p.103-132. (Microbiology Monographs)

Simmons, S. L. e K. J. Edwards. Geobiology of Magnetotactic Bacteria. In: D. Shuler (Ed.). Magnetoreception and Magnetossomes in Bacteria, v.3, 2007. Geobiology of Magnetotactic Bacteria, p.77-102. (Microbiology Monographs)

Pósfai, M. e R. E. Dinnin-Borkowski. Sulfides in Biosystems. In: M. S. O. America (Ed.), v.61, 2006. Sulfides in Biosystems, p.679-714. (Reviews in Mineralogy & Geochemistry)

Komeili, A. Cell Biology of Magnetossome Formation. In: D. Shuler (Ed.). Magnetoreception and Magnetossomes in Bacteria, v.3, 2007. Cell Biology of Magnetossome Formation, p.163-193. (Microbiology Monographs)

MODELAGEM DE ARSÊNIO EM PROCESSOS EROSIVOS NO VALE DO RIBEIRA

Fabiane Hilario dos Santos Costa [1], Carlos Roberto de Souza Filho[1], Alfonso Risso[2]

[1] Instituto de Geociências, DGRN, UNICAMP, Rua João Pandiá Calógeras, 51, Campinas, SP, CEP 13083-870. E-mail: fabianehsc@hotmail.com, beto@ige.unicamp.br

[2] Instituto de Pesquisas Hidráulicas, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal 15.029, Porto Alegre, RS, CEP 91501-970. E-mail: risso@iph.ufrgs.br

Abstract

Modeling involving properties and processes of the natural environment, generated in the computational environment of SIG supply quantitative information on the available product quality, as that is destined to support processes of decision taking. The objective of this work comprised in the modeling of geochemical data of stream sediments, aiming at shape the content of As and identifying the potentially erosive areas next to the anomaly.

Keywords: Modeling, As, erosion

Introdução

Modelos podem ser definidos como "uma proposição simplificada da natureza com o propósito de conhecer um fenômeno" (Batchelor, 1994). Modelos também podem ser descritos como uma simplificação da realidade. Eles são uma ferramenta extraordinária para conhecer os processos ambientais (Tim, 1996). Basicamente, a modelagem matemática consiste em representar matematicamente o que acontece na natureza a partir de um modelo conceitual, idealizado com base nos dados de observação do sistema real. A área específica compreendida nessa investigação (Fig. 1), localiza-se no Vale do rio Ribeira de Iguape, na região da fronteira entre os Estados de Paraná e São Paulo. Trata-se de um antigo distrito mineiro (Moraes, 1997), de geologia bem conhecida (Perrotta, 1996), onde ocorre uma anomalia regional de As em sedimentos de corrente e solos, potencialmente prejudiciais à saúde humana e animal, segundo indicado por estudos prospectivos desenvolvidos pela CPRM (Addas e Vinhas 1975; Morgental et al. 1975; Morgental et al. 1978).

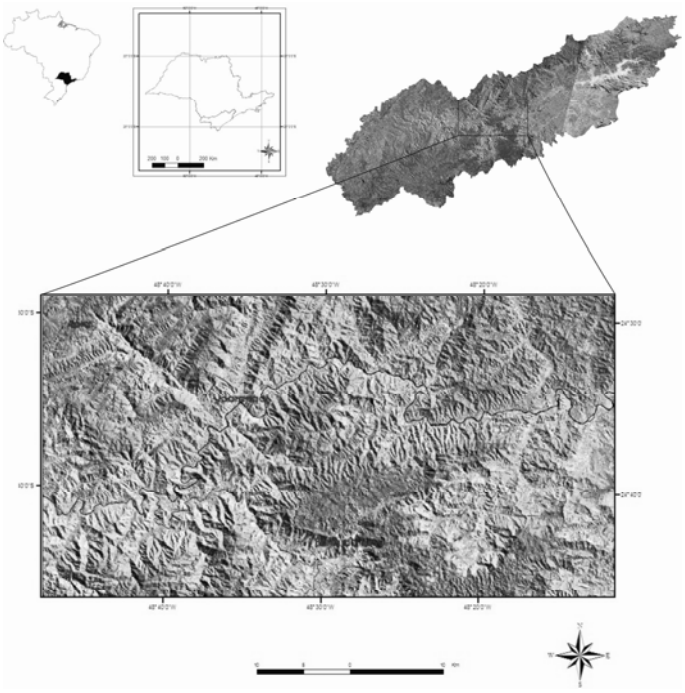


Figura 1: Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, abrange as regiões sul do estado de São Paulo e leste do estado do Paraná, nela está localizada a área de estudo.

Metodologia

Os avanços computacionais e o aprimoramento nas técnicas de mapeamento que temos vivenciado têm nos permitido uma avaliação cada vez mais precisa da qualidade dos atributos mapeados, assim como detectar os erros a eles associados, causados ao se determinar o modelo de representação espacial a ser utilizado, por exemplo, nas interpolações de dados.

No processo de modelagem utilizam-se os interpoladores, que são procedimentos de estimação de valores de um atributo em locais não amostrados a partir de pontos amostrados na mesma área ou região (Sameshima & Yamamoto, 1996). Foi aplicado o método de interpolação Inverso do Quadrado da Distância (IQD), onde cada dado de entrada tem uma influência local que diminui com a distância. Esse operador pondera mais os pontos que estão mais próximos das células em processamento do que as que estão mais afastadas (Voltz & Webster, 1990). O método IQD baseia-se na linearidade ponderada da combinação do conjunto de dados, no qual, o fator de ponderação é o inverso da distância. Uma maior proximidade dos dados define uma superfície interpolada que possui maiores detalhes (Tsanis & Gad, 2001).

O modelo EUPS visa quantificar o transporte e a deposição de solo por processo de erosão hídrica. É a relação empírica mais amplamente utilizada e tem passado por várias atualizações (Lopes, 1980). A erosão hídrica é causada por forças ativas tais como chuva com características específicas, declividade, comprimento da vertente do terreno e capacidade de absorção de água pelo solo e por forças passivas - como a resistência que o solo exerce sobre a ação erosiva da água e a densidade de cobertura vegetal (Bertoni & Lombardi Neto, 1990). Os valores quantitativos de perda de solo potencial gerado pela equação ou outros modelos de simulação devem ser considerados como estimativas para fins comparativos, principalmente como uma análise qualitativa da distribuição espacial do potencial erosivo. O ideal é que esses valores sejam obtidos a partir de experimentos de campo.

O método mais usado, a EUPS, foi proposta por Wischmeier & Smith (Bertoni & Lombardi Neto, 1990). A equação é assim expressa:

A= R.K.LS.C.P

Onde:

A = Quantidade de terra removida, em toneladas por hectares;

R = (erosividade) **=** Índice de erosão causada pela chuva (Mj.mm/h.ha).

K = (erodibilidade do solo) = Intensidade de erosão por unidade de índice de erosão da chuva, para um solo específico que é mantido continuamente sem cobertura, mas sofrendo as operações de culturas normais;

L = (comprimento do declive) = Relação de perdas de solo entre o comprimento de declive qualquer e um comprimento de rampa de 25m para o mesmo solo e grau de declive;

S = (grau de declive) = relação de perdas de solo entre um declive qualquer e um declive de 9% para o mesmo solo e comprimento de rampa;

P = (práticas conservacionistas) **=** Relação entre as perdas de solo de um terreno cultivado com determinada prática agrícola e as perdas quando a cultura é plantada morro abaixo. São utilizadas tabelas referentes às práticas conservacionistas;

C = (uso e manejo) **=** Relação entre as perdas de solo de um terreno cultivado em dadas condições e as perdas correspondentes de um terreno mantido continuamente descoberto.

Para a identificação das áreas críticas quanto à perda de solos, foram construídas quatro matrizes numéricas correspondentes aos fatores R, K, LS e CP da EUPS. Estas quatro matrizes georreferenciadas foram sobrepostas espacialmente e multiplicadas entre si através de operações de análise espacial. Estas matrizes foram então classificadas em intervalos de interesse, gerando mapas de potencial natural de erosão que representam à integração dos principais fatores naturais do meio físico intervenientes no processo de erosão laminar, para os períodos de 1990 e 1999.

Resultados e Conclusões

O potencial natural de erosão foi avaliado a partir dos fatores naturais, ou seja, dos solos, por erodibilidade; do clima, por erosividade; e do relevo, por declividade e comprimento de vertentes. A análise desenvolveu-se através da interação existente entre o solo e o relevo no condicionamento do nível de potencial natural de erosão, refletindo o estreito controle exercido pela erodibilidade (K) e pelo fator topográfico (LS), este mais efetivo por parte da declividade.

De uma maneira geral, a área de estudo apresenta um potencial de perdas de solo (Fig. 2) baixo, sendo a classe muito alta dominante. A distribuição espacial da perda de solos apresenta uma configuração influenciada pelo fator topográfico (LS). Outro fator importante é a erosividade (R) que, quanto mais intensa maior é a quantidade de partículas que pode transportar. Pode-se observar nos mapas, que de um modo geral, a erosão aumentou significativamente em nove anos.

Objetivando verificar o quanto à área anômala está sendo afetada pela erosão e carreando sedimentos enriquecidos em arsênio, fez-se o cruzamento do mapa de isoteores (Fig. 3) com os mapas temporais de erosão potencial. O resultado (Fig. 4) mostra que na região onde se encontram os maiores teores de As houve um aumento da erosão potencial. A classe muito alta foi considerada de alto potencial erosivo natural, pois em alta declividade há um aumento do escoamento da água, conseqüentemente, uma predisposição à ocorrência de processos erosivos. A espacialização das perdas de solo pode

auxiliar na tomada de decisão, pois permite identificar áreas de monitoramento prioritário em termos de controle dos processos erosivos, para a adoção de práticas conservacionistas.

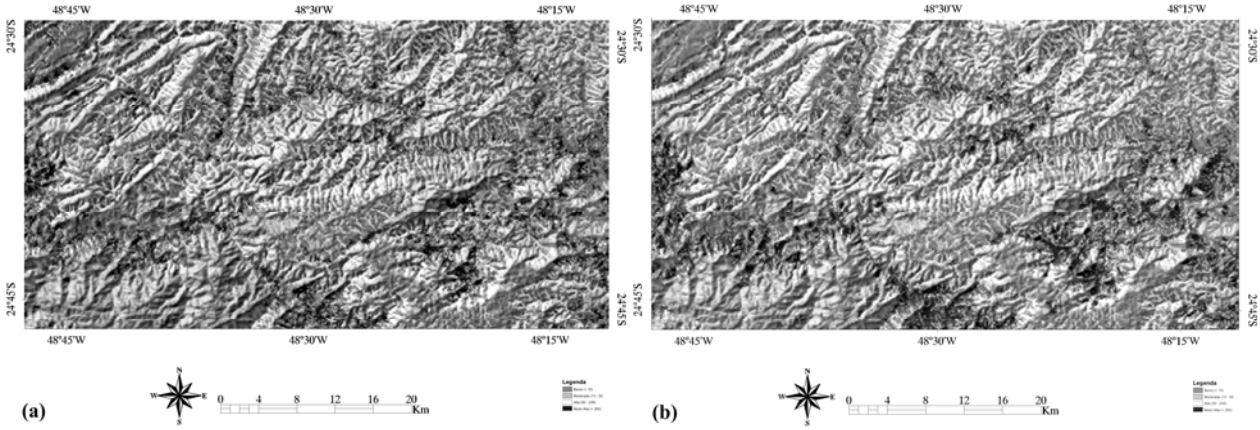


Figura 2: Mapas de análise temporal das perdas de solo por erosão hídrica (1990 (a) e 1999 (b)). Espacialização das variáveis estudadas: **R.K.LS.C.P**, resultando em mapas de erosão potencial.

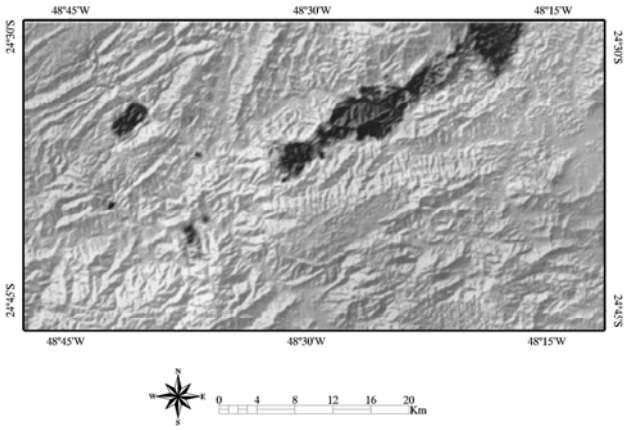


Figura 3: Mapa de isoteor do elemento arsênio em sedimentos de corrente, gerados através do método Inverso do Quadrado da Distância.

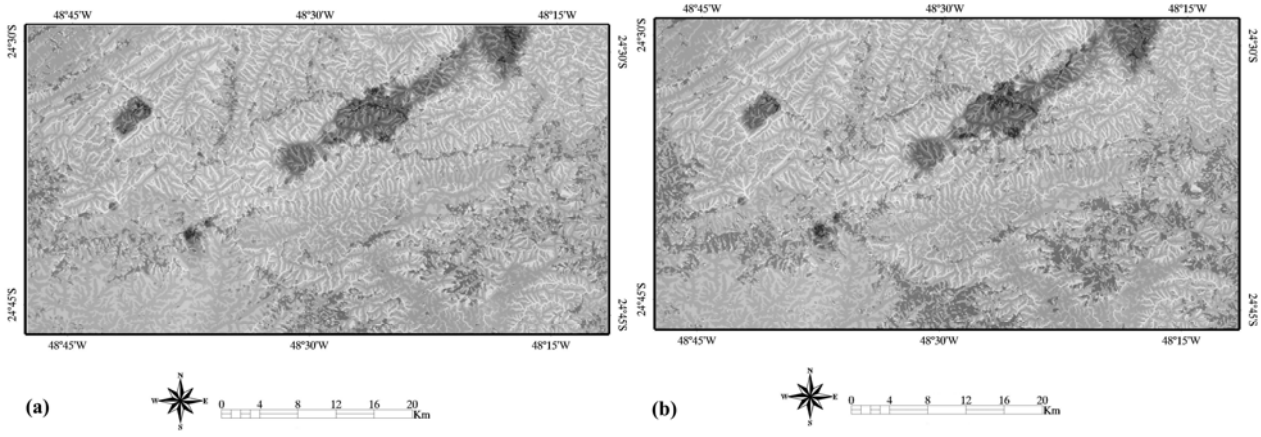


Figura 4: Cruzamento dos mapas erosão potencial e isoteores do elemento arsênio, para os anos de 1990 (a) e 1999 (b).

Agradecimentos

O primeiro autor agradece ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Referências

Addas, W.; Vinhas, C.A.G., 1975. *Projeto Sudelpa: relatório final reconhecimento geoquímico*. São Paulo: Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais, v. 15/17.

Batchelor, P., 1994. Models as metaphors: The role of modeling in pollution prevention. *Waste Management,* **14:** 243-251

Bertoni, J.; Lombardi Neto, F., 1990. *Conservação do Solo.* São Paulo -SP: Icone.

Moraes, R. P., 1997. *Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. Dissertação Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, 94 p.

Morgental, A.; Batolla Jr., F.; Pinto, G.G.; Paiva, I.P.; Drumond, J.B.V., 1975. *Projeto Sudelpa: relatório final*. São Paulo: Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais, 18 v.

Morgental, A.; Silva, A.A.G.P.; Borin Jr., T.; Alegri, V.; Oliveira, P.E.P., 1978. *Projeto geoquímica no Vale do Ribeira: relatório final. São Paulo.* Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais, 8 v.

Perrotta, M., 1996. *Potencial aurífero de uma região no Vale do Ribeira, São Paulo, estimado por modelagem de dados geológicos, geoquímicos, geofísicos e de sensores remotos num Sistema de Informações Geográficas.* Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, 150 p.

Sameshima, R.H.; Yamamoto, J.K., 1996. Análise de malhas de amostragens e pontos de interpolação na representação de superfícies topográficas por meio de MDTs. *Geociências*, **15:** 67-92.

Tsanis, I. K., Gad, M. A., 2001. A GIS Precipitation Method for Analysis of Storm Kinematic. *Environmental Modelling & Software*, **16:** 273-281

Tim, U. S., 1996. Emerging Technologies for Hydrologic and Water Quality Modeling Research. *Transactions of the ASAE,* **39:** 465-476

Voltz, M. & Webster, R., 1990. A comparison of kriging, cubic splines and classification for predicting soil properties from sample information. *J. Soil Sci.*, **41:**473-490.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA (CARBONO E OXIGÊNIO) E DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS A SUL DE CAMPINA GRANDE (PB), TERRENO ALTO MOXOTÓ, PROVÍNCIA BORBOREMA, NORDESTE DO BRASIL

Luis Christian De Montreuil Carmona[1], João Adauto de Souza Neto[1,2], Edilton José dos Santos[1,2], Alcides Nóbrega Sial[1,2]

[1] Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: karmonak@yahoo.com.br

[2] Departamento de Geologia da UFPE, Av. Ac. Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), e-mail: adauto@ufpe.br, ediltonjsantos@gmail.com, sial@ufpe.br

ABSTRACT

The investigated area is located southeast of Campina Grande (PB), at the Alto Moxotó Terrane, Borborema Province, Northeastern of Brazil. In this area, several lenticular and sub-elliptical igneous bodies occur, which are composed of granitic and mafic-ultramafics rocks, also occur lenses of metacarbonate rocks and associated skarns. All of these rocks are enclosed in a gneissic-migmatic basement. The aim of this work is to discriminate between an igneous or a sedimentary protolith of the metacarbonate rocks. The metacarbonate rocks show values of $\delta^{13}C_{PDB}$ varying between -3.76 and +8.04 ‰ of $\delta^{13}C_{PDB}$, and $\delta^{18}O_{SMOW}$ varying between +0.27 and +17.24 ‰. These C and O isotope values lie between the igneous and the sedimentary signatures. The ETR distribution patterns of these rocks are similar to those of marine carbonatic rocks world-wide, except for two samples, which are close to the carbonatite patterns reported world-wide. The geochemical data are considered to reflect a sedimentary protolith to the metacarbonatic rocks investigated.

KEY WORDS: *Metacarbonate rocks, C and O isotopic geochemistry, REE geochemistry, Alto-Moxotó Terrane, Northeastern Brazil*

INTRODUÇÃO

No Terreno Alto Moxotó, na sua porção a sul de Campina Grande (PB), ocorre uma associação de rochas metacarbonáticas com rochas metamáficas-ultramáficas exibindo forma subovalada em mapa, de suposta idade Meso ou Paleoproterozóica, suspeita de se tratarem de metacarbonatitos. Contribuem para esta suspeita a presença comum de *boulders* de rocha metacarbonática com características magmatogênicas, com feições de brechação e texturas fluidais.

Associados a estas rochas, ocorrem ainda *skarns*, reforçando a suspeita de tratar-se de *skarns* ligados a complexos carbonatíticos. As rochas maficas-ultramaficas associadas são mineralizadas em ferro e titânio. Granitóides tardios intrudem estas unidades, as quais encontram-se hospedadas em embasamento granítico-gnáissico metamorfizado em alto grau. Trata-se de uma área geologicamente complexa, cortada por diversas zonas de cisalhamento. Umas das ferramentas complementares ao mapeamento geológico são os isótopos de carbono e oxigênio, e a geoquímica dos elementos terras raras, as quais constituem uma importante fonte de dados significantes na elucidação de problemas petrogenéticos, no caso específico deste estudo a origem dos metacarbonatos (ígnea ou sedimentar).

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS INVESTIGADAS

Foram analisadas 37 amostras de concentrado de carbonatos extraído das rochas metacarbonáticas. Aproximadamente 20 mg de cada amostra foi usada para reação com ácido ortofosfórico. O gás CO_2 oriundo desta reação foi utilizado para as analises das razoes isotópicas $^{13}C/^{12}C$ e $^{18}O/^{16}O$ em um espectrômetro de massa modelo SIRA II de dupla admissão, triplo coletor, da V.G. ISOTECH, no NEG-LABISE (UFPE).

Os resultados obtidos para os isótopos de C e O das rochas metacarbonáticas investigadas, mostraram variação entre +0,27 ‰ e +17,24 ‰ de $\boldsymbol{\delta^{18}O_{SMOW}}$, e -3,76 ‰ e +8,04 ‰ de $\boldsymbol{\delta^{13}C_{PDB}}$ (Figura 01)**.** Observa-se que os valores obtidos encontram-se dentro e próximas do campo de calcários antigos de 2,0 Ga, e relativamente afastados do campo dos calcários e mármores. Duas amostras caem no campo de valores isotópicos para os carbonatitos brasileiros (Santos & Clayton, 1995). Os valores isotópicos do carbonatito de Mato Preto (PR) (círculos brancos) também caem no campo de calcários antigos de 2,0 Ga, como a maioria dos dados obtidos para as rochas metacarbonáticas da área estudada.

Nas amostras estudadas os valores de $\boldsymbol{\delta^{13}C_{PDB}}$ são relativamente mais elevados enquanto que os de $\boldsymbol{\delta^{18}O_{SMOW}}$ são relativamente mais baixos quando comparados com os valores médios dos carbonatos de origem sedimentar e marinhos. Por outro lado, os valores obtidos nas rochas estudadas são ligeiramente mais elevados com relação aos valores de ambos $\boldsymbol{\delta^{13}C_{PDB}}$ e $\boldsymbol{\delta^{18}O_{SMOW}}$ dos carbonatitos e carbonatos ígneos.

De um modo geral, as rochas metacarbonáticas investigadas mostram, uma assinatura de $\boldsymbol{\delta^{18}O_{SMOW}}$ tendendo à assinatura de origem ígnea, enquanto que seus valores de $\boldsymbol{\delta^{13}C_{PDB}}$ tendem à assinatura de origem sedimentar.

Estes dados sugerem interação fluido-rocha durante o metamorfismo que atuou na área, obliterando a assinatura isotópica de C e O do protólito das rochas metacarbonáticas investigadas. Possivelmente fluxos pervasivos de fluidos ricos em CO_2 disseminados durante os processos de metamorfismo de alto grau (fácies eclogito-granulito) ocorridos nesta área, poderiam ser a causa dos elevados valores de isótopos obtidos.

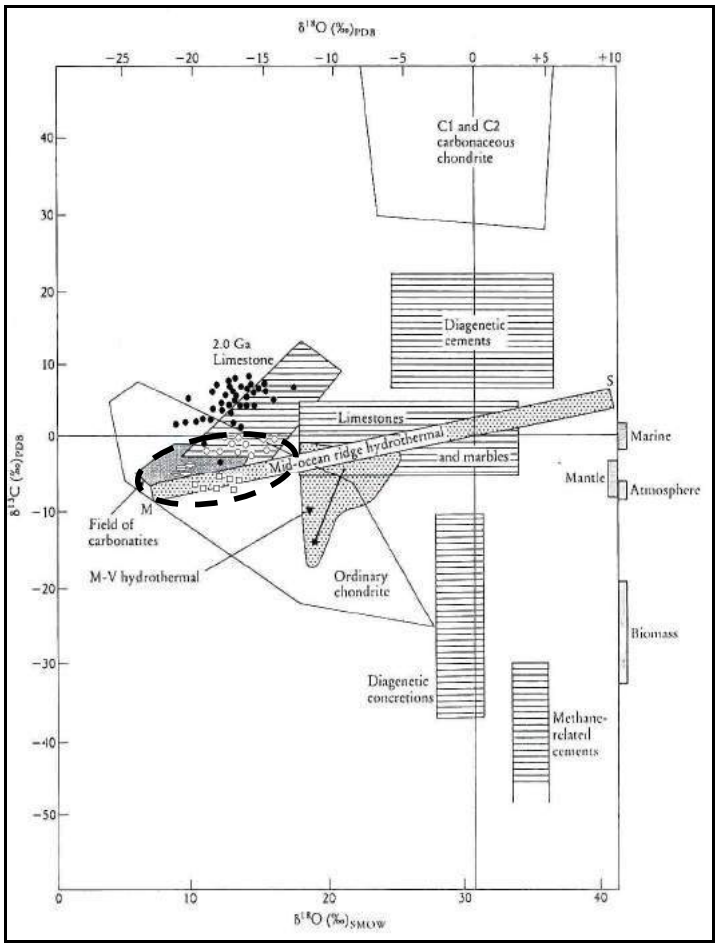


Figura 1 *Diagrama com os valores projetados de* $\boldsymbol{\delta^{18}O_{SMOW}}$ *vs.* $\boldsymbol{\delta^{13}C_{PDB}}$ *mostrando carbonatos de diferentes composições e fontes. A composição isotópica de vários reservatórios de carbonatos estão projetados no lado direito do diagrama. Os valores para carbonatos sedimentares (retângulo com linhas horizontais-cálcarios e mármores) são de Hudson (1977) e Baker & Fallick (1989); calcitas hidrotermais (em pontilhado em destaque pontilhado) da cordilheira meso-oceânica mostram mistura entre carbono derivado do manto (M) e carbono da água do mar (S) (Stakes & O'Neil, 1982); no campo de calcitas hidrotermais de depósitos tipo Mississipi Valley (hidrotermais M-V), a seta mostra a direção de rejuvenescimento (Richardson et al. 1988). As composições do Condrito (em branco) são de Wright et al. 1988. O campo dos carbonatitos é de Deynes & Gold (1973). O diagrama contém ainda os valores isotópicos obtidos para as rochas metacarbonáticas investigadas, (círculos pretos), e os carbonatitos de Angico dos Dias (BA), (quadrados brancos), Fazenda Varela (SC), (elipses brancas com traço), e Mato Preto (PR) (círculos brancos) e o campo de valores isotópicos para os carbonatitos brasileiros (Santos & Clayton, 1995), (área elíptica delimitada por linha espessa, descontínua preta).*

Foi feita uma comparação entre os dados isotópicos obtidos para as rochas metacarbonáticas ora investigadas, e aqueles para carbonatitos brasileiros conhecidos, como os de Angico dos Dias (BA), Fazenda Varela (SC) e Mato Preto (PR), projetados no mesmo diagrama sugerido por Rollinson (1993) (Figura 01). Como conclusão desta comparação, pode-se dizer que as rochas metacarbonáticas estudadas possuem valores similares aqueles reportados para as rochas carbonáticas de Mato Preto e Angico dos Dias (Santos et al., 1990), e todos estes não se projetam em nenhum dos campos clássicos definidos para carbonatos de origem ígnea. Provavelmente isto reflete a alteração das assinaturas isotópicas dos protolitos destas rochas por influencia de atuação de metassomatismo ou interação fluido-rocha durante metamorfismo.

Na região estudada, a associação mineralógica nos mármores (diopsídio, escapolita, flogopita, actinolita e tremolita) sugere a existência de reações de devolatização e/ou descarbonatação, bem como metassomatismo.

No caso de variações isotópicas controladas por interação rocha-fluido durante metamorfismo, a dinâmica do processo seria influenciada por diversos fatores: temperatura e reatividade da rocha, mecanismos de transporte e composição isotópica dos fluidos. Com relação aos mecanismos de transporte de fluidos, as feições estruturais definem se o caráter deste transporte é pervasivo ou canalizado. No caso dos mármores investigados, este caráter é pervasivo o que favorece a heterogeneidade química e isotópica (Oliveira & Santos, 2003), que de fato observa-se nos mesmos. Quanto à composição dos fluidos que interagiram com as rochas investigadas, os mesmos poderiam ser de origem meteórica, metamórfica ou magmática. Para responder a esta questão, é necessário se estimar as condições de temperatura a que estes carbonatos foram recristalizados, e a partir disto calcular, a partir das curvas de fracionamento isotópico mineral-fluido, os valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ do fluido que participou da recristalização dos carbonatos analisados, e comparar tais valores com os valores médios exibidos pelos vários reservatórios de fluidos terrestres. As assinaturas desses reservatórios terrestres, para o caso do oxigênio, são: (i) fluidos oceânicos mostram valores de $\delta^{18}O_{SMOW} = 0$ ‰; (ii) fluidos meteóricos exibem valores negativos, $\delta^{18}O_{SMOW} < 0$ ‰; (iii) fluidos magmáticos mostram valores $\delta^{18}O_{SMOW}$ entre +5 e +8 ‰ ou +6 e +9 ‰; e (iv) fluidos metamórficos mostram valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ entre +5 e +14 ‰ ou >10 ‰ (Castro et al., 2005).

Uma limitação importante neste contexto é que as rochas metacarbonáticas investigadas não possuem grafita, como observado na ampla maioria das rochas carbonáticas desta região do Brasil, o que impede o uso do geotermômetro grafita-calcita. Todavia, os valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ entre +9 e +17 ‰ exibido pelas rochas metacarbonáticas investigadas sugerem contribuição de **fluidos metamórficos** na alteração metassomática destas rochas. Todavia não se pode considerar a assinatura mineral como sendo igual a do fluido que participou da formação dele, por conta do fracionamento isotópico. As assinaturas de mineral e fluido são diferentes, e dependentes da temperatura.

GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS INVESTIGADAS

Para o estudo de Elementos Terras Raras (ETR) foram escolhidas dez amostras representativas rochas metacarbonáticas da área, mais quatro amostras de *skarns* (CC-275B, CC-293 H, CC-293 I e CC-308D). As rochas metacarbonáticas são compostas por calcita, quartzo, diopsídio, feldspato alcalino, titanita e alanita. Os *skarns*, epidoto e actinolita, a mais. Algumas rochas metacarbonáticas estão parcialmente metassomatizadas (e.g. CC-11 B) e outras estão silicificadas e milonitizadas (e.g. CC-30 B).

As análises de elementos terras raras foram feitas por fusão com metaborato de lítio e dosagens por ICP-MS, no Laboratório ALS CHEMEX (Canadá). Para controle da qualidade dos dados foram utilizadas análises de amostras em duplicata.

Os dados geoquímicos foram projetados em um diagrama de distribuição de ETR normalizado para o Condrito de Boynton (1984), (Figura 2). O padrão de distribuição dos elementos terras raras para as rochas metacarbonáticas estudadas mostra enriquecimento dos elementos terras raras leves com relação aos pesados, tênue fracionamento, discreta anomalia negativa de európio e valores < 100, normalizados em relação ao condrito. Particularmente as amostras CC-308D e CC-275B mostram- se enriquecidas em ETR. Estas correspondem a *skarns* de protólito máfico-ultramáfico, mas exibindo grande proporção de carbonatos. Uma hipótese para o protólito da CC-275 B é de anortosito+mármore, o anortosito ocorre como parte da unidade máfico-ultramáfica.

Para a maioria das amostras analisadas de rochas metacarbonáticas, o padrão ETR mostra-se conforme a média mundial dos mármores de origem sedimentar, exceto para as citadas CC-275B e CC-308D que, apesar do alto conteúdo de carbonatos, são *skarns* de protólito máfico-ultramáfico e não metacarbonáticas.

CONCLUSÕES

Baseado na análise dos dados litogeoquímicos de ETR de amostras de rochas metacarbonáticas da área investigada, projetados em diagramas apropriados e comparados com padrões geoquímicos mundiais, os resultados obtidos são sugestivos de origem sedimentar para a maioria das amostras de rochas metacarbonáticas estudadas. Estudos de química isotópica mostram que estas rochas não se projetam nos campos clássicos de carbonatitos e nem de mármores metassedimentares, mas próximas do campo dos calcários Paleoproterozóicos (2.0 Ga).

Uma possível explicação para as feições de brechação, texturas fluidais e pseudotraquíticas comuns aos mármores da região investigada é que, aparentemente as rochas metacarbonáticas da região examinada comportaram-se de forma plástica ou fluidizada (reologia dúctil), provavelmente devido ao intenso tectonismo atuante na área. Estas rochas metacarbonáticas possivelmente introduziram-se ao longo dos planos de foliação das rochas encaixantes e zonas de cisalhamento transcorrentes existentes na área, incorporando xenólitos (fragmentos de rochas pré-existentes) e xenocristais (fragmentos de cristais pré-existentes) de várias rochas encaixantes.

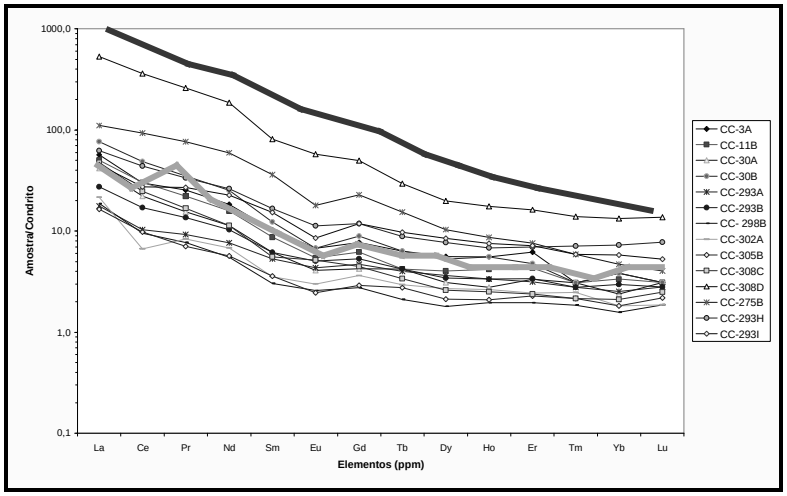


Figura 2 *Diagrama de distribuição de ETR mostrando os resultados obtidos nas das amostras normalizados segundo o Condrito de Boynton (1984). Apresenta ainda os dados da composição média de carbonatos marinhos (linha espessa, contínua cinza) e o padrão de distribuição da composição média dos carbonatitos mundiais (linha espessa, contínua preta), segundo de Le Bas et al. (2002).*

Algumas das rochas metacarbonáticas, devido a este comportamento plástico acima referido, exibem em campo feições similares a feições ígneas (e.g. CC-293, com feições de campo pseudo-ígneas, semelhantes a feições intrusivas, devido ao estado altamente fluido do mármore).

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelos recursos utilizados para a realização deste estudo através de Projeto de Pesquisa (Edital CNPq 19/2004 - Universal; Processo n°: 480.719/2004-7), e de recursos de taxa de bancada vinculados à bolsa de doutorado concedida ao primeiro autor, bem como à geóloga Dra. Maria Angélica Fonseca Sampaio (CPRM-Recife), pelas críticas e sugestões ao manuscrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Boynton, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, p. (Ed.) Rare earth element geochemistry. Developments in geochemistry 2. Elsevier, Amsterdam. pp. 63-114.

Baker, A.J. & Fallick, A.E. 1989. Evidence from Lewisian limestone for isotopically heavy carbon in two-thousand-million-year-old sea water. *Nature* 337, 352-354.

Castro, G.L.; Parente, C.V.; Veríssimo, C.U.V.; Sial, A.N.; Garcia, M.G.M.; Santos, R.V.; Melo, R.C.; Santos, A.A. 2005. Isótopos de Carbono e Oxigênio dos Mármores Associados com o Depósito Fósforo Uranífero de Itataia, Ceará. Revista Brasileira de Geociências, 35(2):199-208.

Deynes, P. & Gold, D.P. 1973. The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1709-1733.

Hudson, J.D. (1977) Stable isotopes and limestone lithification. *J. Geol. Soc. Lond.*, **133**, 637-660.

Le Bas, M.J., Subbarao, K.V., Walsch, J.N. 2002. Metacarbonatite or marble? The case of the carbonate, piroxenite, calcite-apatite rock Complex at Borra, Eastern Gathts, India. *Journal of Asian Earth Sciences* 20(2002), 127-140.

Oliveira & Santos, 2003), Oliveira C.G., Santos R.V. 2003. Isotopic domains controlled by transtensional and transpressional sectors in the auriferous Diadema shear belt, northern Brazil. *J. South Am. Earth Sciences*, 16:513-522.

Rollinson, H. R. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman Group UK Limited.

Richardson et al. 1988. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-rock fluorspar district, Illinois: stable isotope systematic at the Deardorff mine. *Econ. Geol.*, **83**, 765-783.

Santos, R.V.; Dardenne, M.A. e Eiichimatsui. 1990. Geoquímica de Isótopos de Carbono e Oxigênio dos Carbonatitos do Complexo Alcalino de Mato Preto, Paraná, Brasil. Revista Brasileira de Geociências 20(1-4): 153-158.

Santos, R.V. & Clayton, R.N. 1995. Variations of oxigen and carbon isotopes in carbonatites: a study of Brazilian alkaline complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **59**:1339-1352.

Stakes, D.S. & O'Neil, J.R. 1982. Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermally altered oceanic rocks *Earth Planet. Sci. Lett.*, **57**, 285-304.

Wright et al. 1988. Carbon, oxygen and nitrogen isotopic composition of possible martian weathering products in EETA 79001. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 917-924.

Nitrogen stimulation on methane oxidation in freshwater sediments

Alex Enrich-Prast[1,2] and Peter Frenzel[2]*

1 - Laboratório de Biogeoquímica, Dep. de Ecologia, Inst. de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
2- Max-Planck Institute for Terrestrial Microbiology, Marburg, Germany
*e-mail:aeprast@biologia.ufrj.br

Abstract

The aim of this research was to evaluate the potential effect of ammonium and nitrate on methane oxidation in sediments from tropical lagoons. After an initial lag, ammonium and nitrate significantly stimulated methane oxidation in sediments from all lagoons indicating that nitrogen limited the growth of methane oxidizing bacteria, suggesting that an increasing nitrogen input to aquatic systems may decrease, rather than increase, the diffusion of methane out of sediments.

Keywords: methane oxidation, sediment, nitrogen, ammonium, nitrate

Introduction

Despite the importance of methane oxidizing bacteria in regulating methane emission from aquatic environments, little is known about their regulation factors in freshwater sediments. It has been established for many years, especially in soil sciences, that the consumption of methane by methanotrophs can be inhibited by ammonium and nitrate and there are some reports confirming this effect in freshwater sediments. However, Bodelier et al. (2000) showed that the activity and growth of MO bacteria in the root zone of rice plants are stimulated by nitrogen. The goal of this study was to evaluate if inorganic nitrogen stimulates or inhibit MO activity in freshwater environments.

Material and Methods

This study was conducted with sediment collected from two tropical coastal shallow lagoons, Iodada (22° 30' S; 41° 54'W) and Comprida (22° 16' S; 41° 39'W) located in the North coast of Rio de Janeiro State, Brazil. Sediment was collected at the central area of the lagoons and the first centimeter from 10 different cores was carefully sampled and transferred into sterile 500 ml polycarbonate bottles. The potential MO activity of the sediments was determined by a similar procedure as described by Bodelier and Frenzel (1999). One ml of fresh sediment was transferred into autoclaved 25ml glass tubes followed by the addition of 4 ml of autoclaved lake water forming a 5 ml diluted slurry. Ammonium chloride and potassium nitrate were added with final concentrations of 0.5mM. Each tube was sealed with a rubber stopper. Methane concentrations in the slurries were calculated by using Henry's law and the Bunsen solubility coefficient for methane in freshwater at a temperature of 25°C. The 5 ml slurry was supplemented with 10.000 to 30.000 ppmv of methane and incubated at 25^oC on a gyratory shaker. The slurries were kept under constant agitation for the whole experiment, to assure complete oxic conditions and to avoid methane production. Methane concentrations were measured once up to three times a day for 5 to 13 days. Methane was analyzed with a Shimadzu GC-8A gas chromatograph equipped with a HayesepD column.

Results

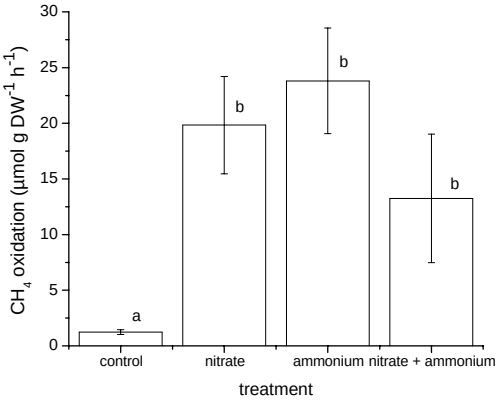


Figure 1: Potential methane oxidation rates from Iodada Lagoon after addition of potassium nitrate, ammonium chloride and a combination of both. Mean ± SE (n=3). Different letters indicate significant differences (Anova, p>0.01). Rates calculated between 100 and 150 hours of incubation.

All results obtained showed that nitrogen addition stimulated MO in sediment from all studied lagoons. There was no significant difference of MO rates stimulation between nitrate, ammonium or nitrate+ammonium treatments and all three were significantly higher than the control (Anova, p> 0.01; Figure 1). Methane oxidation rates increased after a lag phase in all experiments. The effect of ammonium and nitrate on MO in Iodada sediment was calculated after a lag phase of 100 hours (data not shown). Methane oxidation in Comprida increased after a lag phase and methane was consumed. Additional methane was added to all incubation tubes and nitrate was added to nitrate treatments in Comprida sediments after 165 incubation hours. Methane consumption decreased in the control treatments and increased drastically after nitrate addition, so extra methane had to be added twice to the incubation tubes (Figure 2 A and B). Changes of pH values and nitrate, nitrite and ammonium concentrations were followed during the incubation of the slurries from Comprida lagoon. pH decreased during the incubation being natural ammonium concentrations bellow 7 µM in all measurements. Nitrite concentrations were bellow detection limit (< 1 µM) at control and nitrate was only high at the nitrate treatment (Figure 3).

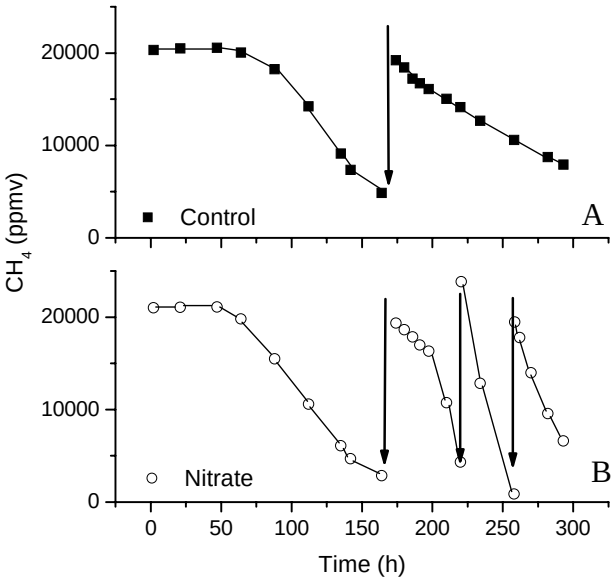


Figure 2: Changes in methane concentrations with (A) and without (B) nitrate amendment in slurry from Comprida lagoon. Nitrate was added 165 hours after beginning of incubation. Arrows indicate extra methane addition.

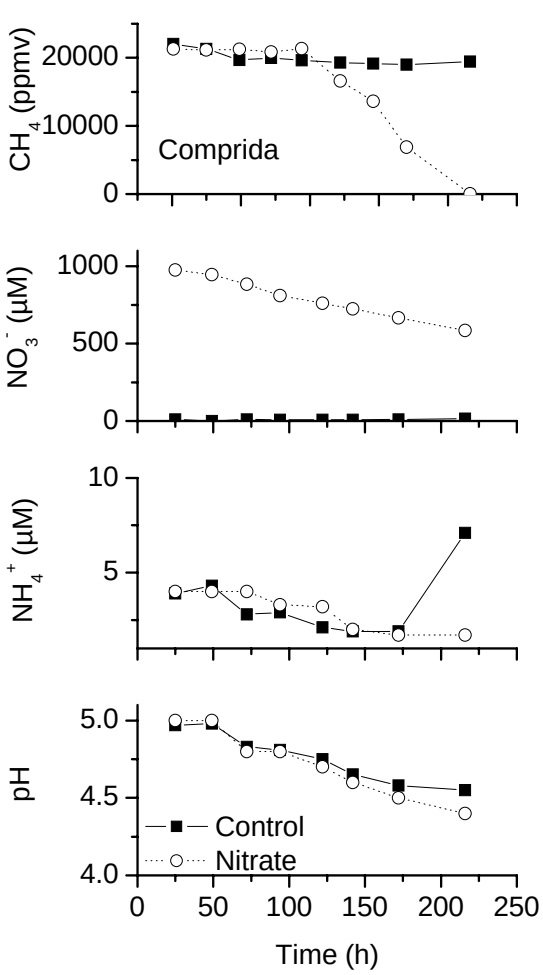


Figure 3: Changes in methane, nitrate, ammonium concentrations and pH values with and without nitrate amendment in slurries from Comprida lagoon. Nitrate was added at the beginning of the incubation.

Discussion

Addition of inorganic nitrogen resulted in an increase of MO in the sediment from the two studied lakes and clearly indicated that the availability of nitrogen was limiting methane oxidizing bacteria. As both inorganic forms of nitrogen, ammonium and nitrate stimulated MO and as this stimulation effect was observed after a lag phase of days, it is most likely that nitrogen was limiting the growth of methane oxidizing bacteria. Methanotrophs are slow growing bacteria (Nold et al 1999) and have a relatively high growth requirement for nitrogen with an ideal C:N growth ratio of 4:1.

Bodelier and Laanbroek (2004) summarized some results concerning the effect of nitrogen in soils and established that nitrogen can be considered a limiting factor for the growth of methanotropic bacteria and suggested that this could be also valid for natural wetlands. Other authors found opposite results, when inorganic nitrogen additions inhibit MO in sediments (Dunfield and Knowles 1995; Bonn and Lee 1997). The mechanisms that could explain nitrogen inhibition on MO are mostly based on soil measurements and quite controversial in the literature.

The concentrations used in this study were high (0.5 to 1mM), but in average one order of magnitude lower than the concentrations usually used for testing inorganic nitrogen effect on MO in sediments. Ammonium chloride was used in most studies in that

sediment MO was inhibited by nitrogen in concentrations up to 50mM. Extremely high ammonium concentrations will hardly be found at the oxic zone from freshwater sediments and could cause osmotic effects on methanotrophs and other groups of microorganisms. A combination of both competitive and toxic mechanisms might explain the increase in methane oxidation inhibition observed with increasing amounts of ammonium.

The nitrogen stimulation effect was only observed after a period that varied from 50 to ca. 100 hours of incubation in the three studied environments. Samsone and Martens (1978) also observed no or very little MO activity in the water column from Cape Lookout bight before 7 days of incubation. After this time, MO rates increased one to two orders of magnitude. This long time growth response from the methanotrophic bacteria can be one of the reasons why the positive effect caused by nitrogen was neglected for so long. Inhibition on MO can occur immediately, while growth stimulation can take much longer.

Methane oxidation in sediments is known for being regulated by methane and oxygen availability. Our results show that the availability of nitrogen has to be also considered as a regulating factor on methane oxidation as might regulate the growth of methane oxidizing bacteria. This is important information concerning the role of lakes, rivers and wetlands on the global methane budget. N input in aquatic systems is increasing due to antropogenic activities like atmospheric input and eutrophication. It was thought that nitrogen could inhibit methane oxidation, and therefore methane emission from aquatic environments would increase with increasing of nitrogen input, leading to a negative feedback. Increase in nitrogen input will certainly affect aquatic environments in many ways, but the emission of CH_4 from freshwater sediments might decrease.

Bibliography

BODELIER P.L.E. AND H.J. LAANBROEK 2004. Nitrogen as aregulatory factor of methane oxidation in soils and sediments. FEMS Microbiology Ecology, 47:265-277.

BODELIER P.L.E., P. ROSLEV, T. HENCKEL AND P. FRENZEL 2000 Stimulation by ammonium-based fertilizers of methane oxidation in soil around rice roots. Nature 403: 421-424.

BODELIER, P.L.E. AND P. FRENZEL. 1999. Contribution of methanotrophic and nitrifying bacteria to CH_4 and NH^+_4 oxidation in the rhizosphere of rice plants as determined by new methods of discrimination. Appl. Environ. Microbiol. 65, 1826 -1833.

BOON, P.I. AND K. LEE. 1997. Methane oxidation in sediments of a flodplain wetland in south-eastern Australia. Lett. Appl. Microbiol. 25: 138-142.

DUNFIELD P AND R. KNOWLES. 1995. Kinetics of inhibition of methane oxidation by nitrate, nitrite, and ammonium in a humisol. Appl Environ Microbiol 61 :3129–3135.

MANCINELLI, R. 1995. The regulation of methane oxidation in soil. Annu. Rev. Microbiol. 49, 581-605.

NOLD, S. C., H.T.S. BOSCHKER, R. PEL, H. J. LAANBROEK. 1999. Ammonium addition inhibits 13C-methane incorporation into methanotroph membrane lipids in a freshwater sediment. FEMS Microbiology Ecology 29 81 – 89.

SAMSONE, F. J. AND C.S. MARTENS. 1978. Methane oxidation in Cape Lookout bight, North Carolina. Limnol. Oceanogr. 23, 349-355.

VALORES DE REFERÊNCIA DE METAIS PARA SOLOS EM CONDIÇÕES SEMI-ÁRIDAS NA BACIA POTIGUAR-RN

Fabiane Hilario dos Santos Costa [1], Reinaldo A. Petta[2], Raquel F.S. Lima[2]

[1] Instituto de Geociências, DGRN, UNICAMP, Rua João Pandiá Calógeras, 51, Campinas, SP, CEP 13083-870. E-mail: fabianehsc@hotmail.com

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

Abstract

The establishment of the background for soils, through metals geochemical quantification is relevant by greatness that this information can assume at future. . The work area is placed in the Rio Grande do Norte state northern portion, in Macau County, and geologically is founded into the Potiguar Basin context. The research was developed based on regional mapping, with soil superficial patterns collect from strategic places of the area. It was made chemical analyses for the elements As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V and Zn on fraction < 0,063 mm, for the soil chemical properties (tests of fertility), grain size and X-ray diffraction in the clay fraction. The mineralogical analyzes by X rays diffraction in this work identified the existents clay minerals like kaolinite, montmorillonite and clorite.

Keywords: Metal, geochemical, background

Introdução

A composição dos solos é extremamente diversa e governada por muitos fatores, sendo os mais importantes, as condições climáticas e o material parental (Malavolta, 1994). Este trabalho busca a definição de valores de referência para solos em condições semi-áridas da Bacia Potiguar no Estado do Rio Grande do Norte. Os dados deste trabalho foram comparados com os valores de referência da CETESB (2001), os dados obtidos por Silva (2003), que trabalhou no município de Alto do Rodrigues (RN) com solos superficiais, na fração inferior a 0,063mm (digestão por água régia a quente), analisando metais. Os dados de Oliveira (2004), que desenvolveu um trabalho no município de Aracati (CE), em solos superficiais, na fração total (digestão por água régia a quente), analisando metais e fertilidade, também foram usados para comparação.

A área de estudos (Fig. 1) encontra-se inserida no contexto geológico da Bacia Potiguar, se situa na porção centro-norte do RN, na região salineira e produtora de gás do município de Macau. Limita-se a noroeste pelo Alto Estrutural de Fortaleza, a oeste e a sul pelas rochas do embasamento cristalino e a norte, a nordeste e a leste pela cota batimétrica –200 m. Possui uma área total de 48.000 km^2, sendo 21.500 km^2 distribuídos entre as cidades de Natal e Fortaleza e 26.500 km^2 submersos.

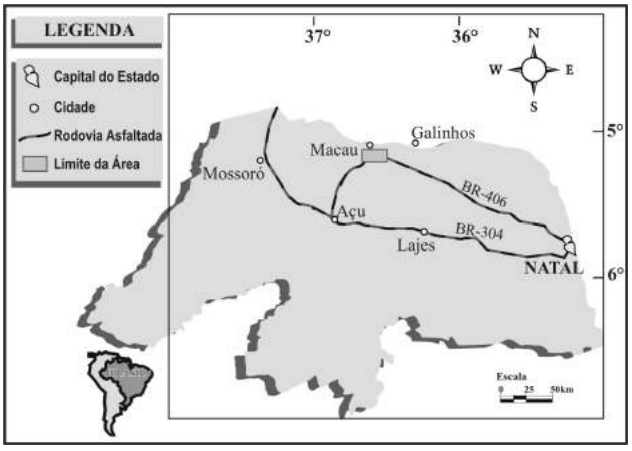


Figura1: Localização da área de estudo.

Metodologia

As amostras foram retiradas do horizonte superficial do solo, atingindo um máximo de 20 cm de profundidade e pesando aproximadamente 2 kg. Em cada coleta manteve-se o mesmo procedimento: amostrar sempre a mesma área superficial do solo, acondicionar a amostra em saco plástico apropriado e identificá-lo. A retirada do solo foi realizada com o auxílio de um trado manual e depois com a ajuda de equipamentos de polipropileno (espátula, pá, cortador e rastelo), utilizados para evitar contaminação de metais. Descartou-se a porção aderida à pá, de modo a evitar a contaminação da amostra com metais originários da ferramenta.

A análise instrumental foi feita por dois métodos analíticos, espectrometria de fluorescência de raios X e difratometria de raios X, e os seguintes metais analisados: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn. O Instituto de Mineralogia e Geologia Econômica da Universidade de Aachen, Alemanha, realizou as análises, para 38 amostras, usando o equipamento marca Philips modelo PW 1400.

A análise de difratometria de raios X foi feita no equipamento marca SHIMADZU modelo Lab X XRD-6000 do Laboratório de Difratometria de Raios X do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As lâminas de leitura foram feitas sob o método do pó e analisadas com os seguintes parâmetros: varredura do ângulo 2θ de 2° a 32°, com passo de 0,025° e tempo de 1,5 segundos.

O ensaio granulométrico foi realizado com as peneiras 0,063 mm, 0,125 mm e 0,50 mm, com o objetivo de quantificar o percentual de finos da amostra que, neste caso, é a fração mais importante (inferior a 0,063mm) para estudos ambientais.

Metais

A variação da concentração média de metais em rochas e dos elementos avaliados neste estudo está sumarizado na tabela 1. A comparação dos valores da área de estudo com os valores médios da crosta, mostra que a média dos teores obtidos é maior que a média da crosta para os elementos As, Cd, Cr e Se, similar à média da crosta para os elementos Mo e Sb, e inferior à média da crosta para os elementos Ba, Co, Cu, Pb, V e Zn.

Tabela 1: Limites estabelecidos pela CETESB, juntamente com médias, desvio padrão e coeficiente de variação das concentrações típicas dos elementos traço (mg/kg) na crosta e na área de estudo.

Elementos	Referência CETESB*	Crosta**	Calcários**	Pelitos**	Média Pts Amostrados	Desvio Padrão	Coef. Variação
As	3,5	1,5	1	3,2 – 18	6,64	4,6	65,48
Ba	75	425	56 – 160	220 – 510	222,39	163,43	83,55
Cd	<0,5	0,1 – 0,2	0,028 – 0,09	0,22 – 0,3	0,36	1,34	358,61
Co	13	20 – 25	0,1	19 – 20	13,73	14,47	102,35
Cr	40	100	11	39 – 100	158,13	161,61	96,62
Cu	35	50 – 55	4 – 5,5	39 – 57	8	16,18	197,11
Mo	<25	1,5	0,16	0,7 – 2,6	1,21	1,47	118,36
Ni	13	75 – 80	7 – 20	68 – 95	43,15	50,2	112,58
Pb	17	13 – 14	5,7 – 9	20 – 23	14,03	7,47	52,99
Sb	<0,5	0,2	0,3	0,1 – 3	0,27	0,92	356,14
Se	0,25	0,05	0,03	0,1 – 0,7	1,17	1,03	82,37
V	275	160	45	9,8 – 260	80,17	69,88	70,58
Zn	60	70 – 75	20	80 - 120	36,57	24,01	64,14

(* CETESB, 2001, ** Modificado de Alloway e Ayres,1993)

Entretanto, a comparação dos valores da área de estudo com os valores médios de pelitos e calcários (Alloway e Ayres, 1993), evidencia que as médias dos teores obtidos encontram-se dentro da faixa citada para pelitos no caso dos elementos As, Ba, Cd, Co, Mo, Ni, Sb, V e Ni, e apresenta valores maiores que os citados para calcários e pelitos para Cr e Se.

Em relação aos valores de referência utilizados para solos no Estado de São Paulo, a média dos valores da área de estudo é maior que a dos teores da CETESB para os elementos As, Ba, Cr, Ni e Se, similar aos valores da CETESB para Cd, Co, Mo, Pb e Sb, e menor que os valores da CETESB para os elementos Cr, V e Zn.

A comparação dos dados obtidos neste trabalho com os dados de Silva (2003) e Oliveira (2004) fez-se necessário, pois, esses autores desenvolveram trabalhos na Bacia Potiguar e as amostras foram submetidas a procedimentos laboratoriais semelhantes ao do presente estudo (fração < 0,063 mm e ataque com água régia a quente).

A tabela 2 mostra os elementos químicos e os respectivos parâmetros estatísticos analisados. Dentre os elementos comuns, os que apresentaram resultados acima foram Cr, Ni e V e os com resultados similares foram As, Cd, Co, Cu, La, Pb e Zn. O enriquecimento dos solos com metais está ligado a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, das suas interações com a fase sólida do sistema. Esta interação é bastante complexa, envolvendo reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação e oxirredução, tanto com a fase inorgânica quanto com a orgânica dos mesmos (Alloway, 1990a).

A relevância dos dados pode ser explicada pelas peculiaridades físicas, químicas e biológicas no desenvolvimento do perfil de solo que as áreas têm em comum.

Tabela 2: Valores comparativos dos elementos químicos analisados em solos, no presente estudo, comparados com trabalhos semelhantes desenvolvidos por Silva (2003) e Oliveira (2004).

Trabalho	Parâmetro Estatístico	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
Costa (2003)	Média	-	-	6.64	222.39	-	0.36	13.73	158.13	8	-
	Desvio Padrão	-	-	4.35	185.81	-	1.29	14.05	152.78	15.77	-
	Coef. De Variação (%)	-	-	65.48	83.55	-	358.61	102.35	96.62	197.11	-
Silva (2003)	Média	0.1	2.59	5.7	-	5.37	0.1	9	31	7	1.89
	Desvio Padrão	0.00	0.70	5.46	-	4.40	0.00	3.21	10.22	4.45	0.56
	Coef. De Variação (%)	0	26.99	96.27	-	81.97	0	33.94	33.21	59.74	29.72
Oliveira (2004)	Média	-	0.15	-	-	0.07	-	-	-	4.67	0.24
	Desvio Padrão	-	0.02	-	-	0.03	-	-	-	6.35	0.05
	Coef. De Variação (%)	-	14.19	-	-	34.32	-	-	-	136.09	19.09

		La	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Costa (2003)	Média	22.5	-	-	1.21	43.15	14.03	0.27	1.17	80.17	36.57
	Desvio Padrão	47.74	-	-	1.43	48.58	7.44	0.96	0.96	63.43	23.46
	Coef. De Variação (%)	114.78	-	-	118.36	112.58	52.99	356.14	82.37	70.58	64.14
Silva (2003)	Média	33	-	439	-	15	12	-	-	-	29
	Desvio Padrão	10.51	-	118.16	-	5.85	4.14	-	-	-	12.50
	Coef. De Variação (%)	32.29	-	26.91	-	40.22	34.16	-	-	-	42.77
Oliveira (2004)	Média	-	0.46	58.67	-	1.00	5.00	-	-	5.00	6.67
	Desvio Padrão	-	0.10	12.74	-	0.00	3.61	-	-	1.00	7.23
	Coef. De Variação (%)	-	20.96	21.72	-	0.00	72.11	-	-	20.00	108.51

Considerações Finais

A concentração natural de metais no solo é diretamente relacionada ao tipo de rocha que compõem o seu substrato, como, as diferentes rochas apresentam composições químicas típicas, elas influenciam na concentração dos metais pesados no solo.

Os valores de referência de qualidade (*background*) foram estabelecidos com base em análises de amostras ambientais para, de forma preventiva, futuramente, efetuar a proteção da qualidade dos solos da área de estudo, já que para a Bacia Potiguar não existem padrões de referência.

Podem ser encontradas concentrações naturais de metais maiores que os valores de referência usados. Os elementos que ficaram com a concentração acima da legislação foram: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se e Zn, isto pode ter

acontecido em virtude das características específicas de cada tipo de solo. Neste caso, pode haver uma correlação destes elementos com os solos predominantes na área (sedimentos quaternários e calcários), já que, não existe nenhuma atividade antrópica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelo financiamento à pesquisa através do projeto convênio 1522002 FUNPEC/FINEP/CTPetro, ao Programa de Pós Graduação em Geociências da UFRN pelo apoio durante a realização do trabalho e a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado a primeira autora.

Referências

Alloway, B. J., 1990a. *Heavy metals in soils.* New York: John Wiley, 339 pp.

Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1993. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 4ª. ed. 291 pp.

CETESB, 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 246 p.

Costa, F.H.S, 2003. *Monitoramento Ambiental e Definição de Padrões Geoquímicos Referenciais de Fundo (background) a Área de Implantação do Pólo Gás-Sal, Município de Macau (RN).* Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grade do Norte, RN,.136 p.

Malavolta, E., 1994. *Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos*. Produquímica, São Paulo. 140 pp.

Oliveira, M.; Petta, R.A.; Lima, R.F.S.; Guedes, J.A.; Morais, E.R.C., 2004. Plano de recuperação de área degrada e monitoramento de impacto em acidente com derramamento de óleo na linha de produção do poço FZB-0071-CE do campo de petróleo Fazenda Belém em Aracati – CE. Relatório Interno.

Silva, A.F., 2003. *Diagnóstico geoquímico ambiental em sedimento de fundo e solos na área de influência da termelétrica termoaçu / Alto do Rodrigues – RN*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grade do Norte, 145 p.

Deposição Atmosférica e Caracterização Físico-Química das Chuvas na Cidade de Campos dos Goytacazes – Estado do Rio de Janeiro

Marcelo Santos Maciel[1], Fernanda Pereira Lins[1], Carlos Eduardo Veiga de Carvalho[1], Andréa Rocha da Silva[2], William Zamboni de Mello[2], Emmanoel Vieira da Silva Filho[2], Bastiaan Adriaan Knoppers[2] e Carlos Eduardo Rezende[1,3]

[1]Universidade Estadual do Norte Fluminense –RJ; Centro de Biociências e Biotecnologia; Laboratório de Ciências Ambientais; Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes – Estado do Rio de Janeiro; 28.013-602. (mmaciel@uenf.br; fernandaplins@hotmail.com; carvalho@uenf.br)
[2]Universidade Federal Fluminense –RJ; Instituto de Química; Departamento de Geoquímica; Morro do Valonguinho s/n, Centro, Niterói – Estado do Rio de Janeiro; 24.020-007 (andrea_rochas@yahoo.com.br; zamboni@geoq.uff.br; geoknop@geoq.uff.br)
[3]Professor Colaborador do Programa de Estudos Ambientais da Washington and Lee University, Lexington - VA e Pesquisador Afiliado do Programa de Estudos Ambientais para América Latina e Caribe (crezende@uenf.br)

Abstract

Atmospheric deposition is responsible by the transferences of essential and non-essential elements into biogeochemical cycles. The rainwater chemistry involved several interactions between natural and anthropogenics effects. The study was developed in Campos dos Goytacazes-RJ during dry and wet periods in urban (UENF) and rural areas (Lagoa de Cima). In general, for the both areas, the mean values for pH were slightly acids (~6,0) with low ionic content measured by conductivity (<100 $\mu S.cm^{-1}$). However, the suspended particulate material was enriched in the wet deposition, in special for dry period in urban and rural areas. The results obtained until now, show us some differences between rural and urban areas and periods, but more data are necessary to establish a clear trend into the temporal series.

Key words: Atmospheric deposition, rainwater, seasonal.

Introdução

A deposição atmosférica é uma importante etapa na transferência, da atmosfera para superfície da Terra, de elementos essenciais e não essenciais dentro dos ciclos biogeoquímicos. A cada dia a caracterização quantitativa e qualitativa da atmosfera ganha mais importância pela indicação de sinais antrópicos na sua constituição (Souza et al., 2006). As características inerentes às massas de ar, gases solúveis em água, gotículas que formam as nuvens e partículas em suspensão, são refletidas durante a precipitação na composição química das águas de chuva (Seinfeld, 1986; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). A mesma apresenta interações entre os processos naturais e antropogênicos durante a sua formação, o que pode indicar variações em uma escala de tempo e espaço (Souza et al., 2006).

O presente estudo pretende caracterizar a possível influência antrópica sobre o espaço urbano e rural de Campos dos Goytacazes durante dois momentos da variação pluviométrica, através das medidas de pH, condutividade e concentração de material particulado em suspensão (MPS).

Área de Estudo

O município de Campos dos Goytacazes-RJ conta com uma área de 4030 km^2; uma população de aproximadamente 450 mil habitantes e uma mancha urbana de ~2% da área total. A taxa de urbanização da cidade dobrou ao longo dos últimos 50 anos e hoje 90% da população habita a área urbana. O uso da terra se caracteriza por plantações de cana de açúcar (~41%) seguida de grandes áreas de pastagem (~37%) sendo que as áreas de floresta e vegetação secundária ficam entorno de 12%. Como as queimadas das plantações de cana-de-açúcar representam um importante aporte de material, na forma gasosa e particulada, para a atmosfera destacamos que entre 1970 e 2004 houve uma redução de 20% da área plantada, mas um aumento na produção por área (35 a 52 ton/ha, respectivamente). Isto implica no aumento do aporte atmosférico, pois até a presente data, houve uma discreta mudança no perfil de manejo da produção no que diz respeito à colheita onde poucas fazendas e usinas trabalham com a colheita mecanizada. Ao longo destes 30 anos a população também apresentou um crescimento próximo a 30%. Desta forma, visando atender ao objetivo traçado, instalamos dois coletores de chuva na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ, sendo um na UENF (Fonte Urbana) e outro na Lagoa de Cima (Fonte Rural). A UENF está mais próxima à área urbana da cidade, enquanto a Lagoa de Cima a uma área rural (Fig. 1).

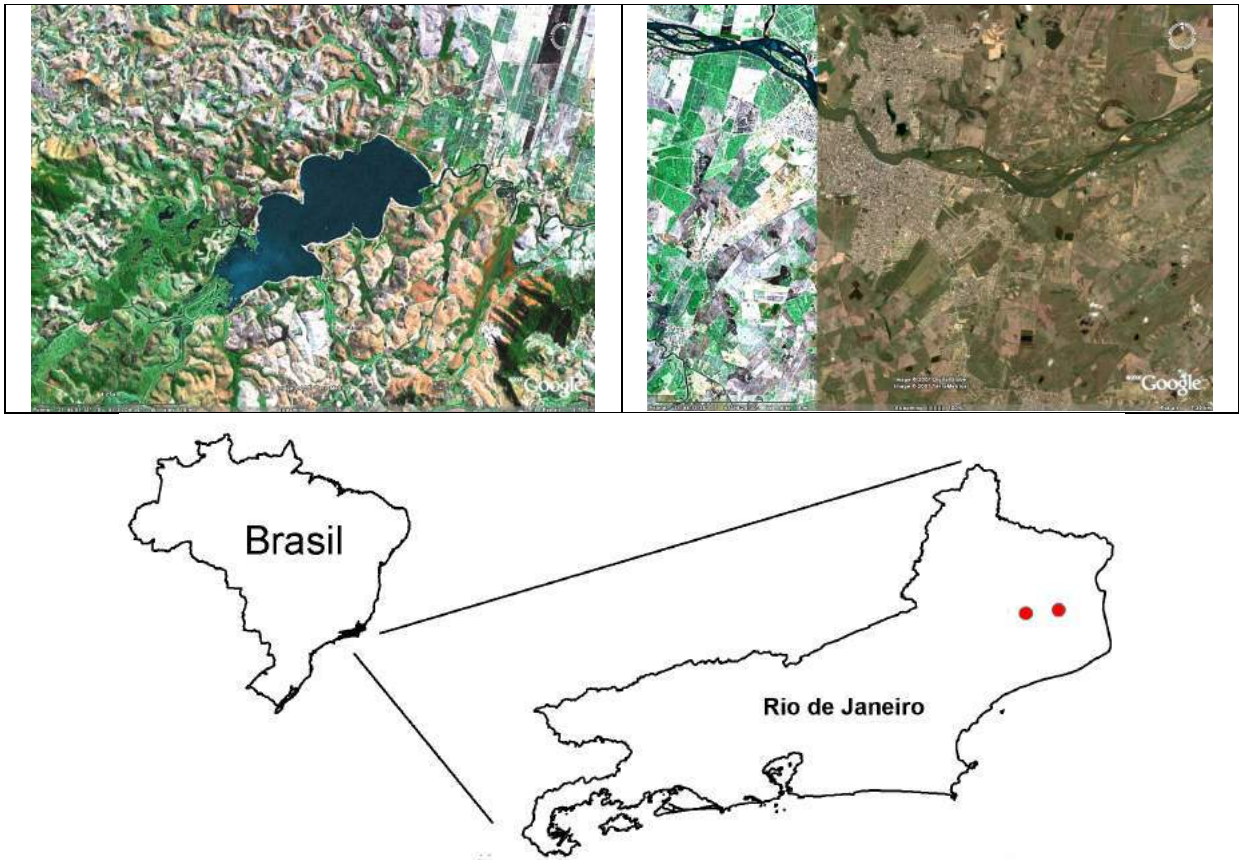


Figura 1: Vista da lagoa de Cima (à Esquerda) e zona urbana de Campos dos Goytacazes (à Direita). Cenas extraídas de GoogleEarth. (Lagoa de cima, cobertura Satélite Landsat5 e Campos, transição deste para Satélite Ikonos).

Material & Métodos

Os períodos de amostragem envolveram uma estação seca (Período Seco= julho a setembro de 2006) e chuvosa (Período Úmido= novembro a fevereiro de 2007). Durante as estações foram realizadas coletas de água de chuva (Deposição Úmida) na área urbana (UENF) e rural (Lagoa de Cima) da cidade de Campos. Quando por uma semana não ocorria evento de chuva o coletor era lavado com água MiliQ (~300mL). Após o que, este material era devidamente armazenado e analisado para os mesmos parâmetros. O material proveniente deste tipo de amostragem é então definido como Deposição Seca. Logo após as coletas, as medições de volume, pH e condutividade eram realizadas no laboratório. As amostras de água eram submetidas à filtração, filtro de porosidade 0,22µm, utilizando-se um kit acoplado a uma bomba de vácuo. Após o processo, os filtros foram levados a uma estufa e acondicionados a 50ºC no qual secos foram pesados, normalizados pelo volume e a concentração de MPS ($mg.L^{-1}$) determinada gravimetricamente em balança de precisão (± 0,1mg).

Resultados & Discussão

A variação pluviométrica na região de Campos dos Goytacazes é apresentada na Figura 2. Considerando-se os períodos seco (PS) e úmido (PU), as médias de precipitação observadas foram as seguintes: 1) PS= 7,8 ± 6,6 $mm.dia^{-1}$ (variando de 0,1 a 16 $mm.dia^{-1}$) e 2) PU= 23 ± 21 $mm.dia^{-1}$ (amplitude de 0,1 a 81,9 $mm.dia^{-1}$). De acordo com o regime de pluviosidade o PS foi definido de julho (onde não se teve chuva) a setembro de 2006, enquanto o PU encontrou-se entre novembro de 2006 a fevereiro de 2007.

As amostras de deposição úmida proveniente da área urbana (UENF) no período seco mostraram valores médios de pH entorno de 5,0 ± 1,1 (3,9 a 7,2); a condutividade de 46 ± 29 $\mu S.cm^{-1}$ (14 a 86 $\mu S.cm^{-1}$); e MPS de 28 ± 27 $mg.L^{-1}$ (1 a 79 $mg.L^{-1}$). No mesmo período verificou-se na Lagoa de Cima (área rural) um pH de 5,7 ± 0,9 (4,8 a 6,4); a condutividade de 23 ± 1 $\mu S.cm^{-1}$ (23 a 24 $\mu S.cm^{-1}$); e MPS de 133 ± 223 $mg.L^{-1}$ (2 a 391 $mg.L^{-1}$). Neste período, o MPS da Lagoa de Cima merece destaque pela enorme variabilidade (~170%), o que pode ser explicado pela incidência de

ventos NE com grande intensidade que geram uma resuspensão dos solos do entorno da lagoa que são predominantemente cobertos por pastagem e cana-de-açúcar. Outro importante aspecto que não pode ser negligenciado é a ocorrência de um grande número de insetos e fezes de aves que foram observadas nos coletores. Estes organismos promovem algumas alterações nas condições físico-químicas das águas amostradas tais como aumento no MPS e da matéria orgânica entre outras.

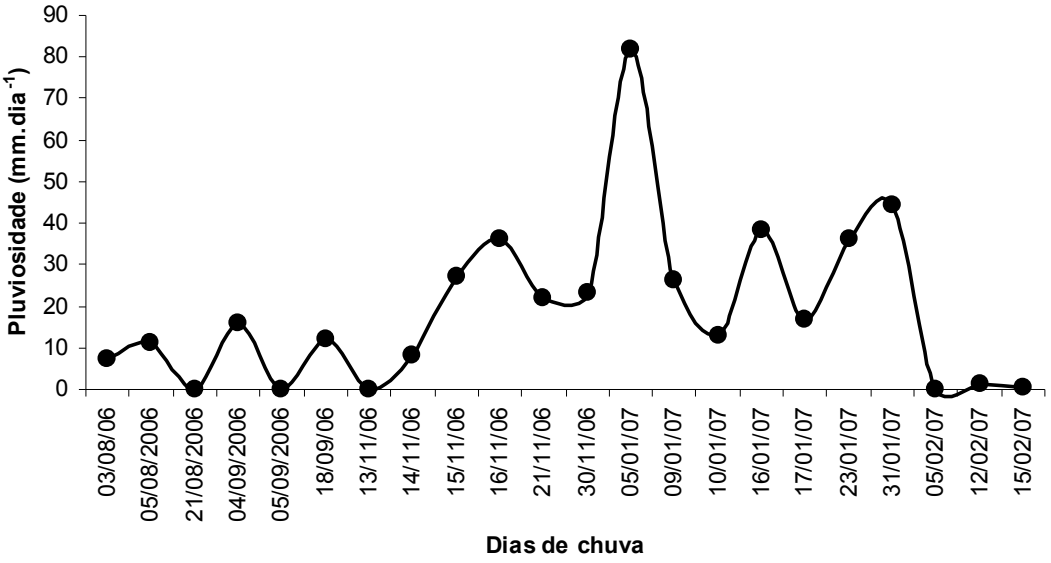


Figura 2: Regime de pluviosidade (mm.dia^{-1}) de Campos durante o estudo.

Já no período úmido, as amostras de deposição úmida proveniente da UENF apresentaram um pH de 6,1 ± 0,8 (4,9 a 7,6); a condutividade de 22 ± 17 µS.cm^{-1} (3 a 56 µS.cm^{-1}); e MPS 6 ± 5 mg.L^{-1} (1 a 22 mg.L^{-1}). Na Lagoa de Cima verificou-se um pH de 5,6 ± 0,4 (5,0 a 6,3); condutividade de 17 ± 13 µS.cm^{-1} (4 a 46 µS.cm^{-1}); e MPS de 5 ± 4 mg.L^{-1} (<0,1 a 12 mg.L^{-1}), (Tab. 1). Os diferentes períodos alteraram as características físico-químicas das águas de chuva nas duas áreas estudadas. No período chuvoso as amostras são menos ácidas, principalmente na área urbana, com menores condutividades e MPS, resultados estes atribuídos à diluição promovida pelo aumento do volume de chuvas. O pH e a condutividade da chuva enquadraram-se nas faixas de estudos realizados na região de Ilha Grande-RJ (Souza et al., 2006).

As amostras provenientes da deposição seca atmosférica proveniente da UENF no período seco apresentaram pH de 5,4 ± 0,6 (5,1 a 6,5); com uma condutividade de 27 ± 19 µS.cm^{-1} (11 a 58 µS.cm^{-1}); e MPS de 77 ± 77 mg.L^{-1} (10 a 161 mg.L^{-1}). Neste período na Lagoa de Cima tivemos um pH de 5,5 ± 0,8 (4,2 a 6,6); uma condutividade de 18 ± 22 µS.cm^{-1} (3 a 62 µS.cm^{-1}); e o MPS de 9 ± 3 mg.L^{-1} (4 a 12 mg.L^{-1}).

No período úmido as amostras de deposição seca atmosférica proveniente da UENF apresentaram pH 6,1 ± 0,1 variando de 6,1 a 6,2; a condutividade foi de 10 ± 7 µS.cm^{-1} e um intervalo de 5 a 15 µS.cm^{-1}; enquanto o MPS foi de 70 ± 62 mg.L^{-1} e uma amplitude de 27 a 114 mg.L^{-1} (Tab. 2). Neste período na Lagoa de Cima não foi realizada nenhuma amostragem para os eventos de deposição seca.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos da Deposição Úmida durante os períodos seco e úmido.

Período Seco (Deposição Úmida)							
UENF		**Condutividade**	**MPS**	**Lagoa de Cima**		**Condutividade**	**MPS**
n=6	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**	**n=3**	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**
Média	5,0	46	28	**Média**	5,7	23	133
DP	1,1	29	27	**DP**	0,9	1	223
CV	23	63	98	**CV**	15	4	167
Intervalo	3,9 - 7,2	14 - 86	1 - 79	**Intervalo**	4,8 - 6,4	23 - 24	2 - 391
Período Úmido (Deposição Úmida)							
UENF		**Condutividade**	**MPS**	**Lagoa de Cima**		**Condutividade**	**MPS**
n=20	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**	**n=9**	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**
Média	6,1	22	6	**Média**	5,6	17	5
DP	0,8	17	5	**DP**	0,4	13	4
CV	13	76	80	**CV**	7,0	77	90
Intervalo	4,9 - 7,6	3 - 56	1 - 22	**Intervalo**	5,0 - 6,3	4 - 46	0 - 12

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos da Deposição Seca durante os períodos seco e úmido.

Período Seco (Deposição Seca)							
UENF		**Condutividade**	**MPS**	**Lagoa de Cima**		**Condutividade**	**MPS**
n=5	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**	**n=6**	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**
Média	5,4	27	77	**Média**	5,5	18	9
DP	0,6	19	77	**DP**	0,8	22	3
CV	11	72	99	**CV**	15	121	34
Intervalo	5,1 - 6,5	11 - 58	10 - 161	**Intervalo**	4,2 - 6,6	3 - 62	4 - 12
Período Úmido (Deposição Seca)							
UENF		**Condutividade**	**MPS**	**Lagoa de Cima**		**Condutividade**	**MPS**
n=2	**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**		**pH**	**µS.cm^{-1}**	**mg.L^{-1}**
Média	6,1	10	70	**Média**	*	*	*
DP	0,1	7	62	**DP**	*	*	*
CV	1,4	73	88	**CV**	*	*	*
Intervalo	6,1 - 6,2	5 - 15	27 - 114	**Intervalo**	*	*	*

Em amostras de água de chuva, verificou-se que os valores de pH deste estudo indicaram que 67% destas são ácidas durante a estação seca, segundo trabalhos anteriores (Galloway et al, 1982), que atribuíram o valor 5,0 como o limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por substâncias originárias de processos naturais. Vale ressaltar, que foi detectado esta tendência principalmente para o espaço urbano (UENF). Desta forma, neste período pode está sendo identificado até mesmo alguns sinais antrópicos na composição da chuva (queimadas que são comuns neste período). Entretanto, para a estação chuvosa 100% das amostras foram classificadas como não ácidas.

Conclusões

O período seco (PS) apresentou de forma geral, valores de pH mais ácido e concentrações de MPS mais elevadas, possivelmente atribuído à influência das queimadas provenientes da cultura de cana-de-açúcar. A variabilidade da condutividade e MPS foi bem significante durante o período estudado associada à dinâmica de ventos e principalmente a ocorrência de insetos e fezes de aves. Desta forma, torna-se necessária a continuidade destes estudos para melhores inferências quanto a dinâmica e qualidade atmosférica local.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense pelo apoio logístico e uso da infra-estrutura do laboratório. O presente estudo faz parte do Projeto POLCAMAR: O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE – E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (Proc. 590002/2005-8). CER recebe auxilio financeiro do CNPq (Proc. 306188/2004-0; 4788454/2004-8 e 420050/2005-8).

Referências

Finlayson-Pitts B. J. & Pitts J. N. 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. *Academic Press: New York*.

Galloway J. N., Likens G. E., Keene, W. C., Miller, J. M. 1982. *Geophys.Res,.* 87:87-71.

Seinfeld J. H. 1986 Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. *John Wiley & Sons: New York.*

Souza P. A., Mello W. Z., Maldonado J., Evangelista H. 2006. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Quim. Nova,* 29:471-476.

CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO EM LATOSSOLOS DO BAIXO RIO MADEIRA/RO

Silva, J. M. da; Linhares, D. P.; Almeida, R. & Bastos, W. R.
Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – Fundação Universidade Federal de Rondônia – BR 364, Km 9,5 – (69) 21822122 - Porto Velho/RO – joiada@unir.br

ABSTRACT
The present study it has for objective to verify the Hg concentrations in the Latossols in the Madeira river basin. For parameters determination three laboratories procedures had been used: I) calcium and magnesium concentrations had been extracted by the resin method; II) soil granulometric procedures was determined by the pipette method (total dispersion) e; III) Hg concentrations in soils samples by atomic absorption spectrophotometer with cold vapor generation. In profile 01 (Cujubim Grande/RO) average Hg concentration was found 225.91µg.Kg^{-1}, however, low concentrations of Ca + Mg =1.9 *mmol/dm³*, low concentrations with average texture (predominant clay) of 537g.Kg^{-1}, it was found low average volume of 204g.Kg^{-1} and 308g.Kg^{-1} of silt. The Hg concentrations can have been deposited way entered atmospheric through the amalgam burning in the gold purification process, a time that the texts of Ca and Mg and the argillaceous texture indicate that in this point, exactly in the flood period of the region is not reached by the caudal water of the Madeira river.

Key words: Madeira river, Latossols, gold mining, mercury

INTRODUÇÃO

Há cerca de três décadas um grupo de garimpeiros iniciou, na foz do rio Ribeirão, a extração de ouro nos depósitos de aluvião na bacia do alto do rio Madeira. A notícia da existência de jazidas auríferas no oeste do então território rondoniense propiciou a migração de trabalhadores de diversas regiões do país para essa parte da Amazônia. Em pouco tempo a mineração aurífera artesanal (garimpagem manual) se expande, estendendo-se da confluência do rio Beni com o Mamoré (formadores do rio Madeira) até o garimpo de São Carlos/RO, situado à 80 km a jusante da cidade de Porto Velho/RO, na planície Madeira-Amazonas.

No início dos anos 80 a exploração mineral no Madeira torna-se mais especializada, principalmente com a mecanização e chegada das primeiras balsas e dragas, utilizadas, ainda hoje, pelos garimpeiros na retirada do "metal amarelo" precioso, contido no sedimento fluvial depositado no leito do rio. Apesar de não se saber com precisão o volume de ouro extraído nos garimpos do Madeira, Lacerda & Meneses (1995), com base nos dados da Secretaria da Receita Federal, estimaram que até meados do anos noventa havia uma produção de 5t.ano^{-1} de ouro. A partir desse período a garimpagem de ouro aluvionar entrou em declínio nessa porção da bacia Amazônica, devido principalmente a queda do valor do ouro da Bolsa Mercantil do Futuro (Bastos & Lacerda, 2004).

Em virtude de características geológicas e hidrogeomorfológicas, o ouro disponível encontrado no meio ambiente fluvial do rio Madeira, é de granulométria finíssima, praticamente na forma de pó, peculiaridades que dificultam sua separação dos demais minerais sedimentares extraídos no processo de garimpagem. Em função disso a técnica de amalgamação com mercúrio (Hg^0) tornou-se procedimento comum e bastante utilizado pelos garimpeiros na recuperação de ouro, mesmo sendo proibido pelo Decreto 97.507/89, devido seu alto potencial poluidor. Ainda, porque há um histórico trágico mundial de contaminação humana, o que ocorreu quando sua forma orgânica (metil-mercúrio), altamente tóxica, vazou de uma indústria química para a Baia de Minamata no Japão e causou mortes e implicações à saúde da população local, principalmente neurológicos.

Pesquisas desenvolvidas na Reserva Garimpeira de Rondônia identificaram um intensivo uso de Hg no processo de mineração do ouro e apontaram para o meados dos anos 80 que para cada 1,0 Kg do ouro extraído 1,3 Kg de Hg^0 era perdido para o ambiente. Estimativas sugerem que entre 1980 e 1995 somente os garimpos do rio Madeira emitiram de 100t a 200t de Hg^0 para o ecossistema Amazônico. A proporção de perda para atmosfera no período da "corrida do ouro" era de 55%, com a queima do amálgama de Hg-Au, e de 30 a 45% para rede de drenagem (Pfeiffer & Lacerda, 1988). Hoje, por questões econômicas, essas perdas de Hg para o meio ambiente Amazônico reduziram sensivelmente com a redução das atividades e o uso da retorta. Os rejeitos lançados no sistema fluvial são transportados, atingindo rios, lagos e solo, durante o processo de concentração e nas etapas de manutenção dos equipamentos (balsas e dragas). Atualmente esta prática é bem diminuta em virtude do reaproveitamento desse elemento químico com o uso de equipamento de destilação e reuso do Hg.

Em estudo desenvolvido sobre o ciclo biogeoquímico do mercúrio em diferentes ambientes (dentre eles o solo) na bacia do rio Negro, sem histórico de garimpagem, foi observado por Fadini (1999) concentração mediana 164 µg.Kg^{-1} deste metal nos primeiros metros de solo analisado. Mas, as maiores concentrações foram observadas em profundidade, em virtude da afinidade deste metal com os ácidos húmicos e fúlvicos dissolvidos em água. Neste ambiente a presença de Hg encontra-se dissociada do transporte de outros ambientes, pois ainda que se considerasse a imobilização de Hg transportado via atmosfera, seriam necessário centenas de anos ou séculos para que este fosse acumulado na proporção atual que indica a possibilidade deste metal ter sido formado neste próprio ambiente.

Os experimentos concretos e teóricos sobre o ciclo biogeoquímico do Hg em solos, especialmente em Latossolos na bacia Amazônica, são incipientes, principalmente quanto a origem e dinâmica neste ecossistema. Mas, sabe-se que nessa classe taxonômica de solo (≅ 45% dos solos da Amazônia) foram encontradas altas concentrações desse elemento químico nas adjacências de garimpos e a centenas de quilômetros da fonte poluidora (Silva *et. al*, 2003).

Os Latossolos da Amazônia normalmente são pobres em macro e micro nutrientes. Entretanto, quando influenciado por cursos de água perene, a exemplo do rio Madeira (água branca), que transporta grande quantidade de particulado (dissolvido e suspensão), por "adsorção" pode sofrer alterações, principalmente na taxa de cálcio e magnésio e Hg (Masson, 2005). Neste contexto o estudo teve por objetivo detectar as concentrações de Hg, Ca, Mg, frações de areia, silte e argila em Latossolos no baixo rio Madeira. Onde o enfoque foi avaliação, a partir de Ca e Mg disponíveis no solo, a entrada de Hg por via fluvial.

METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido em duas áreas de 45.990 hectares do baixo rio Madeira. A primeira situada a 40 Km à jusante da cidade de Porto Velho/RO (capital do estado de Rondônia), logo após a Reserva Garimpeira do Madeira. E a segunda a ≅ 680 Km a jusante dessa reserva. Estes trechos foram selecionados em virtude da extensa mancha de Latossolo em sua área marginal (≅ 40,6% da área total). Embora tenham sido identificados outros solos como Gleissolos e Neossolos. Delimitado pelas coordenadas geográfica 8º 28' 02" e 03º 56' 44" de latitude Sul e 63º 44' 27" e 59º 15' 56" de longitude Oeste de WGR. A geologia é formada por coberturas sedimentares associados a depósitos da formação Solimões e indiferenciados do Terciário e Quaternário, com interação complexa de matérias que variam de cascalho, areia e fração argila com lateritização significativas, geralmente formando ambientes morfológicos de terraços fluviais. E depósitos recentes do Quaternário holocênico que estão sobre forte influência da drenagem atual. Estes são de gramulometria fina principalmente silte, argila e areia, que se apresentam margeando o canal principal do rio Madeira. O relevo está estreitamente condicionado aos traços estruturais da geologia sedimentar local, que deram origem aos terraços morfológicos fluviais, posicionados acima do nível da água do rio. E a planície fluvial Madeira/Amazonas, cuja existência esta relacionada ao mecanismo de erosão, transporte e deposição sedimentar organizada pela dinâmica hidrológica do rio Madeira.

As amostras de solo foram coletadas em perfis pedológicos (mini-trincheira e barranco), onde a profundidade variou de 0 a 130 cm. Os pontos foram definidos através da carta geográfica do DSG/IBGE (SC 20), escala de 1: 100.000, com intervalo de 20 km entre cada ponto. Estas realizadas durante expedições ao longo do rio Madeira entre as cidades de Porto Velho/RO e Itacoatiara/AM (foz do rio Madeira com o rio Amazonas). No total foram extraídas 18 amostras em 04 perfis verticais. Em campo foram registradas as características morfológica e do meio ambiente, com retirada de uma alíquota de aproximadamente 2 Kg de amostra, identificadas e armazenadas para posterior análise em laboratório.

Os procedimentos laboratoriais foram desenvolvidos em três etapas:

1) Determinação de cálcio e magnésio, através do método de resina (Rondônia, 2007), realizado no laboratório de solos da EMBRAPA/RO. Através do somatório desses parâmetros foi estabelecida uma escala de concentração para cada horizonte (de 0 a <20 *mmol/dm³* = baixo, de 21 a 60 mmol/dm³ = médio, de 60 a 100 mmol/dm³ = alto e de >100 mmol/dm³ a = muito alto);

2) A determinação da concentração de Hg em solo foi baseada no método de Bastos *et. al* (1998), cujas teores foram conhecidos através de leituras por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio (*Flow Injection Mercury System* – FIMS 400;

3) A granulometria foi determinada conforme o método de pipeta (dispersão total) (Brasil, 1997). Todos os procedimentos analíticos foram realizados fazendo uso de "branco controle" e amostras de referência certificada e, em duplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

RESULTADOS

Os Latossolos têm sua origem relacionada ao processo de "remoção" de sílicas e bases do perfil, como perda de cátions (cálcio, magnésio, etc.) não havendo translocação de minerais para horizontes sub-superficiais (Resende, 1999). Fenômeno que na área de estudo ocorre com grande intensidade, pois o volume de precipitações geralmente são maiores que evapotranspiração. Neste caso a água atua como agente que promove a lixiviação ou eluviação de sais simples e substâncias solúveis em água, a exemplo dos carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfatos e principalmente os metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Nessas condições pedogenéticas favorecem o desenvolvimento de horizonte B latossólico espesso com avançado estágio de intemperismo com argila de baixa atividade, por conseguinte, baixa capacidade de troca catiônica. São solos profundos, friáveis, duros e muito duros quando em ambiente seco. Variam de ácidos à fortemente ácidos. A textura varia de média a muito argilosa, apresentando limitações à permeabilidade e infiltração lenta entre os horizontes AB e BA (Vieira 1975; Alvarez *et. al*, 1996).

A partir das análises de campo e laboratoriais, identificou-se na área estudada quatro manchas de Latossolos, classificadas com base em Brasil (1999): a) Latossolo Amarelo Plíntico – Lap, na comunidade de Cujubim

Grande/RO (perfil 1); b)Latossolos Amarelo – LA, no vilarejo de Itacoã/RO (Perfil 2), Vila Caiçara/AM (perfil-3) e Nova Olinda/AM (perfil 4). Apesar de estarem submetidos às mesmas condições edafológicas esses apresentam concentrações de Hg, Ca e Mg e composição granulométricas distintas, possivelmente influenciadas pelo processo de retenção de partículas transporte e deposição de sedimento fluvial.

No perfil 1 registrou-se valores elevados de Hg, que oscilou entre 147,36µg.Kg^{-1} a 641,40µg.Kg^{-1} no horizonte "A", cuja profundidade foi <20cm, com decréscimo acentuado no horizonte "B"(profundidade >80 cm), que variou de 87,83µg.Kg^{-1} a 140,46µg.Kg^{-1}. Neste ponto o produto da média registrada, 225,91µg.Kg^{-1} de mercúrio foi influenciado pela concentração ocorrida no horizonte superficial. O mesmo padrão de distribuição foi observado no perfil 3, que apresentou concentração de Hg de 401,93µg.Kg^{-1} no horizonte "A", a uma profundidade máxima de 17cm.

Porém, há uma redução gradativa, de 364,36µg.Kg^{-1} no horizonte de transição "BA" e 330,91 µg.Kg^{-1} na camada subsuperficial a 39cm de profundidade. Comportamento influenciado pela taxa média de argila, 806 g.Kg^{-1}, o que favorece uma maior retenção de Hg. Em função disso, a média do perfil (366,07µg.Kg^{-1}) representa, em termos relativo, a maior já registrada em Latossolos marginal existente na bacia do baixo rio Madeira. Este ponto esta localizado ≅ 680 Km da área de garimpo na região do Madeira.

O Ca e Mg determinados com a finalidade de verificar a entrada de Hg via deposição fluvial, apresentou, em todas as amostras, nos perfis de Cujubim/RO (Ca + Mg = 9,7 *Mmolc/dm³*) e Caiçara/AM (Ca + Mg = 29,3 *Mmolc/dm³*), conforme a escala, variações de "baixa a média" concentração desses nutrientes. Estes valores refletem que a água "barrenta" do rio Madeira não atinge estas manchas de Latossolos. Além disso, dois fatores reforçam esta afirmação: a) o volume elevado da fração argila, que confere aos perfis 1 e 3 uma textura "argilosa", baixo quantitativo de areia de silte; e b) a descrição morfológica revela que estes foram construídos sobre terraços fluviais livres de enchentes durante as cheias do leito maior da rede de drenagem do rio Madeira. Portanto, a entrada de mercúrio no ambiente pesquisado pode esta ocorrendo através de mecanismos de circulação atmosférica regional e local, que controlam os fenômenos meteorológicos (temperatura, ventos, evapotranspiração, precipitação) na bacia Amazônica (Tabela 1).

Tabela 1 – Variação da granulometria, Ca, Mg e Hg em perfis de Latossolos amarelo marginais

Perfis	**Horizonte**	**Areia g.Kg^{-1}**	**Silte g.Kg^{-1}**	**Argila g.Kg^{-1}**	**Ca +Mg *Mmolc/dm³***	**Hg µg.Kg^{-1}**
Vila Cujubim/RO	A	412	300	288	3,2	641,40
	BA	396	300	304	1,5	147,36
	B_1	346	300	354	1,3	112,50
	B_2	262	384	454	1,6	87,83
	B_3	146	233	621	2,1	140,46
	Média	**312,4**	**303,4**	**404,2**	**1,9**	**225,91**
Vila Caiçara /AM	**A**	133	100	767	24,6	401,93
	BA	99	100	801	3,6	364,36
	B	66	83	851	1,1	330,91
	Média	**99,3**	**94,3**	**806,3**	**9,7**	**366,07**

A tabela 2 apresenta os resultados analíticos físicos e químicos das amostras coletadas em Itacoã/RO (a 40 Km da fonte de dispersão Hg) e Nova Olinda/AM (cerca de 720 Km da área de exploração aurífera).

Tabela 2 – Variação da granulometria, Ca, Mg e Hg em perfis de Latossolo Amarelo marginais.

Perfis	**Horizonte**	**Areia g.Kg^{-1}**	**Silte g.Kg^{-1}**	**Argila g.Kg^{-1}**	**Ca +Mg *Mmolc/dm³***	**Hg µg.Kg^{-1}**
Vila Itacoã/RO	A	412	267	321	57,7	64,06
	BA	446	250	304	24,8	54,80
	B_1	429	267	304	9,7	46,05
	B_2	479	233	288	21,7	49,80
	B_3	446	233	321	23,6	49,30
	Média	**442,4**	**250,0**	**307,6**	**27,6**	**52,8**
Vila Nova Olinda /AM	**A**	433	300	267	56,6	47,94
	BA	349	344	317	61,7	50,07
	B	399	317	284	64,7	46,23
	BC	466	267	267	51,6	89,75
	C	433	233	334	45,9	70,76
	Média	**416**	**292,2**	**293,8**	**56,1**	**60,95**

Estas revelam certa homogeneidade na distribuição vertical do Hg, com teores mais elevados nos horizontes "A e AB", 64,06µg.Kg^{-1} e 54,80µg.Kg^{-1}, respectivamente, para o perfil 2 (0 a 20 cm de profundidade). E entre 89,75µg.Kg^{-1} e 70,76µg.Kg^{-1} nos horizontes BC e C (de 46 a >52 cm de profundidade) no perfil 4. O predomínio da fração areia superior a 410 g.Kg^{-1} nos dois perfis, para todas amostras analisadas e menores valores para silte e argila, pode está influenciando à agregação do Hg nestes pontos.

O Ca + Mg, total de 137,3 *Mmolc/dm³* (perfil 2) e 280,5 *Mmolc/dm³* (perfil 4) apresentam "muito alta" concentração para este tipo de solo, com teores mais acentuados ocorrendo no horizonte "A" (superficial), sempre superior a 55,0 Mmolc/dm³. Os valores observados nas análises granulométricas e das concentrações de cálcio e magnésio indicam que periodicamente, nestas localidades, as manchas de Latossolos são atingidas pela rede de drenagem do rio Madeira, de onde exportam grande quantitativo de sedimentos (e possivelmente Hg que esteja adsorvido a estas partículas).

CONSIDERAÇÕES

Trabalhos já desenvolvidos, referente à concentração do mercúrio na matriz solo, sempre associam as concentrações ao aporte desse metal por entrada via fluvial. Porém, os dados apresentados, principalmente os determinados nos perfis 1 e 3, refletem um tendência totalmente contrária. Os teores de cálcio e magnésio e o volume de argila, bem como os aspectos ambientais observados durante o levantamento de campo, sustentam a hipótese da entrada de mercúrio nestes ambientes por via atmosférica. Já nos perfis 2 e 4 os valores apresentam forte influência à retenção de complexo químico e físico carreados e transferidos do ecossistema fluvial para o terrestre. Mas, não se deve descartar a tese de que nestes pontos avaliados a interferência de outros elementos não avaliados neste estudo, contudo, fundamentado à compreensão da geoquímica do Hg, a exemplo da matéria orgânica, pH, carbono orgânico dissolvido e oxigênio dissolvido. Assim, como a possibilidade de existência de fonte natural de mercúrio nos solos, conforme revelam estudos já realizados na Bacia do rio Negro.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo apoio financeiro do CNPq através dos MCT/CNPq-PPG-7 (Proc. N°. 556934/2005-9) e CT-Amazônia (Proc. N°. 553269/2005-4).

BIBLIOGRAFIA

Alvarez, V.H., Fontes, L.E. & Fontes, M.P. 1982. O Solo do Brasil. Viçosa, UFV, 930 pp.

Bastos, W.R., Malm, O; Pfeiffer, W.C., & Cleary, D. 1998. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon-Brasil. Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, V.50(4), 255-260.

Bastos, W.R. & Lacerda, L.D. 2004: A contaminação por Mercúrio na bacia do Rio Madeira: Uma breve revisão. Rev. Geochimica Brasiliensis, 18: 99-114.

Brasil, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. Manual de Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 464 pp.

Brasil, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1999. Sistema Brasileiro de Classificação de Solo. Brasília, SPI, 412 pp.

Fadini, P.S. 1999. Comportamento biogeoquímico do mercúrio na bacia do rio Negro (AM). Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 105 p.

Lacerda, L.D., Meneses, C.F. 1995. O mecúrio e a contaminação de reservatório no Brasil. Rev. Ciência Hoje, 19: 34 a 39.

Masson, C.G.M.J. 2005. Subsídios para uma gestão dos recursos hídricos na Amazônia: Estudo de caso da bacia do rio Madeira. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 258p.

Pfeiffer, W.C. & Lacerda, L.D. 1988: Mercury imputs to the Amazon region, Brazil. Environmental Technology Letters. 9: 325-350.

Resende, M., Curi, M., Rezende, S.B de., Correa, G.F. 1999. Pedologia: base para distinção de ambientes. 3ª ed. Viçosa: NEPUT. 125-146.

Rondônia, Centro de Pesquisa Agroflorestal. 2007. Manual de métodos de análise de solos. Porto Velho, CPAF, 15 pp.

Silva, J.M. da, Nunes, D.D., Bastos, W.R., Silveira, E.G., Mendes, A.M., Oliveira, R.C., Lima, T.R., Linhares, D.P., Lobato, L.C.H., Gomes, J.P.O. 2003. Correlação de mercúrio e matéria orgânica em solos no baixo rio Madeira. In: IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém, 208-210.

Vieira, L.S. 1975. Manual da Ciência do Solo. São Paulo, Agronomia Ceres, 464 pp.

META-ULTRAMAFIC ROCKS OF THE POCRANE COMPLEX, ARACUAI BELT, MINAS GERAIS: METAMORPHIC AND METASOMATIC EFFECTS DURING REGIONAL METAMORPHISM

C.E.C.Nogueira[1], M. A. Fonseca[1] and F.R.M.Pires[2]
1. Department of Geology, Federal University of Ouro Preto;
carlosedunogueira@yahoo.com.br
2. Department of Geology, Federal University of Rio de Janeiro

Abstract

The newly discovered, wedge-shaped, Steatite Durandé deposit (Fonseca et al. 2005) is constituted by strongly altered meta-ultrabasic rocks into anthophyllitite and serpentinite, with varying amounts of serpentine-talc-magnesite, due to the high volatile pressure. Durande deposits are bounded by strongly sheared gneisses, migmatites and charnockites of the Mantiqueira Group. The contacts between the complex rocks and the gneisses are also sheared. The body is aligned north-south, concordantly with the gneiss foliation and exhibit meta-ultramafic rocks making part of a belt composed with several similar complexes, distributed from Liberdade, Morro do Corisco, Areal, through Ipanema, Santa Cruz and to the north. Numerous smaller bodies exist within the gneisses. The meta-ultramafic rocks underwent a regional metamorphism under amphibolite-granulite facies, retrograded to a amphibolite-greenschist facies.

Durandé Steatite Deposits

The esteatite/serpentinite belts, defined according to their metamorphic control,may be grouped into three main types:1.Low grade greenschist facies, hosted by antigorite-chlorite-talc phyllites corresponding to the common type of chrysotile asbestos deposits. The Canabrava–Uruaçu (Goiás State) is a typical example of this group; 2.Low to medium grade greenschist to low amphibolite talc-steatite deposits hosted by chlorite talc schist, enclosed within biotite-muscovite schists. This type of deposits is represented by the numerous small talc-rich bodies near Acaiaca, Furquim and Santa Rita de Ouro Preto in the south-southeastern border of the Quadrilátero Ferrrífero in Minas Gerais.

The third type, herein described, encircles the chrysotile-free, anthophyllite-rich serpentine-steatite deposits at Durandé meta-ultrabasic belt, enclosed within the garnet-biotite rich gneisses of the Pocrane Metamorphic Complex in east Minas Gerais. The Pocrane Complex consists of banded biotite-hornblende gneisses, tonalitic leucogneisses, biotite schists, besides quartzites and Ca-rich skarn and norites invaded by granites.

The 15km long, 500 m thick Durandé steatite deposits trends north-south and encompasses three or four recognized steatite deposits, presently in production. The Durandé deposits are located between the Juiz de Fora Group to the West and the Pocrane Metamorphic Complex to the east, which could be correlated with the Mantiqueira Group.

This sequence is apparently truncated to the north by intrusive Neoproterozoic granites and locally by small bodies of microcline granite

Extending the Durandé belt southward for 25 Km, in a discontinuous prolongation lies the well known Santa Cruz anthophyllitic ultramafic body near Ipanema. This long linear trend and a similar mineralogical composition suggest a common origin.

The Durandé steatite deposits consist of dark-gray up to three centimeters-long, strongly oriented, fine-grained aggregates of talc, serpentine and anthophyllite with relict olivine crystals, embedded in a strongly carbonatized talcanthophyllite groundmass. The steatite is crosscut by a network of up to 2 cm-thick cross-fiber type anthophyllite and by zoned steatite veins surrounded by alterations halos which dissolved the dark anthophyllite. Clear evidence of retrogressive activity is given by the replacement of anthophyllite by talc, serpentine and carbonate.

The meta-ultramafic rock forms distinct bands, 1-2cm thick composed of dominant anthophyllite with olivine remnants, intercalated with an oriented mass of felty anthophyllite+talc+Fe-rich carbonate. Other type displays two types of anthophyllite. The amount of olivine remnants is greater in the ultrabasic types rather than in the anthophylliterich types.

Actually, the meta-ultramafic rocks are anthophyllite-rich rocks, derived by the regional metamorphism of olivine-orthopyroxene ultramafics. The rocks present three types of amphiboles, the older two are anthophyllite and the younger one is cummingtonite. The amphiboles are frequently replaced by fine-grained talc and carbonate minerals, presumably magnesite. The meta-ultrabasic rock, apparently a meta-peridotite forms patches of partly replaced olivine phenocrysts, denominated during field work as “olivine serpentinite”. Some samples plot close to the serpentine composition in the Mg-Si-OH diagram. Both rocks contain the highest volatile contents (11.68% and 13.25%) denoting strong H- and Mg-metasomatism. The Ni- and Cr-contents are also very high. The meta-ultrabasic rocks are intimately intercalated within Mg-rich amphibolite, presumably a magnesian basalt or a highly metasomatized ultrabasic rock. Plotting their compositions in a Si-Mg-OH diagram, some samples are close to the talc and anthophyllite compositions. These rocks contain moderate amounts of volatiles, in the range 3.51%-5.23%), denoting moderate metasomatism, but their higher SiO_2 contents suggest silica addition. The Cr- and Nicontents are still high, in the ranges 1229-1477ppmCr and 999-1288ppmNi, suggesting their relative immobility and SiO_2 input. These rocks shows small amounts of olivine and orthopyroxene remnants, two or three types of amphibole, some acicular indicating late crystallization. One sample contains talc-anthophyllite strongly oriented, with carbonate patches on olivine+orthopyroxene aggregates, and a relative abundance of sulfides. It is interesting to notice the As-contents reaching 401ppm in some samples.

The rocks are crosscut by numerous talc-carbonate veinlets revealing an excess of fluids and Mg in the system.

The meta-ultramafic rocks are strongly carbonatized and contain varied amounts of sulfides, mostly represented by pyrrhotite, pentlandite, and minor pyrite. Pyrrhotite and pentlandite form irregular shaped, composite and isolate grains, and some exhibit exsolution figures with flammeches and drops. Frequently the sulfides fill cleavage and fissures in the amphiboles. Magnetite also occurs as irregularly scattered concentrations and in varied quantities. Some octahedras exhibit skeletal corrosion figures, other form either, composite grains with sulfides or fill cracks in sulfides. The amount of magnetite increases

with the appearance of Fe-cummingtonite. The low Ti-values indicate an ultrabasic affiliation for all types of meta-ultramafic rocks of the Durandé steatites.

The rocks of the Durandé steatite belt are invaded by dykes of microcline granite, consisting of a groundmass of quartz-muscovite and microcline phenocrysts. The low Na- and Ca-contents are remarkable, and the highest Ba (561ppm) and W (579ppm) indicate its metallogenetic affiliation with highly hydrothermally altered granites, probably derived by the strong regional K-metasomatism which pervaded most of the rock sequences.

Low Al- and Ca-contents in the bulk meta-ultramafics corroborate the absence or extreme scarcity of clinopyroxene and plagioclase in the Complex. Magnesian amphiboles have been shown to be stable over a range of PT conditions in rocks of ultrabasic composition. The problem is to distinguish ultrabasic rocks altered metasomatically from those recrystallized largely isochemically. Although, the occurrence of anthophyllite in isochemically metamorphosed ultramafic rocks was supposed to be common, anthophyllite was found in metasomatically altered ultramafic rocks, being compositionally undistinguishable from anthophyllite in isochemical olivine-bearing rocks (Evans, 1982).

In order to interpret the role of such ultrabasic belt represents, the initial line of thoughts drove us to the remnants of greenstone belts. The continuity, relative composition similar to ultrabasic greenstones and a tectonic association with tonalitic gneisses support that supposition. The absolute age of the ultrabasic rocks is unknown, the surrounding gneisses have been undergone severe shearing, metamorphism and metasomatism and their ages are unconclusive. The gneisses have been considered in the past as Archean, and presently they have been ambiguously considered as Neoproteroozoic, or defined as “migmatitic-granulitic terrains, including granitoids and granitegreenstone, non-differentiated, totally or partially reworked during the Transamazonian and Brasiliano Cycles” (Inda et al, 1984). This rock sequence could be derived by prolonged rework and potassification during the subsequent cycles, leading to the obliteration of Archean structures and ages. Consequently, investigators should look for spinifex structures and vestiges of (komatiitic) lava, in an attempt to correlate them with komatiites. Compositionally, komatitites are unique, considering the extremely high magnesian contents, with MgO-contents greater than 18% (Arndt & Nisbet, 1982), much higher than normal basalts, even komatiitic basalts. The retrogressive effects of the ultrabasic rocks producing talc and carbonate after anthophyllite, respond for an extensive and intensive hydrothermal alteration derived from an unknown source of fluids. Some meta-ultrabasic rocks containing magnesite may change to a coarse, irregular carbonate-schist, or may form carbonate patches similar of the Durandé rocks. Syntectonic anthophyllite neddles, feathery grains and crystals and post-kinematic, randomly oriented, cross-cutting, idioblastic porphyroblasts of anthophyllite are relatively common at medium to high metamorphic grades and talc may form pseudomorphs after anthophyllite. Overgrowths of colorless cummingtonite forming edges on hornblende and anthophyllite have been described (Spry, 1976).

Further explorations programs are encouraged by the promising importance of these new described occurrences that may be, in a short span of time, be transformed into a new exploratory programs for the industrial minerals in Minas Gerais State. In addition, the metamorphic and tectonic significance is a new challenge to be overcome by the future investigators.

Acknowledgments

Thanks to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), grant (CEX 99/02), to UFOP and UFRJ for the laboratory facilities and to the students for their help during field and laboratory works.

References

ARNDT, N.T. and NISBET, E.G., (eds), 1982. Komatiites. London, Allen & Unwin.

EVANS, B.W., 1982. Amphiboles in Metamorphosed Ultramafic Rocks, in Reviews in Mineralogy, vol. 9B-Amphiboles, Petrology and Experimental Phase relations, eds. D.R. Veblen & P.H. Ribbe., Min. Sic. America, 98-112.

FONSECA, M. A., PIRES, F. R. M. and PALERMO, N. 2005. Tipology of the serpentinite derived steatite Durande Deposits, Minas Gerais: Metamorphic control in comparision with other deposits. In: 9o Simposio de Geologia do Sudeste, Niterói. Boletim de Resumos, 2005. v. 1. p. 12-12.

INDA, H.A.V., SCHORSCHER, H.,DARDENNE, M.A., SCHOBBENHAUS, C., HARALYI, N.L.E., BRANCO,P.C.A. and RAMALHO, R., 1984. Geologia do Brasil.Chap.V, O Craton São Francisco e a Faixa de Dobramentos Araçuaí, 193-243.

SPRY, A., 1976. Metamorphic Textures. Pergamon International Library, Pub. R. Maxwell, Oxford.

MERCÚRIO EM ÁGUAS E PEIXES DO RIO JUNDIAÍ E RIBEIRÃO PIRAÍ – SP

Julieta de Carvalho Alciati[a] (PG), Márcio César Zen[b] (IC), Pedro Sérgio Fadini[b] (PG), José Roberto Guimarães[a] (PG).

(a) FEC/UNICAMP; (b) CEATEC/PUC-Campinas
(a) Cidade Universitária Zefferino Vaz, s/n – Campinas – SP, 13083-852
(b) Rod. D. Pedro I, km 136, Parque das Universidades, Campinas – SP, 13086-900
psfadini@puc-campinas.edu.br

Abstract: The Rio Jundiaí hydrographic basin has a drainage area of 1,180 km^2 and is located at São Paulo State, Brasil. Around one million people are living in this area, where intense industrial activities are developed. This work shows results of total mercury measurements carried out in fishes and water samples, using the cold vapor atomic fluorescence spectrometry technique. We are presenting data of 124 water samples, collected at 4 different points (mean results between 15 and 42 ng L^{-1}) and 143 fish samples of 4 different species, that are Cará (*Geophagus brasiliensis*), Tilápia (*Tilápia rendalli*), Carboja (*Callichthys spp*.) e Lambari-amarelo (*Astianax spp*), (mean results between 103 – 385 µg Kg^{-1}).

Key words*: Mercury, fishes, Rio Jundiaí*

A Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí localiza-se a noroeste da cidade de São Paulo, entre 23º00' a 23º30' latitude S e 46º30' a 47º15' longitude W, abrangendo uma área de 1.180 km^2. O principal rio dessa bacia nasce na região da Serra dos Cristais, no município de Mairiporã, e recebe o nome de rio Jundiaí e possui uma extensão de 123 km, percorrendo 06 (seis) municípos: Campo Limpo Paulista, Várzea Paulista, Jundiaí, Itupeva, Indaiatuba e Salto, até a sua foz na cidade de Salto, onde tem a sua foz no Rio Tietê. A Bacia Hidrográfica onde está inserido o Rio Jundiaí, tem uma atividade econômica expressiva, nos setores industrial e agrícola, onde vivem cerca de 1.000.000 de pessoas. (Fadini¸1998)

A industrialização é intensa e diversificada, onde pode-se destacar as indústrias alimentícias, de bebidas, têxtil,metalúrgica, louças e aparelhos sanitários, fósforos, calçados, produtoras de minerais não metálicos, borracha, couro, fertilizantes, química, de instrumentos musicais, bombas hidráulicas, fibras, papel, motor a diesel , microtratores, farmacêuticos, fertilizantes, rações, sucos, bebidas e celulose.

Devido à expansão urbano-industrial e ao aumento da irrigação na agricultura, os municípios apresentam demandas crescentes de água, associadas à degradação da qualidade dos recursos hídricos, o que tem gerado conflitos em relação ao uso das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí (Fadini, 1998).

A região vive atualmente um quadro de escassez de águas, havendo um cenário bastante preocupante nas cidades de Indaiatuba e Salto, que juntamente com a cidade de Itu e Cabreúva, estas duas últimas a vários quilômetros de distância, criaram o consórcio da sub-bacia do Ribeirão Piraí, um afluente do Rio Jundiaí, que ainda sob baixa intensidade de impacto, representa um importante manancial para as quatro cidades, que têm por objetivo uma gestão integrada, através de um Conselho.

Devido ao alto nível de contaminação por esgotos domésticos e industriais, o Rio Jundiaí é classificado, segundo a Resolução CONAMA 357/2005, em sua maior parte, como classe 4. No entanto, o ribeirão Piraí é classificado como classe 2 devido à boa qualidade das suas águas.

Nesse contexto, o rio Jundiaí é considerado um recurso hídrico estratégico, no entanto, o rio recebe inúmeros despejos de natureza industrial e urbana, sem nenhum tipo de tratamento. Apenas a cidade de Jundiaí tem um sistema de lagoas aeradas seguido de lagoas de decantação, que trata a totalidade dos esgotos gerados na cidade. Contudo, as outras cidades da Bacia não possuem sistemas de tratamento ou estes tratam ainda apenas uma parcela dos esgotos gerados. (Fadini et al., 2004)

O crescente interesse internacional e a preocupação das comunidade científica, órgãos fiscalizadores e parte da população acerca da contaminação por Mercúrio (Hg) ganhou importância devido aos seus efeitos ao meio ambiente e à saúde pública. Frente aos dados de toxicidade, bioacumulação e biomagnificação relatados na literatura, torna-se importante a investigação e avaliação do comportamento biogeoquímico do Hg na Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí, uma vez que a região tem um grande número de industrias atuando nos mais diversos ramos de atividades, e que não possuem necessariamente mecanismos eficientes de remoção de metais.

No ambiente aquático, o Hg pode sofrer modificações químicas, bióticas e abióticas, possibilitando mecanismos de transferência da coluna d'água para a atmosfera, acúmulo nos sedimentos ou interações com a cadeia alimentar facilitando a bioacumulação e biomagnificação em diferentes organismos. Os processos de metilação por microrganismos nos sistemas aquáticos resultam na formação do metilmercúrio, o mais importante passo para a entrada do Hg na cadeia alimentar aquática (Silva et al. 2006). Os peixes são os principais organismos bioacumuladores de mercúrio e servem de indicadores da contaminação pelo metal em sistemas aquáticos. Os principais fatores que afetam as concentrações de mercúrio em peixes dizem respeito a sua dieta, nível trófico e condições físico-químicas do ambiente aquático (Dórea et al., 2004). Desse modo, espécimes de peixe situados em diferentes níveis tróficos da Bacia do Rio Jundiaí, podem funcionar como indicadores da contaminação por Hg.

Neste trabalho foi realizado um inventário ambiental com respeito às concentrações do Hg total nas águas do Rio Jundiaí, um importante recurso hídrico para a região, do ponto de vista de estratégias futuras de abastecimento de. Para isso, quantificaram-se as concentrações de Hg presentes na água e nos tecidos musculares de diferentes espécies de peixes presentes nas águas do Rio Jundiaí. Algumas avaliações exploratórias foram também conduzidas no Ribeirão Piraí. Foram coletadas 124 amostras de água e 143 espécimes de peixes de 4 espécies: Cará (*Geophagus brasiliensis*), Tilápia (*Tilápia rendalli*), Carboja (*Callichthys spp*.) e Lambari-amarelo (*Astianax spp*), em 4 diferentes pontos e datas. As amostras de água e de peixes foram analisadas usando a técnica de espectrofotômetria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS), sendo que as amostras de peixe passaram por um processo de digestão durante 4 horas à 95°C, empregando ácidos sulfúrico, nítrico, permanganato de potássio e persulfato de potássio. As amostras de águas foram coletadas, seguindo procedimentos limpos (Fadini e Jardim, 2000 e Fadini e Jardim, 2001).

Os resultados das concentrações médias de Hg no tecido de peixes e na água estão dispostos nas Tabela 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1.Concentrações médias de Hg em peixes:

Espécie	Número de espécimes	Concentração média de Hg em peixes ($\mu g\ Kg^{-1}$)
Cará	35	103 ± 66
Carboja	20	385 ± 153
Tilápia	44	141 ± 85
Lambari	41	369 ± 204

Tabela 2.Concentrações de Hg em águas:

Ponto de Coleta	n	Concentração média de Hg na água ($ng\ L^{-1}$) ± s
Distrito de Monte Serrat - Itupeva	64	15,0 ± 6,1
Ponte no Distrito de Itaicí - Indaiatuba	45	19,7 ± 17,1
Distrito Industrial de Indaiatuba	6	15,0 ± 8,2
Ribeirão Piraí - Indaiatuba	9	42,0 ± 5,1

As concentrações médias de Hg total nas águas do Rio Jundiaí foram altas se comparadas com valores encontrados em áreas impactadas da Amazônia (4,5 ngL^{-1}) como concentração mediana no Rio Negro e seus afluentes (Fadini e Jardim, 2001) e em outros rios como o Indiana (afluente do Lago Michigan – EUA) (8,6 ngL^{-1}) (Hurley et al. 1998). A Tabela 2 apresenta ainda valores de concentração de Hg total em águas do Ribeirão Piraí um ribeirão classe 2 segundo a resolução CONAMA 357/2005, de onde é captada água para abastecimento da cidade de Indaiatuba – SP. Os valores mais elevados de mercúrio no Ribeirão Piraí remetem a uma preocupação quanto à manutenção da qualidade deste importante recurso hídrico. Investigações exploratórias e peixes coletados no Ribeirão Piraí não demonstraram concentrações significativamente diferentes daquelas observadas para peixes capturados no Rio Jundiaí.

Apenas as espécies com um número significativo de exemplares tiveram seus resultados apresentados. A ictiofauna é caracterizada como pouco diversificada. Nenhum das espécies citadas é predadora, contudo, onde há espécies dominantes que podem estar alterando a cadeia trófica desse ecossistema. As concentrações de Hg elevadas nas águas tanto do Rio Jundiaí, quanto do Ribeirão Piraí denotam uma preocupação não só com a qualidade do primeiro, que já é classificado como classe 4, mas também do segundo, classificado como classe 2, de onde são captadas águas para abastecimento público.

Referências bibliográficas

Dórea, J.G.; Barbosa, A.C.; Souza, J.R.; Fadini, P.S.; Jardim, W.F 2004 Piranhas (Serrasalmus spp.) as markes of mercury bioacumulation in Amazonian ecosystems. *Ecotoxicology and Environ. Safety*. *59*:57-63.

Fadini, A.A.B. 1999 *Impactos do uso das terras na Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí (SP)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UNESP, Rio Claro, 141p.

Fadini, P.S. e Jardim W.F. 2000 Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *Analyst* **125**: 549-551.

Fadini, P. S.; Jardim, W. F. 2001 Is the negro river basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?. *The Science of Total Environment*, v. **275**: 71-82.

Fadini, P.S., Alciati, J.C, Barros, J.C.L. e Guimarães, J.R. 2004 Origin and fate of Hg Total in the Jundiaí City (Brazil) Wastewater treatment plant *RMZ Materials and Geoenvironment*, v. **51**: 83-86.

Hurley, J.P.; Cowell, S.E.; Shafer, M.M.; Hughes, P.E. 1998 Tributary loading of mercury to Lake Michigan: Importance of seasonal events and phase partitioning. *Science of Total Environment* 213: 129-137.

Silva, G. S.; Jardim, W., Fadini, P.S. 2006 Elemental gaseous mercury flux at the water/air interface over the Negro River basin, Amazon, Brazil. The Science of Total Environment, **369**, 189-198.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Sr. Edson Donizete Tostão Camaran pela coleta dos peixes, a FAPESP ao CNPq e a PUC-Campinas pelo apoio financeiro.

The Late Cretaceous lamprophyres of the Serra do Mar Dyke Swarm and the geochemical provinciality in SE Brazil

Sérgio de Castro Valente[1,2] & Ana Paula Alves[2]
1 - Departamento de Geociências, UFRurualRJ (sergio@ufrrj.br). Bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq.
2 - Programa de Pós-graduação da Faculdade de Geologia da UERJ. Bolsista de doutorado da CAPES.

Abstract

Late Cretaceous, alkaline lamprophyres overspread the Serra do Mar Dyke Swarm in SE Brazil. They outcrop along the coast mostly in São Paulo and Rio de Janeiro states as narrow (~1m thick) dykes cross-cutting high-grade metamorphic rocks and granitoids of the Ribeira orogen (c. 0.62-0.52 Ga). The São Paulo and Rio lamprophyres can be included in two distinctive suites (low- and high-TiO_2) unrelated by evolutionary processes. The São Paulo and Rio low- and high-TiO_2 lamprophyres bear similar Sr-Nd isotope compositions but distinctive REE ratios. These geochemical characteristics do not support the association of high- and low-TiO_2 mafic potassic suites with tectonic settings such as Archaean cratons and Proterozoic mobile belts as proposed elsewhere. More likely, the São Paulo and Rio lamprophyres may be related to distinctive partial melting regimes from subcontinental lithospheric mantles of similar compositions.

Key-words: lamprophyres, geochemical provinciality, Late Cretaceous

Introduction

The Rio lamprophyres are a local expression of a much wider lamprophyre suite which extends along the coastline in SE Brazil at least as far south as São Sebastião in São Paulo, nearly 500 Km to the South of Rio, but possibly as far as the Eastern borders of the Paraná basin (Garda *et al.*, 1995, Viero *et al.*, 1995). The Rio lamprophyres thus integrate a suite of Late Cretaceous dykes in the regional Serra do Mar dyke swarm which intrudes the Late Proterozoic/Early Palaeozoic (c. 0.62-0.52 Ga) Brasiliano/Pan-African Ribeira Orogen in SE Brazil. Earlier work on the lamprophyre dykes of the Serra do Mar dyke swarm was restricted to petrography and field observations (*e.g.* Helmbold *et al.*, 1965). Only most recently have these rocks been addressed in more detail including geochemical studies but overall there is little published about them (*e.g.* Coutinho & Ens, 1992; Garda *et al.*, 1995).

Regelous (1993) and Garda *et al.* (1995) described Late Cretaceous (80.9±0.4 Ma; $^{40}Ar/^{39}Ar$ biotite isochron) over a hundred dykes including camptonites, monchiquites, biotite lamprophyres, picritic lamprophyres and alnöites along the coastline of São Paulo between Ubatuta and São Sebastião island. These São Paulo lamprophyres strike predominantly NE and are generally < 1 m thick and as such comparable to the lamprophyres in Rio.

Figure 1a shows the TAS classification for the São Paulo lamprophyres in the Serra do Mar dyke swarm.

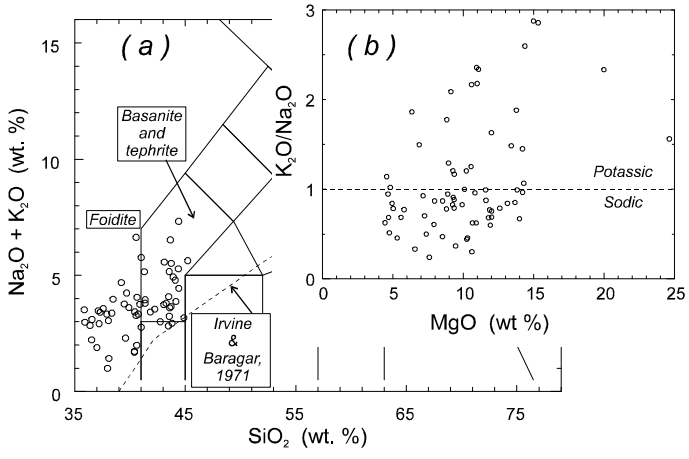


Figure 1: *(a)* - TAS classification (raw data) for the São Paulo lamprophyres. *(b)* - Discrimination of potassic and sodic types for the São Paulo lamprophyres. Data sources: Regelous, 1993; Garda *et al.*, 1995.

The dykes are all alkaline and plot in the foidite and basanite/tephrite fields, as do the ultramafic and alkaline lamprophyres in Rio and elsewhere (*e.g.* Rock, 1991). Again in close comparison with Rio, the São Paulo lamprophyres have sodic and potassic types (Fig. 1b).

Figure 2 shows that the subdivision of the Rio lamprophyres into low- and high-TiO_2 types holds on a regional scale. The low-TiO_2 lamprophyres of the Serra do Mar dyke swarm have MgO ~3-16 wt.%. The two low-TiO_2 lamprophyres with MgO> ~20 wt.% are considered cumulates (Garda *et al.*, 1995). High-TiO_2 lamprophyres with MgO greater than those found in Rio (~3-7 wt.%) occur further South in the Serra do Mar dyke swarm.

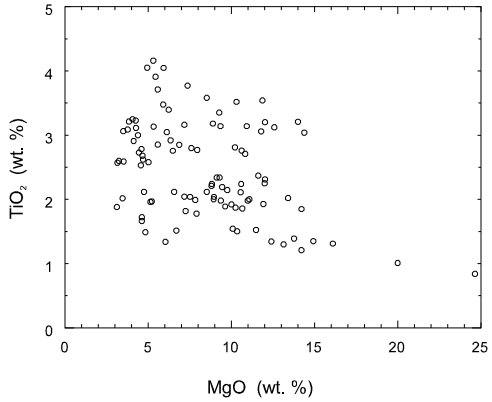


Figure 2: MgO vs TiO_2 plot for the Serra do Mar lamprophyres. Data sources: São Sebastião dolerites (Regelous, 1993), São Paulo lamprophyres (Garda *et al.*, 1995), Rio lamprophyres (Valente, 1997).

Figure 3 shows a chondrite-normalised REE diagram for high- and low-TiO_2 lamprophyres in Rio and São Paulo in the Serra do Mar dyke swarm. The samples chosen for comparison are sodic and have similar MgO and TiO_2. The data show that there are notable differences in REE patterns, ratios and abundances between the Rio and São Paulo lamprophyres. Figure 3a shows that the REE profile of the sodic high-TiO_2 lamprophyre from Rio is steeper than that of the sample from São Paulo. The same holds for the Rio and São Paulo sodic low-TiO_2 samples (Fig. 3b). The chondrite-normalised REE diagrams in Figure 4 show that the same applies for potassic high- and low-TiO lamprophyres in Rio and São Paulo. The higher REE abundances for the Rio lamprophyre in Figure 4a might reflect the relatively more evolved composition of this sample when compared to the São Paulo sample. However, potassic high- and low-TiO_2 lamprophyres in Rio maintain the regional tendency having higher $(La/Yb)_N$ ratios than the São Paulo samples, despite in this case the latter being more evolved. The REE data shown in Figure 3 and Figure 4 therefore suggest derivation from distinctive sources or differences in the partial melting regime for the lamprophyres in Rio and São Paulo.

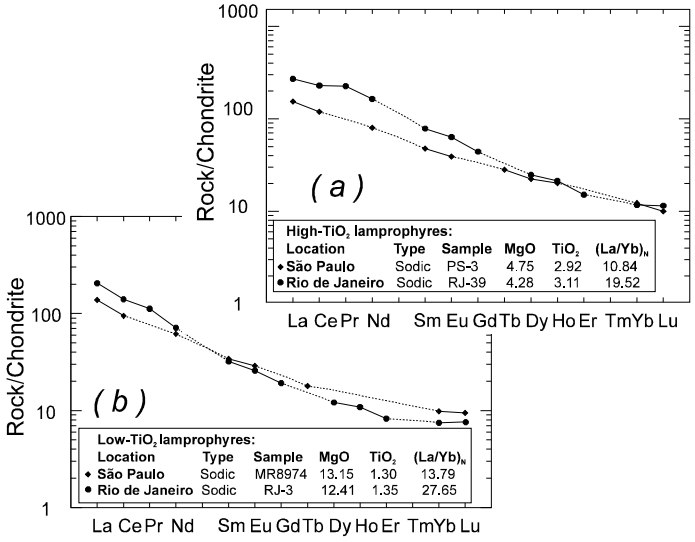


Figure 3: Chondrite-normalised REE diagrams for the sodic high-TiO_2 lamprophyres *(a)* and low-TiO_2 lamprophyres *(b)* in Rio and São Paulo areas in the Serra do Mar dyke swarm. Data sources: São Paulo lamprophyres - Regelous (1993), Garda *et al* .(1995); Rio lamprophyres - Valente (1997).

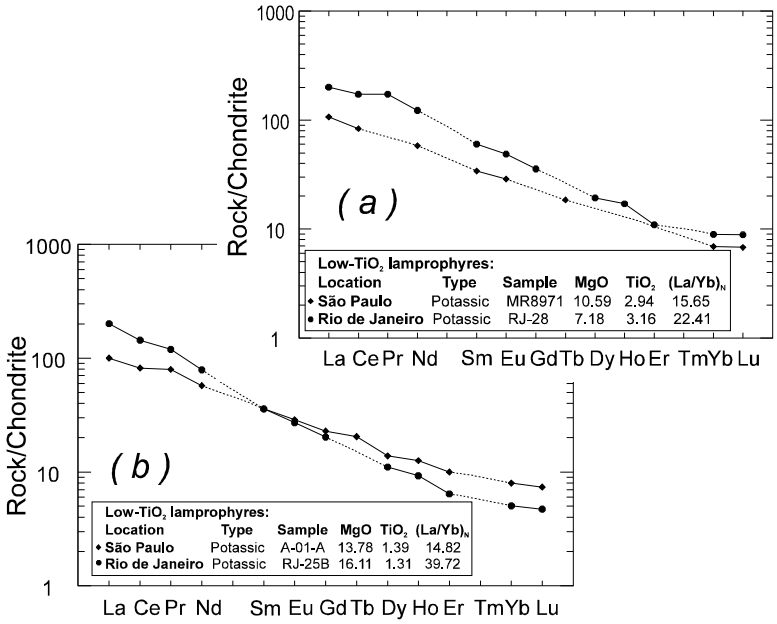


Figure 4: Chondrite-normalised REE diagrams for the potassic high-TiO_2 lamprophyres *(a)* and low-TiO_2 lamprophyres *(b)* in Rio and São Paulo areas in the Rio dyke swarm. Data sources: São Paulo lamprophyres - Regelous (1993), Garda *et al* .(1995); Rio lamprophyres - Valente (1997).

Table 1 compares the Sr and Nd isotope compositions of the Rio and São Paulo lamprophyres in the Serra do Mar dyke swarm. In general, the isotope compositions compositions of the lamprophyres in Rio and São Paulo fall within or very close to analytical error. The larger difference in Sr isotope average compositions and ranges may be due to the fact that the Sr isotope data were produced on leached and unleached samples of the Rio and São Paulo lamprophyres, respectively. Overall however, the Sr and Nd isotope data are broadly consistent with derivation of the lamprophyres in the Serra do Mar dyke swarm from a single mantle source.

Table 1: Comparison of Sr and Nd isotope ranges and averages for the Rio and São Paulo lamprophyres. Data sources: São Paulo lamprophyres (24 samples) - Regelous (1993) and Garda *et al.*, (1995); Rio lamprophyres (17 samples) - Valente (1997). Age corrections for the São Paulo lamprophyres were made on the basis of Sm/Nd INAA data and Rb/Sr XRF data. Age corrections for the Rio lamprophyres were made on the basis of isotope dilution data (Valente, 1997).

	High-TiO_2	High-TiO_2	Low TiO_2	Low TiO_2
	$^{87}Sr/^{86}Sr_{(72)}$	$^{143}Nd/^{144}Nd_{(72)}$	$^{87}Sr/^{86}Sr_{(72)}$	$^{143}Nd/^{144}Nd_{(72)}$
Rio range	0.704474-0.706029	0.512380-0.512510	0.704656-0.706741	0.512365-0.512631
Rio average	0.705309 ± 0.000532	0.512463 ± 0.000051	0.705760 ± 0.000643	0.512508 ± 0.000081
São Paulo range	0.704280-0.706351	0.512185-0.512612	0.704549-0.705670	0.512348-0.512658
São Paulo average	0.705355 ± 0.000683	0.512494 ± 0.000137	0.705282 ± 0.000340	0.512602 ± 0.000094

Concluding remarks

With few exceptions, lamprophyres and other volatile-rich, mafic potassic rocks (*e.g*. lamproites, kimberlites, kamafugites and leucitites) are usually taken as representative of small degree partial melts of predominantly lithospheric source (*e.g.* Gibson *et al*., 1995). In addition, some authors have pointed to the association of high- and low-TiO_2 mafic potassic suites with tectonic settings such as Archaean cratons and Proterozoic mobile belts (*e.g*. Menzies, 1989; Rogers *et al*., 1992). In SE Brazil, for instance, low-TiO_2 and high-TiO_2 mafic potassic rocks have been predominantly associated with cratons and Late Proterozoic mobile belts, respectively (Gibson *et al*., 1995). In this respect, it is worth noting that both the low- and high-TiO_2 lamprophyres in the Serra do Mar dyke swarm occur closely

associated within the Late Proterozoic/Early Palaeozoic Brasiliano/Pan-African Ribeira orogen. In Rio, for instance, the low-TiO_2 sample RJ-25 (TiO_2=1.31 wt.%) and the high-TiO_2 sample RJ-28 (TiO_2=3.16 wt.%) were collected from lamprophyre dykes in the same outcrop and less than 500 metres away from each other. Also significant, is that the more primitive lamprophyres in Rio are low-TiO_2 types although the whole suite is emplaced into a Proterozoic mobile belt rather than a cratonic area.

References

Coutinho, J.M.V., Ens, H.H. 1992. Diques lamprofíricos e diferenciados carbonatíticos da região de São Sebastião e Itanhaém - SP (resultados preliminares. *In:* SBG, 37º Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, volume único, Boletim de Resumos Expandidos, p. 512-513.

Garda, G.M., Johann, H.D., Schorscher, H.D., Esperança, S., Carlson, R.W. 1995. The petrology and geochemistry of Coastal Dikes from São Paulo State, Brazil: Implications for variable lithospheric contributions to alkaline magmas from the Western margin of the South Atlantic. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **67**:191-216.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. 1995. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **136**:149-165.

Helmbold, R., Valença, J.G., Leonardos Jr., O.H.L. 1965. *Mapa geológico do Estado da Guanabara, escala 1:50,000*. MME/DNPM, Rio de Janeiro, 3 fls.

Menzies, M.A. 1989. Cratonic, circum-cratonic and oceanic mantle domains beneath the western USA. *Journal of Geophysical Research*, **94**:78999-79015.

Regelous, M. 1993. *Geochemistry of dolerites from the Paraná flood basalt province, southern Brazil.* Tese de doutorado, Open University, 183p.

Rock, N.M.S. 1991. *Lamprophyres*, Glasgow: Blackie, 285pp.

Rogers, N.W., De Mulder, M., Hawkesworth, C.J. 1992. An enriched mantle source for potassic basanites: evidence from Karisimbi volcano, Virunga volcanic province, Rwanda. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **111**:543-556.

Valente, S.C. 1997. *Geochemical and isotopic constraints on the petrogenesis of the Cretaceous dykes of Rio de Janeiro, Brazil.* Tese de doutorado, School of Geosciences, Queen´s University of Belfast, 400p.

Viero, A.P., Tedesco, M.A., Roisenberg, A. 1995. Relações entre o magmatismo alcalino mesozóico do RS e falhas transformantes. *In:* SBG, 5º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 3º Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa. Niterói, Boletim de Resumos Expandidos, lit58.

Ensaios preliminares para análise da deposição seca em áreas continentais: o exemplo de Cuiabá-MT

Rodrigo Marques[1], Adalgiza Fornaro[1], Rosana Astolfo[1], Lucimar dos Santos França[2], Valdenir Santana Araújo[2], Wanessa Gimenez de Oliveia[2], Edinaldo de Castro e Silva[3], Cleusa Aparecida Gonçalves Pereira Zamparoni[2]
(rodgmarques@yahoo.com.br e fornaro@model.iag.usp.br)

1- Departamento de Ciências Atmosféricas (IAG/USP), São Paulo, SP.
2- Departamento de Geografia, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, MT.
3- Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, MT.

Abstract
Atmospheric deposition is one of the most important natural mechanisms for the cycles and substances dispersion for the surface. Dry deposition is suspense material in the atmosphere that has deposited on surface in absence of the rain events. This work shows the preliminaries results of the chemical composition of the 30 dry deposition samplers of the Cuiabá City, Mato Grosso State. Theses samples were collected during dry season (August 12th to September 30th), when is usual to happen a lot of burning points in the region. The samples presented pH values between 5.9 and 9.4, considered alkaline deposition. The ions contribution in decreasing order were $K^+ \sim Ca^{2+}$, $> Cl^- > Mg^{2+} \sim NH_4^+ > NO_3^- \sim Na^+ > SO_4^{2-} > CH_3COO^- \sim C_2O_4^{2-} > HCOO^- \sim F^- > H^+$. The most significant correlation was observed for K^+ and Cl^- (0.95), indicating the biogenic burning influences in the dry deposition in the period.

Key words: air pollution, atmospheric deposition, ionic composition.

Introdução

A deposição atmosférica é um dos mais importantes mecanismos naturais para a ciclagem de nutrientes, assim como de dispersão de poluentes e outras substâncias pela superfície, podendo influenciar nos processos biogeoquímicos continentais, costeiros e mesmo oceânicos. Denomina-se de deposição seca o material que existe suspenso na atmosfera, e que acaba por se depositar na superfície terrestre (Souza et al., 2006), podendo ser ácida ou alcalina dependendo da sua origem. Assim, as conseqüências para o ambiente dependerão de suas características e pelo fato de que se comportam de maneira diferente sobre superfície secas e aquosas (Souza et al., 2006; Tasdemir e Günnes, 2006). Portanto, é comum que estudos estejam associados com a deposição úmida ou com a deposição total, onde se estuda a deposição seca misturada com a úmida (Campos et al., 1998; Souza et al., 2006). A região de Cuiabá possui duas estações climáticas bem definidas, sendo uma seca (maio a setembro) e outra chuvosa (outubro a abril). Durante a estação seca o município sofre com a ação de queimadas urbanas e regionais (florestas, cerrado e agropecuária), resultando na emissão de uma grande quantidade de material para a atmosfera. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química (acidez e íons majoritários) da deposição seca no município de Cuiabá-MT.

Área de Estudo

Cuiabá – capital do Estado de Mato Grosso – é uma cidade com clima tropical úmido e seco (Ayoade, 1998), cuja sede municipal que também é o centro geodésico da América do Sul se encontra nas coordenadas 15°35'56" LS e 56°06'01" LW. Possui duas estações bem distintas, alternando período úmido (outubro a abril) e seco (maio a setembro), e pluviometria média anual próxima a 1.500 mm. O processo de conurbação com a cidade vizinha de Várzea Grande, levou a formação do Aglomerado Urbano Cuiabá – Várzea Grande, com população estimada de cerca de 800 mil habitantes (IBGE, 2005) e aproximadamente 216 mil veículos automotores (Detran-MT, 2005). A amostragem foi realizada no Campus da Universidade Federal de Mato Grosso (LW 56º 04' 06" e LS 15º 36' 49"), situada na Região Leste de Cuiabá, mas que possui duas avenidas com grande circulação de automóveis, pois ligam o centro da Cidade ao distrito industrial e também a áreas densamente habitadas. Durante a estação seca registram-se os maiores índices de queimadas urbanas e regionais (florestas, cerrados e agropecuária) em Cuiabá, fator que contribui para o aumento das emissões para a atmosfera.

Parte Experimental

As coletas de deposição seca foram realizadas entre 12/08/2006 a 30/09/2006 de segunda a sexta (devido à impossibilidade de coleta nos finais de semana), totalizando 30 amostras. A retirada das amostras foram realizadas a cada 24 horas, sempre às 18 horas. Lavou-se a parte interna do coletor (funil de amostragem) com jatos de água desionizada até volume de 50 ml em recipiente coletor, que era então vigorosamente agitado para promover uma remoção mais eficiente das partículas de deposição seca e depois acondicionada em um frasco de polietileno limpo.

Em seguida, foram realizadas as medições de pH e da condutividade elétrica utilizando-se pH-metro (Quimis, Q-405) e condutivímetro (Tecnopon, mCa-150), ambos calibrados imediatamente antes do uso. Após as medições as

amostras foram devidamente acondicionadas e congeladas para posterior análise química por cromatografia iônica. As análises cromatográficas dos íons foram realizadas por Cromatógrafo Metrohm modelo 761 com detecção condutométrica. Condições analíticas para determinação dos ânions inorgânicos e orgânicos simultaneamente foram: coluna aniônica Metrosep A-Supp5 (250mmx4mm), solução eluente de Na_2CO_3 4,0 mmol L^{-1} / $NaHCO_3$ 1,0 mmol L^{-1}; vazão de 0,7 mL min^{-1}; coluna supressora Metrohm e regenerante solução de H_2SO_4 50 mmol L^{-1} - água desionizada sob vazão de 0,8 mL min^{-1}. Para determinação dos cátions as condições analíticas foram: coluna catiônica Metrosep modelo C2 150 (150 x 4 mm) da Metrohm, eluente solução de ácido tartárico 4 mmol L^{-1} / ácido dipicolínico 0,75 mmmol L^{-1} em 5% de acetona, fluxo 1,0 mL min^{-1} e sistema de supressão eletrônico Metrohm. Os dados de direção do vento foram obtidos da estação meteorológica automática marca Wheater Link instalada no Campus da Universidade Federal de Mato Grosso, a cerca de 50 metros do local de amostragem.

Resultados e Discussão

Os valores de pH variaram entre 5,9 e 9,4, portanto amostras predominantemente alcalinas. Os valores de condutividade elétrica variaram entre 6,94 e 81,5 µS/cm, o que corresponde a uma variação na concentração de sais totais dissolvidos de 4,4 e 52,2 mg/L. Como as coletas foram realizadas somente de segunda a sexta, pois no sábado e domingo não foi possível realizar as coletas, verificou-se que em geral, a amostra da segunda-feira apresentou os maiores valores de condutividade elétrica, devido ao maior acúmulo de deposição seca durante os finais de semana, fator que deve ser considerado nas nossas análises. A figura 1 mostra a variação dos valores de pH e condutividade elétrica nas 30 amostras de deposição seca. Observou-se que os maiores valores de pH (pH > 7), ou seja, soluções alcalinas, com correspondente aumento da condutividade, indicando a presença significativa de espécies com caráter básico. Este comportamento mostrou que a importância da contribuição para o teor iônico das amostras de material rico em hidróxidos e carbonatos/bicarbonatos de cálcio e/ou magnésio, o que explica os altos valores de pH e de condutividade.

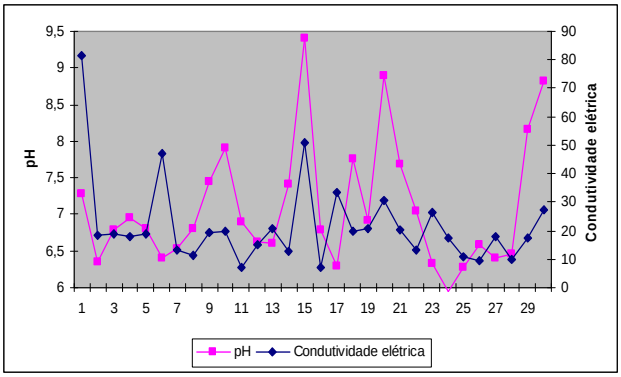


Figura 1 – Variação dos valores de pH e condutividade elétrica das amostras de deposição seca em Cuiabá-MT, no período entre 14/08/2006 e 28/09/2006.

Considerando-se o dia da semana em que a deposição seca foi coletada, observou-se que os valores máximos de pH para o mesmo dia tenderam a diminuir no decorrer da semana, com exceção de terça, onde se encontrou o menor valor máximo. Assim, têm-se os valores máximos registrados em cada dia na seguinte ordem decrescente segunda>quarta>quinta>sexta>terça. Observaram-se resultados semelhantes para os valores da condutividade elétrica, sendo que os valores máximos para cada dia diminuíram também no decorrer na semana, exceto na terça, com a mesma ordem decrescente. Um dos motivos para o ocorrido na terça, é que foram registradas 2 precipitações nos dias 28 de agosto (segunda, pH 5,16 e 4,21, e condutividade de 68,9 e 35,7), e uma no dia 11 de setembro (segunda, pH 5,4, condutividade 8,96), o que provocou uma diminuição nos valores tanto de pH como condutividade elétrica, pois a maior parte do material suspenso na atmosfera foi removido por estas chuvas. Também se observa que os menores valores de pH registrados em cada dia, tendem a aumentar de terça a sexta, enquanto que os de condutividade tendem a diminuir no decorrer da semana. É importante destacar-se que os valores de segunda-feira referem-se ao acumulado do final de semana.

Ao se analisar a direção do vento predominante, verificou-se que para a maioria das amostras foi a direção NNW (8 amostras), seguida pela NW e SE (7 amostras) e SW (6 amostras.). O maior valor de pH encontrado (9,41) ocorreu em direção SE do vento, sendo também encontrados valores maiores que 8,0 nas direções SW e NNW. A figura 2 mostra a distribuição do pH de acordo com a direção de vento predominante. As direções NW e NNW indicam que os

ventos são provenientes da área central da cidade. Outra que chama a atenção é a SE, que indica que os ventos tem origem em uma área densamente povoada e próxima ao distrito industrial, mas que possui um entorno de vegetação, e por isso, uma área muito suscetível de sofrer com a ação das queimadas.

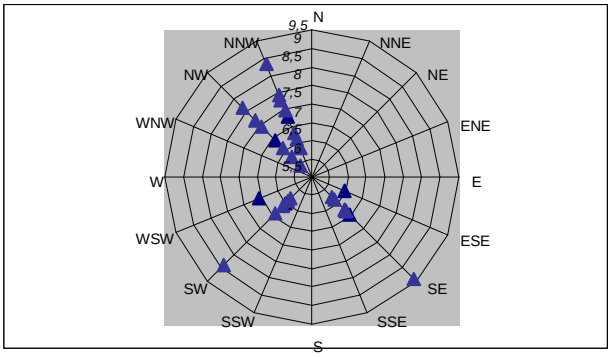


Figura 2 – Variação entre os dados de pH conforme a direção de vento predominante no dia da amostragem de deposição seca em Cuiabá-MT, no período de 14/08/2006 e 28/09/2006.

Nos valores de condutividade (Figura 3), observou-se que o maior valor (81,5 µS/cm) ocorreu quando o vento predominante no dia da amostragem foi NNW, seguido por SE (50,8, 47,3 e 33,5 µS/cm). Os maiores valores tanto de pH quanto de condutividade foram observados na mesma direção do vento, porém correspondentes a amostras diferentes.

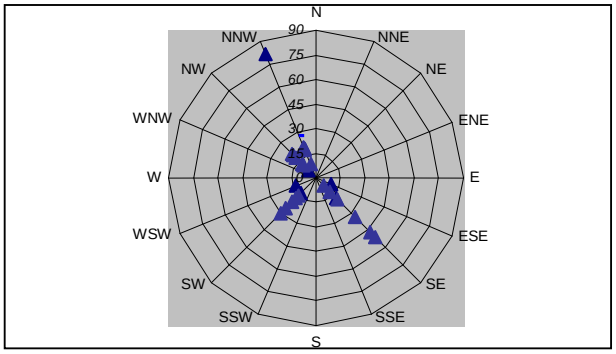


Figura 3 – Variação entre os dados de condutividade elétrica conforme a direção de vento predominante no dia da amostragem de deposição seca em Cuiabá-MT, no período de 14/08/2006 e 28/09/2006.

A Tabela 1 apresenta os valores das concentrações médias e respectivo desvio padrão para os íons analisados nas amostras de deposição seca. É importante destacar que nas análises cromatográficas dos ânions, além das espécies apresentadas na Tabela 1, em todas as amostras foram observados os picos referentes aos íons fosfato e glicolato que não foram quantificados. Outra espécie importante que não foi quantificada foi o íon bicarbonato, que por estimativa a partir dos valores de pH, estaria presente em concentração de ~30 µmol L^{-1}. Portanto, não se fez o balanço iônico para as amostras de deposição seca da região de Cuiabá, devido as espécies acima descritas não quantificadas. Observou-se variação significativa das concentrações para todos os íons analisados que em alguns casos foram mais altos que os valores médios, resultado característico para amostras atmosféricas, cuja concentração iônica tem influências dos processos de emissão e de condições atmosféricas. Porém, neste conjunto de amostras destacam-se os cátions potássio e cálcio e o íon cloreto. A alta concentração de K^+ (Fig. 4) e sua significativa correlação com Cl^- (0,95), diferentemente da baixa correlação entre Na^+ e Cl^- (0,31), pode ser considerado devido emissão de KCl durante processo de intensa atividade de queima de biomassa na região. A intensa atividade de queima de biomassa durante os períodos secos na região central e Bacia Amazônica do Brasil, tem sido considerado o motivo do aumento de até 2 vezes nas concentrações dos compostos iônicos no material particulado, com exceção do sódio (Trebs *et al.*, 2005) Estudos da avaliação de material particulado suspenso na atmosfera de Cuiabá também encontraram elevadas concentrações de potássio e cálcio, associadas a queima de biomassa e ressuspensão de solo, respectivamente, (Rebelatto, 2006).

Tabela 1 – Valores médios das concentrações e do desvio padrão (d.p.) para os íons analisados em 50 mL (água desionizada) de amostras de deposição seca da região de Cuiabá, do período de 14/08/2006 e 28/09/2006.

Íon		média	d.p*
		µmol L^{-1}	
Fluoreto	F^-	3.0	(11.2)
Acetato	CH_3COO^-	4.5	(9.3)
Formiato	H_2COO^-	3.0	(2.3)
Cloreto	Cl^-	38.9	(50.7)
Nitrato	NO_3^-	12.9	(6.2)
Sulfato	SO_4^{2-}	5.9	(3.6)
Oxalato	$C_2O_4^{2-}$	4.19	(6.1)
Sódio	Na^+	11.9	(12.3)
Amônio	NH_4^+	15.3	18.2
Potássio	K^+	47,0	49.3
Cálcio	Ca^{2+}	51.9	21.7
Magnésio	Mg^{2+}	16.9	19.4
Hidrogênio	H^+	0,22	(0,25)

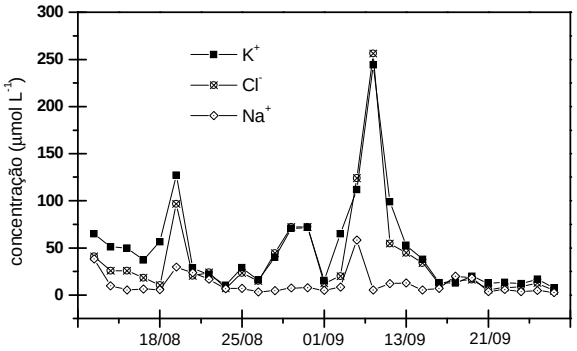


Figura 4 – Variação das concentrações de K^+, Cl^- e Na^+ em 50 mL (água desionizada) de amostras de deposição seca em Cuiabá-MT, no período de 14/08/2006 e 28/09/2006.

Considerações Finais

Os resultados apresentados indicaram a forte influência de processos de queimadas de biomassa na composição química atmosférica no período de seca da região de Cuiabá, com destaque para altas concentrações de potássio.

Referências

AYOADE, J. O. **Introdução à climatologia para os Trópicos**. Tradução de Maria Juraci Zani dos Santos. 5.ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 332 p.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Dados estatísticos de Cuiabá. Disponível em http://www.ibge.gov.br Acessado em 08 jul. 2006.

CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C. A.; TAVARES, T. M. Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical. **Química Nova**, 21(4), 418-423, 1998. http://www.scielo.br/scielo.php.

MATO GROSSO. Departamento de Transito - DETRAN-MT. Estatística da frota de veículos automotores de Mato Grosso em dezembro de 2005. Disponível em**:** http://www.detran.mt.gov.br Acesso em 08 jul. 2006.

REBELATTO, A. L. **Determinação de índices quantitativos de material particulado inalável nos períodos seco e úmido na cidade de Cuiabá.** 2005. 103 p. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá.

SOUZA, P. A.; et al. Composição química da água da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, 29(3), 471-476, 2006. http://www.scielo.br/scielo.php.

TASDEMIR, Y.; GÜNEZ, H. Ambient concentration, dry deposition flux and overall deposition velocities of particulate sulfate measured at two sites. **Atmospheric Research**, 81(3), 250–264, 2006.

TREBS, I., METZGER, S., MEIXNER, F.X., HELAS, G., HOFFER, A., RUDICH, Y., FALKOVICH, A.H., MOURA, M.A.L., SILVA |JR., R.S., ARTAXO, P., SLANINA, J., ANDREAE, M.O., The NH_4^+-NO_3^--$Cl^-$$SO_4^{2-}$$H_2O$ aerosol system and its gás phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: how relevant are mineral cations and soluble organic acids?, **J. Geophys. Res.**, 110, D07303, dói:10.1029/2004JD005478.

Hg^{2+} e CH_3Hg^+ no plâncton marinho da área de ressurgência de Cabo Frio-RJ, Brasil.

Carlos Alberto da Silva[1, 2] & Emmanoel Vieira Silva-Filho[1]

1. **Universidade Federal Fluminense; Instituto de Química; Departamento de Geoquímica; Outeiro São João Batista s/n, Centro, Niterói – Rio de Janeiro; 24.020-007 (geoemma@vm.uff.br)**
2. **EMBRAPA Tabuleiros Costeiros; Av. Beira Mar, 3250 - Jardins; Aracaju - Sergipe; 49.025-040 (cadal@cpatc.embrapa.br)**

Abstract

Upwelling areas, together with its coastal environments present a significant economical role, contributing with 98% of the world fishing production. In these areas, mercury organic compounds produced in the deep waters of minimum oxygen can reach the surface. In that scenery, the mercury can be incorporated by the primary producers for diffusion and progressively accumulated by levels of the food chain. Mercury speciation in the Araial do cabo Bay (Cabo Frio upwelling) demonstrated that the inorganic form Hg^{2+} was predominant in the phytoplankton and zooplankton, presenting percentages above 70% in relation to the total mercury in periods with or without upwelling influence. In the plankton collected with the upwelling influence an increase in the Hg^{2+} compared to total Hg was registered in the phytoplankton and in the zooplankton of 299.8% and 87.2%, respectively. These results showed that the upwelling waters acted as a bioreactor of the Hg^{2+} bioaccumulation process for the plankton, increasing its bioavailability.

Key words: mercury speciation, marine plankton, upwelling, Brazil

Introdução

A toxicidade das espécies mercuriais é determinada principalmente pela sua especiação e estabilidade química, por sua propensão a atravessar as barreiras biológicas e pelo metabolismo dos organismos receptores (equilíbrio absorção/excreção). Assim, os compostos alquilados do mercúrio e principalmente o metilmercúrio (MMHg) são extremamente tóxicos, de metabolismo lento e facilmente bioacumuláveis. Este caráter persistente e consequentemente tóxico confere uma aptidão dos compostos mercuriais orgânicos e inorgânicos em formar complexos estáveis com ligantes intracelulares tais como as associações com o grupo thiol das proteínas e das enzimas (Aschner, 2002). Da mesma maneira, a compartimentação celular do mercúrio nos organismos inferiores (bactérias, fitoplâncton) é função de sua especiação química e vai condicionar a sua evolução nas redes tróficas. Estes mecanismos parecem ser à base da sua biomagnificação nas cadeias tróficas aquáticas (Mason et al, 1996; Lawson & Mason, 1998). Desta forma, o primeiro elo da cadeia alimentar, será em grande parte o precussor da introdução do mercúrio nas redes tróficas aquáticas. A acumulação do mercúrio em solução pelos organismos unicelulares e o fitoplâncton efetua-se primeiro pela difusão passiva das formas neutras e o transporte ativo das formas ionizadas através das membranas celulares (Miles et al, 2001). Numa segunda etapa, as espécies de Hg incorporadas irão interagir com as estruturas celulares e distribuir-se em função de sua especiação química. Mason et al (1996) destacaram na diatomácea Thalassiosira weisflogii, que o Hg^{2+} parece complexar-se majoritariamente com as membranas citoplasmáticas enquanto que MMHg permanece em solução no citosol ou associado às organelas. Além disso, o Hg^{2+} complexado às membranas fitoplanctônicas são em grande parte excretado pelo zooplâncton, enquanto a fração orgânica é assimilada. Desta forma, o MMHg será transferido eficazmente através do mecanismo presa-predador nos elos seguintes da cadeia alimentar. Este trabalho apresenta os dados pioneiros sobre a especiação de mercúrio no plâncton marinho costeiro da região de Cabo Frio - RJ.

Materiais e Métodos

A área de amostragem compreende as águas situadas na faixa litoral em frente à praia da Ilha do Cabo Frio situada em Arraial do Cabo – RJ (Fig. 1). O fitoplâncton e zooplâncton foram coletados uma vez ao mês de setembro de 2003 a agosto de 2004 utilizando-se redes de arrasto não metálicas de malhas de 64 e 100 μm, respectivamente. Os arrastos foram horizontais com uma duração média de 10 minutos e sempre foram realizados entre as 9:00 e 11:00 horas da manhã. As redes e os copos de coleta foram enxaguados previamente com a água do mar do local e realizados arrastos com finalidade de limpeza sendo o material assim coletado descartado. A velocidade média do barco durante o arrasto do plâncton foi cerca de 2 nós e mantida uma distância mínima de 20 m entre a rede de plâncton e a embarcação. As amostras de fito e zooplâncton coletadas foram acondicionadas em recipientes plásticos previamente limpos e descontaminados com soluções ácidas de HNO3 10% v/v, devidamente identificados e estocados em temperaturas abaixo de -15°C até o momento da liofilização.

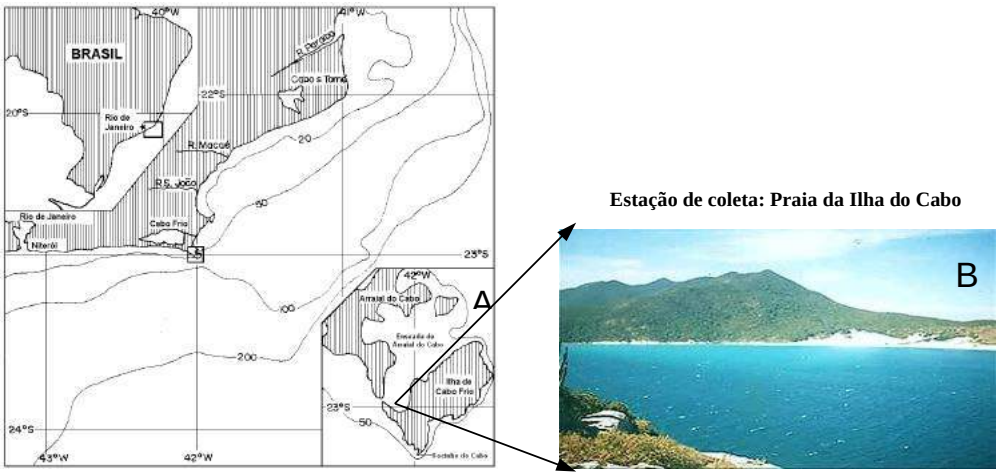


FIGURA 1 - Localização da área de estudo: (A) Litoral de Cabo Frio, (B) Praia da Ilha do Cabo Frio.

As amostras foram liofilizadas por cerca de 24 a 48 h e posteriormente estocadas em freezer. Em seguida, foram trituradas em um cadinho de ágata para diminuir o risco de contaminação e obter amostras homogêneas. Entre cada trituração, o cadinho foi lavado com solução de ácido nítrico a 10% e em seguida com água ultrapura Milli-Q (18 μΩ) para evitar contaminações entre diferentes amostras. Na extração das espécies mercuriais foi empregada a tecnologia de micro-ondas para a digestão das amostras biológicas utilizando-se um microdigestor Prolabo A 301. Em cada extração foram utilizadas cerca de 0,5 g de amostra, colocada em um frasco de reação juntamente com 5 mL de solução de hidróxido de tetrametilamônio 25% v/v (TMAH). TMAH é um eficiente extrator alcalino para a solubilização de tecidos biológicos, degradação de proteínas e açucares e preserva as ligações químicas Hg-C durante o processo de extração. Esta metodologia de extração alcalina assistida por irradiação de microondas foi empregada e validada em trabalhos anteriores (Landaluze, 2005; Monperrus et al, 2005; Tseng et al,1997).

As amostras de plâncton foram analisadas no Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnement da Université de Pau et des Pays de l'Adour, França utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a de espectrometria de massa por plasma induzido (CG-ICP-MS). Na separação das espécies de Hg foi empregado um cromatógrafo GC Hewlett-Packard 6890. A cromatografia gasosa é a técnica amplamente utilizada em amostras ambientais (Uria & Sanz-Medel, 1998). O acoplamento GC – ICPMS é uma técnica com grande potencial para a especiação de ultratraços metálicos. A característica analítica mais importante desta acoplagem é a sua grande sensibilidade e seletividade para as espécies organometálicas.

A adição de padrões externos foi utilizada para a correção de possíveis perdas de Hg durante as etapas de extração e derivatização das amostras biológicas e também para detecção de efeitos de matriz nestas etapas. O mercúrio total (HgT) não foi medido. Entretanto, em razão do método analítico empregado, o valor do HgT pode ser considerado como sendo a soma das concentrações do Hg^{2+} e MMHg.

Resultados e Discussões

As concentrações de mercúrio inorgânico no fitoplâncton variaram de 0,86 a 20,76 ng g^{-1} com uma média de 7,40 ± 5,73 ng g^{-1}. As maiores concentrações do mercúrio inorgânico no fitoplâncton foram observadas em janeiro e maio/04 e podem estar relacionadas com a influência das águas de ressurgência mais frias e ricas em nutrientes na área de coleta registradas neste período (Silva, 2006).

As concentrações do mercúrio orgânico no fitoplâncton variaram de 0,24 a 1,89 ng g^{-1} com uma média de 0,98 ± 0,72 ng g^{-1}. As porcentagens de metilmercúrio em relação ao mercúrio total variaram de 0 a 28,35% com uma média de 11,72 ± 7,69%. Esse valor médio da porcentagem de metilmercúrio no fitoplâncton obtido nesse estudo encontra-se próximo ao de 15% relatado por Watras & Bloom, 1992.

As concentrações de mercúrio total no fitoplâncton variaram de 1,73 a 21,57 ng g^{-1} com uma média de 8,31 ± 5,87 ng g^{-1}. Os valores das concentrações do mercúrio total encontradas neste trabalho foram sempre duas ordens de grandeza menores que os citados por Förstner & Wittmann, 1981 em sua coletânea de dados na década de 70 sobre concentração de mercúrio total no fitoplâncton marinho (variação de 104 a 713 ng g^{-1}).

O Hg^{2+} foi à espécie majoritária em todas as amostras de fito e zooplâncton com porcentagens acima de 70% em relação ao mercúrio total. Em geral, as concentrações médias de Hg^{2+} foram superiores em uma a duas ordens de grandeza que as do MMHg no fitoplâncton No ambiente marinho, em águas superficiais, o Hg^{2+} encontra-se em uma maior proporção de 70 a 90% e apenas de 1 a 5% na forma de MMHg (Morel et al, 1998). Esta partição natural das espécies mercuriais na água do mar poderia simplesmente explicar as maiores concentrações de Hg^{2+} no fitoplâncton,

uma vez que ambas as formas atravessam facilmente a estrutura bilipídica das membranas celulares do fitoplâncton por difusão simples. Entretanto, a distribuição das espécies no fitoplâncton é diferente, onde a forma inorgânica Hg^{2+} encontra-se ligada à membrana celular, enquanto que a forma orgânica na fração solúvel do citoplasma da alga (Mason et al, 1996). Essa distribuição provavelmente irá condicionar a bioconcentração das espécies mercuriais no zooplâncton,, uma vez que esses animais alimentando-se do fitoplâncton poderão ser influenciados pelas espécies de Hg presentes na sua fonte alimentar.

As concentrações de mercúrio inorgânico no zooplâncton variaram de 2,16 a 19,26 ng g^{-1} com uma média de 7,12 ± 4,73 ng g^{-1}. As concentrações de mercúrio orgânico no zooplâncton variaram de 0,43 a 2,12 ng g^{-1} com uma média de 1,05 ± 0,40 ng g^{-1}. As concentrações de mercúrio total no zooplâncton variaram de 3,15 a 19,74 ng g^{-1} com uma média de 8,23 ± 4,61 ng g^{-1}. Estas concentrações são similares aos valores reportados para o zooplâncton de regiões oceânicas (Al-Majed & Preston, 2000, Campbell et al, 2005; Sydeman & Jarman, 1998) e encontram-se inferiores em ordens de grandeza aos citados por Förstner & Wittmann, 1981. Por outro lado, as concentrações de mercúrio no presente estudo foram mais baixas do que os valores reportados para o zooplâncton dos lagos naturais de água doce das regiões de Quebec-Canadá e Wisconsin – EUA (Back & Watras, 1995; Back et al, 2003; Gorski et al, 2003; Masson & Tremblay, 2002; Tremblay et al, 1998). A tabela 1 apresenta os valores reportados na literatura para a concentração do mercúrio orgânico e total no zooplâncton em ambiente marinho e de água doce.

TABELA 1 - Valores reportados na literatura para a concentração do mercúrio orgânico e total no zooplâncton em ambiente marinho e de água doce. Valores expressos em ng g^{-1} .

Ambiente	*Grupamento Zooplâncton*	*OBS*[1]	*MMHg Variação*	*MMHg Média*	*Hg Total Variação*	*Hg Total Média*	*Referências*
Marinho							
Várias regiões		dw[2]			60 - 448		FÖRSTNER; WITTMANN, 1981
Mar Adriático	Pool	dw[2]			40 – 80 ng.L^{-1}		FERRARA; MASERTI, 1992
	Eufausiáceos	dw[2]				30	SYDEMAN; JARMAN, 1998
Baía do Kwuait	Copépodos		< LD		4 - 35	11	AL-MAJED; PRESTON, 2000
Baía de Baffin	Pool	ww[3]		4,0 ± 3,0		5,5 ± 2,1	CAMPBELL et al, 2005.
Ártico	Copépodos	ww[3]		2,4 ± 1,3		25,3 ± 16,7	
Cabo Frio	**Pool**	**dw[2]**	**0,4 – 2,1**	**1,1 ± 0,4**	**3,2 – 19,7**	**8,2 ± 4,6**	**PRESENTE ESTUDO**
Água doce							
Wisconsin – EUA			22 - 60				BACK; WATRAS, 1995
Lagos naturais Norte do Canadá	Copépodos e Cladóceros	dw[2]	18 - 82		85 - 432		TREMBLAY et al, 1998
Lagos artificiais Norte do Canadá	Copépodos e Cladóceros		85 - 432		280 - 450		TREMBLAY et al, 1998
	Cladóceros	dw[2]	10 - 150		25 - 350		MASSON; TREMBLAY, 2002
	Copépodos		20 a 200				
Parque Nacional USA	Copépodos	dw[2]	32 - 75	52,5	150,7 - 256,9	198,6	GORSKI et al, 2003
Lago Superior USA	Pool	dw[2]	32 - 46 primavera	40,9 ± 4,9	78 – 133	101 ± 23,1	BACK et al, 2003
			15 - 25 verão	18,3 ± 3,7	22 - 67	44,5 ± 14,5	

[1]Observação; [2]dw = peso seco; [3]ww= peso úmido

As porcentagens de metilmercúrio em relação ao mercúrio total no zooplâncton variaram de 2,39 a 31,94% com uma média de 16,98 ± 8,70%. Os maiores valores encontram-se dentro da faixa de expectativa de cerca de 30% (Back & Watras, 1995, Morel et al, 1998 e Al-Majed & Preston, 2000). Entretanto, a proporção relativa de MMHg em relação ao mercúrio total foi maior no zôo (16,98%) em comparação ao fitoplâncton (11,72%). A razão para esta diferença na bioacumulação encontra-se na diferente reatividade de cada uma das espécies de Hg com os ligantes intracelulares. De acordo com Mason et al, 1996, após a ingestão do fito pelo zooplâncton, a taxa de assimilação MMHg pelo zooplâncton foi quatro vezes superior que a do Hg^{2+}demonstrando a maior eficiência da forma orgânica na bioacumulação. A forma inorgânica é excretada mais rapidamente que absorvida.

Embora, a área de estudo encontre-se próxima da região litoral da Ilha do Cabo Frio, as concentrações de mercúrio total no zooplâncton marinho foram similares aos valores reportados para o plâncton de regiões afastadas da costa (Al-Majed & Preston, 2000; Sydeman & Jarman, 1998) e de região isolada como o Ártico (Campbell et al, 2005). Por outro lado, as concentrações de Hg total são inferiores em 1 a 2 ordens de grandeza que as do zooplâncton de água doce dos lagos canadenses e americanos (Back et al, 2003; Gorski et al, 2003; Masson & Tremblay, 2002; Tremblay et al, 1998). Isto significa que a região costeira de Cabo Frio não apresenta contaminação por mercúrio e a concentração média do plâncton de 8,31 ng g^{-1} pode representar o nível de base do Hg para esta matriz biológica. Segundo a

Organização Mundial da Saúde, os valores de *background* para uma grande diversidade de alimentos situam-se no intervalo de 20 a 50 ng g^{-1} (WHO, 1989).

Agradecimentos

Ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) pelo apoio logístico nos trabalhos de campo. Ao Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnement da Université de Pau et des Pays de l'Adour, França pela realização das análises de especiação de mercúrio. À CAPES pelas bolsas de doutorado e a de PDEE concedidas

Referências

Al-Majed, N.B. & Preston, M. 2000. An assessment of the total and methylmercury content of zooplankton and fish tissue collected from Kuwait territorial waters. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: p.298-307.

Aschner, M. 2002. Neurotoxic mechanisms of fishborne methylmercury. *Environmental Toxicology and Pharmacology* , **12**:101-104.

Back, C. & Watras, J. 1995. Mercury in zooplankton of northern Wisconsin lakes: Taxonomic and site-specific trends. *Water Air and Soil Pollution*, **80**:931-938.

Back, C. et al. 2003. Mercury content and speciation in the plankton and benthos of Lake Superior. *Science of the Total Environment*, **304**:349–354.

Cambpell, L.M. et al. 2005. Mercury and other trace elements in a pelagic Artic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay *). Science of the Total Environment*, **351-352**:247-263.

Förstner, U. & Wittmann, G.T.W. 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin, 486pp.

Gorki, P.R. et al. 2003. Factors affecting enhanced mercury bioaccumulation in inland lakes of Isle Royale National Park, USA. *Science of the Total Environment*, **304**:327-348.

Landaluze, J.S. et al. 2005. Methylmercury determination in sediments and fish tissues from the Nerbioi-Ibaizabal estuary (Basque Country, Spain). *Analytica Chimica Acta*, **508**:107–117.

Lawson, N.M. & Mason, R.P. 1998. Accumulation of Mercury in Estuarine food-chains. *Biochem.*, **40:** 235-247.

Masson, S. & Tremblay, A. 2002. Effects of intensive fishing on the structure of zooplankton communities and mercury levels. *The Science of the Total Environment*, **304**:377-390.

Mason, R.P.; Reinfelder, J.R.; Morel, F.M.M. 1996. Uptake, toxicity and trophic transfert of mercury in coastal diatom. *Environment. Science. Technology*, **30**:1835-1845.

Miles, C.J., Anson Moye, H., Phlips, E.J., Sargent, B. 2001. Partitioning of monomethylmercury between freshwater algae and water. *Environ. Sci. Technol*., **35**:4277-4282.

Monperrus, M. et al. 2005. Determination of metal and organometal trophic bioaccumulation in the benthic macrofauna of the Adour estuary coastal zone (SW France, Bay of Biscay). *Journal of Environmental Monitoring***, 7**:693-700.

Morel, F.M.M.; Kraepiel, A.M.L.; Amyot, M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review in Ecology Systens*, **29:**543-566.

Silva, C.A. 2006. Especiação do mercúrio na cadeia trófica pelágica de uma costa sujeita a ressurgência. Cabo Frio - RJ. Tese de Doutorado, Departamento de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, 142 p.

Sydeman, W.J. & Jarman, W. M. 1998. Trace metals in seabirds, steller sea lion, forage fish and zooplankton from Central California. *Marine Pollution Bulletin*, **10**:828-832.

Tremblay, A.; Lucotte, M.; Schetagne, R. 1998. Total mercury methylmercury accumulation in zooplankton of hydroelectric reservoirs in northern Québec (Canada). *The Science of the Total Environment*, **213**:307-315.

Tseng, C.M. et al. 1997 Rapid determination of inorganic mercury and methylmercury in biological reference materials by hydride generation, cryofocusing, atomic absorption spectrometry after open focused microwave-assisted alkaline digestion. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**: 743-750.

Uría, J.E.S. & Sanz-Medel, A. 1998. Inorganig and methylmercury speciation in environmental simples – Review. *Talanta*, **47**:509-524.

Watras, C.J. & Bloom, N.S. 1992 Mercury and methylmercury in individual zooplankton for bioaccumulation. *Limnology and Oceanography*, **37**:1313-1318.

WHO IPCS. 1989. Environmental Health Criteria 86: Mercury environmental aspects. *World Health Organization, Geneva*.

SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS DA SERRA DO CARAÇA / MG

Hubert Mathias Peter Roeser [(1)], Kurt Friese[(2)]

[(1)] Departamento de Engenharia Ambiental /Escola de Minas/ Universidade Federal de Ouro Preto / MG / Brasil
hubert-deamb@em.ufop.br
[(2)] Helmholtz – Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Magdeburg, Alemanha
kurt.friese@ufz.de

Abstract

Geochemical examinations of 20 water samples of Serra do Caraça, in the north of the Iron Quadrangle, Minas Gerais State, Brazil, were carried out. The special lithological composition of the mountains, which consists almost exclusively of quarzites, reflects itself in the water-analyses. Thus, all concentrations of metallic elements lie under the values, which CONAMA (2005) declares as clean. Ultra-filtration was enforced at 4 samples, which had in each case 20 liters. Aquatic humic substances (AHS) could be determined by means of Fluorescence Quenching. The AHS are responsible for the darkness-coloring of the waters. In the Retentat 100kDa fraction, positiv relations between DOC and some metals like Ca, Mg, Cu, Zn, Cr, Co, Ni, were detected. The waters of Serra do Caraça can be used as regional standart-type for other researches of this type in the Iron Quadrangle.

Key words: water, aquatic humic substances (AHS); metalic trace elements, Serra do Caraça MG

Introdução

A preocupação com o meio ambiente levou nos últimos 20 anos a um número incalculável de pesquisas sobre a qualidade das águas e a preservação de bacias hidrográficas. Uma grande parte desses estudos dirige-se às pesquisas das características físico-químicas das águas e aos teores dos elementos metálicos nas mesmas.

No ano de 2000 iniciamos em um projeto em cooperação bilateral (UFOP – UFZ) esse tipo de estudos em lagos, lagoas, rios e riachos do Quadrilátero Ferrífero - uma das áreas clássicas da mineração brasileira. O objetivo é de pesquisar as influências antropogêneas nessas águas, considerando por um lado a litologia especial dessa área, e, por outro lado as enormes atividades de mineração na região.

Sabe-se neste contexto, que a concentração de elementos metálicos em águas possui geralmente uma relação direta com a litologia local. Porém, ela é influenciada por outros fatores, como: condições físico-químicas do ambiente, e as variações climáticas sazonais. Também ganham cada vez mais em importância as substâncias húmicas aquáticas (SHA's). As pesquisas, especialmente dos últimos 15 anos, mostram o importante papel das mesmas e sua interface com elementos químicos nas águas. Elas interagem com várias espécies metálicas dentro da água e podem, por exemplo, influenciar a biodisponibilidade, controlar as propriedades físico-químicas das águas, influenciar na toxicidade de alguns metais, formando complexos, e reagir com substâncias utilizadas para o tratamento de água – como cloro – formando compostos orgânicos (Rocha & Rosa 2003).

Objetivos

Tendo em vista estes fatores, e a importância de tais estudos também para a região do Quadrilátero Ferrífero, iniciamos pesquisas deste tipo na bacia da Serra do Caraça. Foi escolhida essa área, porque a Serra do Caraça é um refúgio ecológico, e nela podem ser excluídas influências antropogêneas nas águas. Por outro lado, seus riachos apresentam uma coloração escura (cor de Coca Cola), e parecem ser portadores de substâncias orgânicas.

Além disso, a serra situa-se na vizinhança direta da bacia do vale do Rio Conceição, permitindo assim estudos comparativos entre as duas bacias que representam áreas litologicamente bem particulares. Em relação à influência antropogênea (poluição das suas águas) apresentam-se também bem diferentes (Parra et al. 2006).

Foram objetivos dos nossos trabalhos:

a) definir a composição das águas da Serra do Caraça em relação aos teores de elementos metálicos;
b) verificar se a cor negra das águas realmente é causada pelas SHA´s;

c) em caso positivo, verificar eventuais relações entre as SHA´s e elementos metálicos;
d) esclarecer, se as águas da Serra do Caraça poderiam ser consideradas um padrão natural para pesquisas futuras sobre as SHA´s.

Metodologia

Foram coletadas durante um período de dois anos 20 amostras de água. Os parâmetros físico-químicos foram determinados *in loco*. As concentrações dos elementos metálicos foram determinadas com auxílio de ICP - OES (DEGEO, UFOP) e, para algumas amostras selecionadas, com ICP - MS (UFZ em Magdeburg). A verificação das SHA´s acontece via *Fluorescence Quenching*. Uma vez detectadas as SHA´s, foi realizada ultra filtração para conseguir o seu fracionamento. Isso foi feito para 4 amostras de 20 litros. Foi utilizada uma adaptação do método proposto por Burba et al. (1995). Trabalhamos com placas de 100, 30, 10, e, 3kDa (kilodalton). Em cada uma das frações (Retentate e Permeate) foram analisados os elementos metálicos, tanto os maiores com os traços.

Resultados e Discussão

A serra é composta basicamente de rochas quartzíticas. Encontram–se nelas diques básicos, mas não são conhecidas mineralizações maiores de sulfetos, nem relacionados com tais diques (Dorr 1969). Assim, não se esperava grandes concentrações de elementos metálicos nas águas, o que se realmente confirmou como mostram as tabelas 1 e 2 para a amostra HRSCD I. Verificam-se para todos os metais em todas as frações determinadas, concentrações muito baixas. Em todos os casos elas ficam bem abaixo dos limites indicados pela CONAMA (2005) para Águas Doces de Classe 1.

Além dos dados dos elementos traços apresentados na tabela 2, observou–se que os teores de Sb ficaram para todas as amostras abaixo de 0,3µg/L, os de U para todas as amostras abaixo de 0,5µg/L, os de Sr para todas as amostras abaixo de 4µg/L, e, os de Cd para todas as amostras abaixo de 0,20µg/L. Ou seja, nestes casos os valores são menores que o limite de detecção.

Em relação às Substâncias Húmicas Aquáticas pôde ser confirmada a sua presença nas águas pesquisadas pelo método de *Fluorescence Quenching*. A classificação estrutural das SHA´s é muito complicada, comomostra a literatura mais recente. Mesmo assim, a cor da água, e o pH de 7,3 medida no ponto HRSDC I, são fortes indícios para a presença de ácidos húmicos. Ácidos húmicos são solúveis em ambientes alcalinos.

Estes ácidos húmicos formam-se preferencialmente nas cabeceiras dos riachos da Serra do Caraça. Assim o ponto da amostragem HRSDC I representa uma mini - lagoa, um tipo de um tanque logo no pé da montanha. Cerca de 2 km riacho para baixo, no ponto de amostragem HRSDC II já se observa certo efeito de diluição. Os teores de DOC diminuíram para quase a metade dos valores, e, também no caso dos elementos metálicos constataram-se tais diminuições.

Tabela 1: Concentração de elementos maiores (selecionados) nas diversas frações da amostra HRDSC 1
Ponto de amostragem: Cascatinha, todos os valores em [µg/L]; DOC em [mg/L]

HRSDC I	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	DOC [mg/L]
pre-filtr. 0,45 µm	44	380	173	< 250	225	11	305	4,5
P 100KDa	38	344	86	< 250	183	9 (< 10)	395	4,2
R 100KDa	48	503	113	< 250	230	9 (< 10)	404	5,2
P 30 KDa	37	376	101	< 250	186	9 (< 10)	414	4
R 30 KDa	37	370	96	< 250	188	9 (< 10)	416	4,4
P 10 KDa	33	400	96	< 250	183	9 (< 10)	462	4
R 10 KDa	34	396	123	< 250	183	9 (< 10)	425	4,1
P 3 KDa	27	485	100	< 250	200	9 (< 10)	665	4
R 3 KDa	29	415	155	< 250	187	9 (< 10)	512	3,8

P = Permeate, R = Retentate

Tabela 2: Concentração de elementos traços (selecionados) nas diversas frações da amostra HRDSC 1
Ponto de amostragem: cascatinha, valores dos elementos em [µg/L]; DOC em [mg/L]

HRSDC I	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sn	Ba	Au	Pb	Rb	Sr	DOC [mg/L]
pre - filtr. 0,45 µm	0,2	0,16	0,6	6,1	15,4	0,32	<5	7,8	2,6	2,82	0,34	<4	4,5
P 100KDa	0,3	0,13	1,2	4,9	24,6	0,23	<5	<2	<5	1,35	0,23	<4	4,2
R 100KDa	0,3	0,15	1,2	7,4	44,1	0,28	8,1	2,6	<5	1,76	0,36	<4	5,2
P 30 KDa	0,3	0,11	1,1	5	31	0,24	<5	2,4	<5	0,87	0,24	<4	4
R 30 KDa	0,3	0,12	1	5,4	29,6	0,24	<5	<2	<5	1,17	0,23	<4	4,4
P 10 KDa	0,3	0,12	1,1	4,7	42,2	0,24	<5	3,6	<5	0,43	0,21	<4	4
R 10 KDa	0,3	0,12	1,1	5	39,2	0,22	<5	3,4	<5	0,54	0,24	<4	4,1
P 3 KDa	0,3	0,11	1	7	46,4	0,22	<5	5,3	<5	0,22	0,18	<4	4
R 3 KDa	0,3	0,11	1,2	5,5	44,5	<0,2	<5	5,5	<5	0,28	0,19	<4	3,8

P = Permeate, R = Retentate

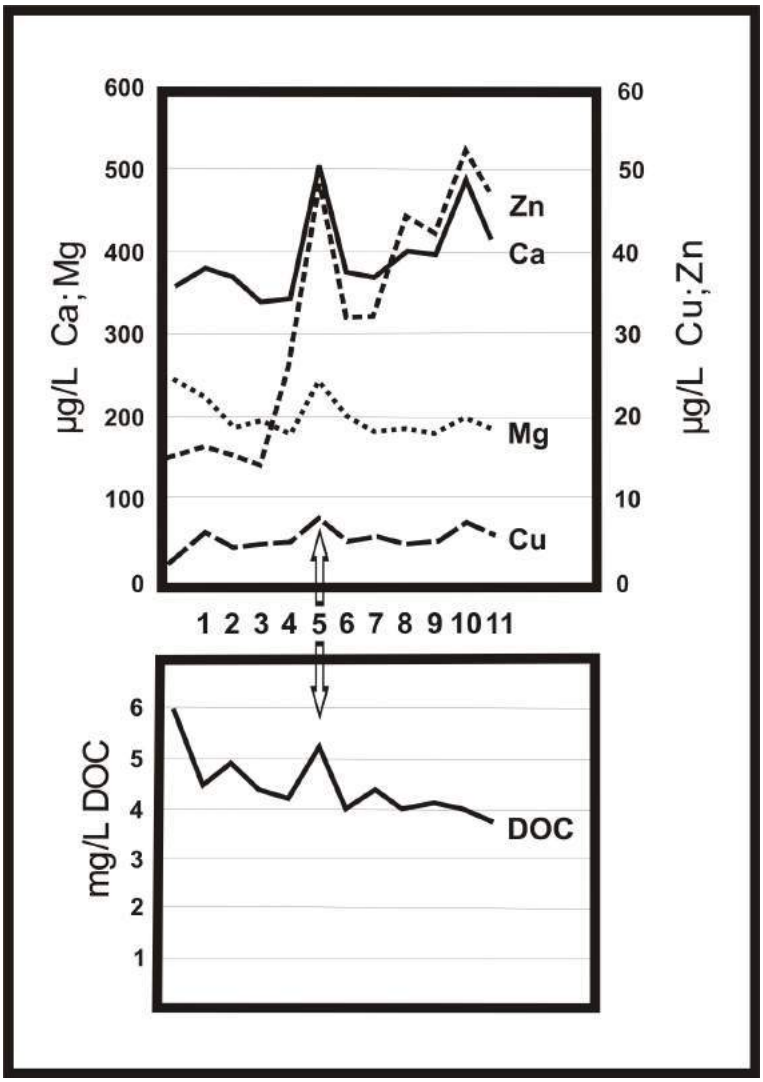


Figura 1 : Exemplos para correlações positivas detectadas entre elementos metálicos, (aqui Ca, Mg, Cu, Zn) em especial para eles e o DOC no RETENTATE 100 kDa (setas). (DOC em [mg/L], elementos em µ/L])
(y = concentração; x = fração da ultra-filtragem; x = 5 = Retentate 100 kDa)

Relacionando os teores dos elementos pesquisados, verificaram-se relações positivas entre vários elementos, como os litófilos Ca e Mg, os calcófilos Cu e Zn, e, os siderófilos Co e Ni, indicando em tais casos as mesmas fontes litológicas. No caso do DOC - *dissolved organic carbon* - foram constatados relações positivas entre vários elementos metálicos para a fração do Retentate 100 kDa, como mostra o exemplo da amostra HRSDC I (Figura 1).

É evidente, que são necessários mais estudos, para obter informações ainda mais detalhadas e aprofundadas, e, especialmente para a ultra-filtragem necessitaria-se de um número maior de amostras. Tais trabalhos já estão em andamento. Ainda assim, já se pode concluir que as águas da Serra do Caraça podem ser indicadas como padrões para estudos futuros sobre SHA´s na região do Quadrilátero Ferrífero.

Agradecimentos:

CAPES - DAAD (projeto PROBRAL 162/03), CNPq, UFOP, UFZ.

Referências bibliográficas:

Burba, P., Shkinev, V., Spivakov, B. (1995): On-line fractionation and Characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration.
Fresenius Journ. Analytical Chemistry, Vol. 351, 74 – 82.

CONAMA (2005) – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Ministério do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. 23 páginas.

Dorr J. V. .N. (1969): Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. U.S.G.S. Prof. Pap. 641 - A , Washington,110 p.

Parra R.R., Friese K., Roeser H.M.P., Pereira J.C., Nalini Jr., A.H.;. (2006): Environmental Geochemical - Studies in the Rio Conceição Basin, Iron Quadrangel, Minas Gerais, Brazil. VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Actas Vol. 2, 717 - 719 – Aveiro, Portugal.

Rocha J.C., Rosa A. H. (2003): Substâncias húmicas aquáticas – Interação com espécies metálicas Editora UNESP, São Paulo, Brasil, 120 páginas

Hg^{2+} e CH_3Hg^+ em peixes marinhos da área de ressurgência de Cabo Frio – RJ.

Carlos Alberto da Silva[1, 2] & Emmanoel Vieira Silva-Filho[1]

1. **Universidade Federal Fluminense; Instituto de Química; Departamento de Geoquímica; Outeiro São João Batista s/n, Centro, Niterói – Rio de Janeiro; 24.020-007 (geoemma@vm.uff.br)**
2. **EMBRAPA Tabuleiros Costeiros; Av. Beira Mar, 3250 - Jardins; Aracaju - Sergipe; 49.025-040 (cadal@cpatc.embrapa.br)**

Abstract

Methylmercury is a total Hg fraction that is more efficiently transferred to highest levels in the aquatic trophic chain. The organic form (MMHg) is absorbed more quickly than the inorganic (Hg^{2+}), and its biological half-life is longer. The MMHg elimination in aquatic organisms and fish is slow, and could take months or years. In fishes, MMHg is strongly linked through covalents binding to sulfidrils groups of proteins and almost 100% of bioaccumulated mercury in predators fishes are in the organic form. Studies show that it is important to know the forms that the mercury appears in the environment together with the determination of its total concentrations. Therefore, the objective of this work was to determine the speciation of the mercury in fishes from different trophic levels. The speciation of Hg in the fish showed that the largest methylmercury percentages in relation to the total mercury among the studied species were observed in the muscle tissue of the tuna fish and the smallest percentage in the sardine. These results showed that the smallest methylmercury levels are observed in the planktivorous fish in the base of the trophic chain and they increase in the fishes of higher trophic levels.

Key words: mercury speciation, marine fish, upwelling, Brazil

Introdução

O metilmercúrio é a fração do Hg total que é mais eficientemente transferida até os níveis mais altos na cadeia trófica aquática (Watras & Bloom, 1992; Westcott & Kalff, 1996). A forma orgânica (MMHg) é absorvida mais rapidamente que a inorgânica (Hg^{2+}) e sua meia-vida biológica é mais longa. A eliminação de MMHg em organismos aquáticos e peixes é lenta, podendo levar meses ou anos. Em relação ao Hg^{2+}, a perda é mais rápida e assim a maior parte do Hg ingerido é retida como metilmercúrio (WHO, 1989). Um aumento na concentração de Hg é observado a partir de peixes planctófagos em direção aos grandes peixes carnívoros (Al-Majed & Preston, 2000; Castilhos & Bidone, 2001; Lacerda et al, 1994; Maurice-Bourgoin et al, 2001, Storelli et al, 2005). Isto indica que o metilmercúrio pode progressivamente concentrar-se nos elos sucessivos da cadeia alimentar alcançando altos valores devido a biomagnificação (Mason et al, 1996; Vaithiyanathan et al, 1996). Nos peixes, o MMHg está ligado fortemente por meio de ligações covalentes aos grupos sulfidrilas das proteínas e aproximadamente 100% do mercúrio bioacumulado nos peixes predadores está na forma orgânica (Bloom, 1992; USEPA, 1997). O consumo de pescado com altos níveis de MMHg é considerada a maior rota de exposição ao contaminante e tem causado muita preocupação devido aos graves problemas de toxidade deste metal em seres humanos. A toxicidade específica do MMHg e a biomagnificação denotam uma vez mais a necessidade de caracterizar a especiação química do mercúrio nos organismos alvos. O objetivo deste trabalho foi realizar a especiação do mercúrio em peixes de níveis tróficos diferentes da região de Cabo Frio, RJ.

Materiais e Métodos

As espécies de peixes alvos deste estudo: a sardinha, o bonito, o xerelete e a pescada são importantes recursos pesqueiros explorados no litoral do Rio de Janeiro e contribuíram com cerca da metade (49,6%) de toda a produção pesqueira em 1997, ano que representa o maior volume desembarcado no litoral fluminense entre 1990-1999 (Bizerril & Costa, 2001). Além disso, esses peixes têm boa aceitação no mercado local e regional. As informações a respeito da classificação, habitat, hábito alimentar e a área de pesca estão relacionadas na tabela 1.

TABELA 1 - Classificação, habitat, hábito alimentar e área de pesca das espécies de peixes estudadas**.**

Nome Vulgar	*Família*	*Nome científico*	*Habitat*	*Hábito alimentar*	*Área de pesca*
Bonito	Scombridae	*Katsuwonus pelamis*	Pelágico	Piscívoro	Oceânico
Pescada	Sciaenidae	*Cynoscion striatus*	Demersal	Carnívoro	Estuarino Costeiro
Sardinha	Clupeidade	*Sardinella brasiliensis*	Pelágico	Planctófago	Estuarino Costeiro
Xerelete	Carangidae	*Caranx latus*	Pelágico	Carnívoro	Estuarino Costeiro

Os peixes foram comprados frescos em peixaria no Porto de Arraial do Cabo para assegurar a procedência local do pescado, acondicionados em plásticos "ziploc" devidamente identificados, transportados sob refrigeração até o laboratório de Geoquímica da Matéria Orgânica da UFF onde foram retiradas as porções da musculatura na região lateral dorso-anterior dos peixes para análise de mercúrio. Em seguida, foram estocados em potes de polietileno previamente limpos e descontaminados com soluções ácidas de HNO_3 10% v/v, e armazenados em temperaturas abaixo de -15°C em freezer até o momento da liofilização.

As amostras foram liofilizadas por cerca de 24 a 48 h e posteriormente estocadas em freezer. Em seguida, foram trituradas em um mixer para obter amostras homogêneas. Entre cada trituração, o mixer foi lavado com solução de ácido nítrico a 10% e em seguida com água ultrapura Milli-Q (18 μΩ) para evitar contaminações. Na extração das espécies mercuriais foi empregada a tecnologia de micro-ondas para a digestão das amostras de tecido muscular utilizando um microdigestor Prolabo A 301. Em cada extração foram utilizadas cerca de 0,5g de amostra, colocadas em um frasco de reação juntamente com 5mL de solução de hidróxido de tetrametilamônio 25% v/v (TMAH). TMAH é um eficiente extrator alcalino para a solubilização de tecidos biológicos, degradação de proteínas e açúcares e preservação das ligações químicas Hg-C durante o processo de extração. Esta metodologia de extração alcalina assistida por irradiação de microondas foi empregada e validada em trabalhos anteriores (Landaluze, 2005; Monperrus et al, 2005).

Após a etapa de extração, 2,0 mL do extrato foi adicionado dentro de um frasco de vidro de 22 mL e, em seguida, 5 mL de tampão acetato 0,1 M para levar o pH a 4,0 que é o valor ideal para a derivatização das espécies de mercúrio. Juntamente ao extrato tamponado, 1,0 mL de iso-octano e 1,0 mL da solução de propilação $NaBPr_4$ (Galab) a 1% foram adicionados para as reações de separação dos organomercuriais. Imediatamente, o tubo foi fechado, agitado durante 5 minutos e centrifugado a 2000 rpm. As espécies mercuriais concentradas no iso-octano foram separadas usando pipetas e estocadas em tubos GC dentro de um congelador até o momento de análise.

As análises das amostras de peixes foram realizadas no Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnement da Université de Pau et des Pays de l'Adour, França, utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à de espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (GC-MIP-AES).

Na separação das espécies de Hg foi empregado um cromatógrafo GC Hewlett-Packard 6890. A cromotografia gasosa é uma técnica amplamente utilizada em amostras ambientais (Uria & Sanz-Medel, 1998). O volume injetado foi de 2μL e a duração de cada analise foi de aproximadamente 10 minutos. O sistema de detecção MIP-AES é um equipamento Hewlett-Packard G2350A. Este tipo de detector a plasma tem sido freqüentemente usado na especiação do mercúrio (Uria & Sanz-Medel, 1998). O acoplamento entre o GC e MIP-AES é realizado por uma linha de transferência tubular revestida de silício sendo aquecida a uma temperatura superior àquela do forno do GC.

A adição de padrões externos foi utilizada para a correção de possíveis perdas de Hg durante as etapas de extração e derivatização das amostras biológicas e também para detecção de efeitos de matriz nestas etapas. O mercúrio total (HgT) não foi medido. Entretanto, em razão do método analítico empregado, o valor do HgT pode ser considerado como sendo a soma das concentrações do Hg^{2+} e MMHg.

Resultados e Discussões

Os resultados da especiação do mercúrio nos peixes estão representados na tabela 1.

Tabela 1. Especiação do mercúrio em peixes marinhos da região de Cabo Frio. Todos os valores das concentrações estão expressos em ng g^{-1} (peso seco).

Espécie	Metilmercúrio CH_3Hg^+	Mercúrio Inorgânico Hg^{2+}	Mercúrio Total
Sardinha	18,0 a 126,9[1]	30,3 a 152,7	53,0 a 229,7
n=25	(49,9 ± 21,9)[2]	(77,9 ± 31,4)	(127,8 ± 45,0)
Xerelete	67,0 a 309,6	4,7 a 23,6	90,6 a 314,3
n=3	(198,1 ± 122,7)	(11,6 ± 10,4)	(210,5 ± 112,7)
Pescada	117,1 a 1126,0	3,1 a 89,2	142,6 a 1215,2
n=6	(435,4 ± 361,7)	(30,9 ± 32,7)	(466,4 ± 389,2)
Bonito	154,2 a 227,9	3,0 a 21,2	158,2 a 238,7
n=4	(199,1 ± 32,6)	(10,4 ± 8,6)	(209,5 ± 36,2)

n= número de exemplares, [1]variação da concentração, [2]Valores entre parênteses (média ± dp)

A maior porcentagem de metilmercúrio em relação ao mercúrio total entre as espécies de peixes estudados foi observada no tecido muscular do bonito com uma média de 95,2 ± 3,5%. A pescada e o xerelete também apresentaram valores médios elevados de 92,8 ± 6,3% e 89,2 ± 13,8%, respectivamente. A sardinha apresentou o menor percentual médio de 39,5 ± 10,9 %. A figura 1 apresenta a comparação do percentual de metilmercúrio entre as diferentes espécies de peixes.

Porcentagens elevadas de MMHg em peixes piscívoros também foram reportadas por Al-Majed & Preston, 2000; Cabãnero et al, 2004; Kehrig et al, 2002; Storelli et al, 2005. As dietas que incluem peixes possibilitam uma

grande dose de ingestão de metilmercúrio uma vez que a maior parte do mercúrio estocado nesses peixes esta na forma orgânica (Bloom, 1992, Grieb et al, 1990).

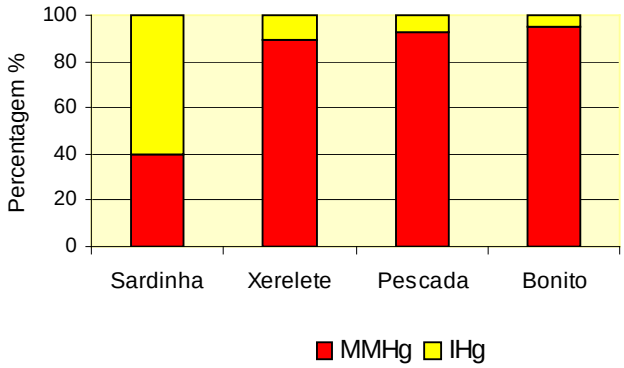


FIGURA 1 - Comparação do percentual de metilmercúrio entre as diferentes espécies de peixes**.**

A pescada, espécie demersal, apresentou concentração média de MMHg maior que as outras duas espécies predadoras. Storelli et al, 2005 relataram que espécies carnívoras que utilizam o fundo para obtenção de alimento apresentam uma grande tendência de incorporarem mais mercúrio que aquelas que se alimentam próximo à superfície. Segundo os autores acima, os processos de mobilidade do Hg são mais intensos na interface água-sedimento e possibilitam um aumento na biodisponibilidade deste metal através da metilação por bactérias com reflexos diretos na biota bentônica e nos peixes que aí se alimentam. Estes resultados exprimem a importância da posição trófica, da qualidade e composição do alimento natural preferencial ingerido e da longevidade no processo de bioacumulação de MMHg das diferentes espécies analisadas.

Correlações positivas significativas entre o comprimento total (CT) e mercúrio total (HgT) e também entre o CT e o mercúrio orgânico foram assinaladas neste estudo para o bonito, pescada e xerelete. Estas correlações eram esperadas para estas espécies devido ao hábito alimentar predador e nível trófico elevado, ambos fatores intrínsecos que levam os indivíduos de maior tamanho a apresentarem maiores concentrações que os menores de sua espécie. O bonito apresentou o maior coeficiente de correlação (r^2 = 0,9916) entre CT e HgT. Em geral, predadores como os tunídeos (exemplo, o bonito) ingerem uma grande porcentagem de peixes em sua dieta e apresentam uma tendência a bioacumular o mercúrio.

Por outro lado, a espécie pelágica, como a sardinha, não apresentou correlações entre CT e HgT. Esta particularidade na sardinha pode ser atribuída à posição que ocupa na base da cadeia alimentar alimentando-se de plânctons com baixas concentrações de mercúrio e uma provável existência de processos de detoxicação ao longo de seu crescimento. Correlações negativas entre HgT e CT foram observadas em peixes pelágicos como no *Scoberomorus guttas* (Al-Majed & Preston, 2000) e *Pleuronectes platessa* (Dixon & Jones, 1994) atribuindo-se a este último a ocorrência de mecanismos de detoxicação do mercúrio.

Conclusões

A especiação do mercúrio em peixes de diferentes níveis tróficos confirma que menores teores de metilmercúrio geralmente são observados em peixes planctófagos do que nos carnívoros. Estes resultados exprimem a importância da especiação do mercúrio nos organismos alvos, a posição dentro da cadeia alimentar, a qualidade e composição do alimento natural preferencial ingerido no processo de bioacumulação de MMHg das diferentes espécies de peixes analisadas.

As técnicas e os métodos analíticos empregados na especiação do mercúrio e sua quantificação e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (GC-MIP-AES) mostraram-se eficientes quanto aos baixos limites de detecção. A excelente precisão das medidas das concentrações permitiu uma análise precisa e real da especiação do mercúrio em tecido muscular de peixe

Agradecimentos

Ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) pelo apoio logístico nos trabalhos de campo. Ao Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-Inorganique et Environnement da Université de Pau et des Pays de l'Adour, França pela realização das análises de especiação de mercúrio. À CAPES pelas bolsas de doutorado e a de PDEE concedidas

Referências

Al-majed, N.B. & Preston, M. 2000. An assessment of the total and methylmercury content of zooplankton and fish tissue collected from Kuwait territorial waters. *Marine Pollution Bulletin*,**40**:298-307.

Bizerril, C.R.S.F. & Costa, P.A.S. 2001. Distribuição da ictiofauna nos ambientes marinhos da costa fluminense. In: C.R.S.F. Bizerril, & P.A.S Costa (eds). *Peixes marinhos do estado do Rio de Janeiro*. Fundação de Estudos do Mar, pp.:55-109.

Bloom, N.S. 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Canadian Journal of Fisheries Aquatics Sciences*, **49**:1010-1017.

Cabañero, A.I.; Madrid, Y.; Amara, C.C. 2004. Selenium and mercury accessibility in fish samples: an in vitro digestion method. *Analytica Chimica Acta*, **526:**51–61.

Castilhos Z.C. & Bidone E.D. 2001. Bioaccumulaqtion of mercury by tucunaré (Cichla ocellaris) from Tapajós river region, Brazilian Amazon: A field dose-response approach. *Environmental Contamination and Toxicology*, **66**:631-637.

Dixon, R. & Jones, B. Mercury Concentrations in stomach contents and muscle of five fish species from the north east coast of England. *Marine Pollution Bulletin*, **28**:741-745.

Greib, T.M. et al. 1990. Factors affecting mercury accumulation in fish in the upper Michigan peninsula. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9:**919-930.

Kehrig, H.A., Costa, M., Moreira, I., Malm, O. 2002. Total and methylmercury in a Brasilian estuary, Rio de Janeiro. *Marine Pollution Bulletin*, **44**:1018-1023.

Lacerda, L.D. et al. 1994. Mercury concentrations in fish from the Itacaiunas-Parauapebas river system, Carajas region, Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **66**:373-379.

Landaluze, J.S. et al. 2005. Methylmercury determination in sediments and fish tissues from the Nerbioi-Ibaizabal estuary (Basque Country, Spain). *Analytica Chimica Acta*, **508**:107–117.

Mason, R.P.; Reinfelder, J.R., Morel, F.M.M. 1996. Bioconcentracion of mercury and methylmercury. *Water Air Soil Pollution*, **80**:915-921.

Maurice-Bourgoin, L. Quiroga, I., Chincheros, J., Courau, P. 2000. Mercury distribuition in waters and fishes of the upper Madeira exposure in riparian Amazonian populations. *The Science of The Total Environment*, **260**:73-86.

Monperrus, M. et al. 2005. Determination of metal and organometal trophic bioaccumulation in the benthic macrofauna of the Adour estuary coastal zone (SW France, Bay of Biscay). *Journal of Environmental Monitoring*, **7**:693-700.

Storelli, M.M., Storelli, A., Giacominelli-Stuffler, R., Marcotrigiano,G.O. 2005. Mercury speciation in the muscle of two commercially important fish, hake (Merluccius merluccius) and striped mullet (Mullus barbatus) from the Mediterranean sea: estimated weekly intake. *Food Chemistry*, **89**:295–300.

Uría, J.E.S. & Sanz-Medel, A. 1998. Inorganig and methylmercury speciation in environmental simples – Review. *Talanta*, **47**:509-524.

USEPA. 1997. Fate and transport of mercury in the environment. Mercury study report to Congress. United States *Environmental Protection Agency*. EPA-452/R-97-005.

Vaithiyanathan P. et al. 1996. Relationships of eutrophication to the distribution of mercury and to the potential for methylmercury production in the peat soils of the Everglades. *Environment Science Technology*, **30**:2591-2597.

Watras, C.J, & Bloom, N.S. 1992. Mercury and methylmercury in individual zooplankton for bioaccumulation. *Limnology and Oceanography*, **37**:1313-1318.

Westcott, K. & Kalff, J. 1996. Environmental factors affecting methylmercury accumulation in zooplankton. *Canadian Journal of Fisheries Aquatic Science*, **53**:2221-2228.

WHO IPCS. 1989. Environmental Health Criteria 86: Mercury environmental aspects. *World Health Organization*, Geneva.

O USO DA CAFEÍNA COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

Gonçalves, E. S. [1,*]; Rodrigues, S. V.[2]; Silva-Filho E. V.[1]; Rocha, A. A.[2]; I. De Paula, I.M.B.[1].

[1] Departamento de Geoquímica Ambiental, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense
[2] Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense

ABSTRACT

The suitability of caffeine as indicator for surface water pollution by domestic wastewaters was assessed in this study. Caffeine concentrations in samples collected in the Paquequer River, located in Teresópolis City, were compared to other traditional water quality parameters (phosphate, nitrate and ammonium), in other to characterize it as an efficient indicator of anthropic pollution of urban aquatic environment. In this study, caffeine was detected using Solid Phase Extraction (SPE) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and their concentrations were found in a range to 0.06 to 22.46$\mu g.L^{-1}$. Phosphate, nitrate and ammonium concentrations were found, respectively, in a range to 5.4 to 926.3$\mu g.L^{-1}$, 0.04 to 2.73$mg.L^{-1}$ and 0.11 to 3.89$mg.L^{-1}$. The results show a relation between caffeine, phosphate, nitrate and ammonium concentrations and the increase of wastewater load, suggesting that the caffeine can be used as indicator for domestic wastewaters in surface waters.

Keywords: Caffeine, anthropic contamination, surface waters, High Performance Liquid Chromatography, Parque Nacional da Serra dos Órgãos.
Palavras-chave: Cafeína, contaminação antrópica, águas superficiais, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Parque Nacional da Serra dos Órgãos.

INTRODUÇÃO

São crescentes os problemas de poluição dos recursos hídricos relacionados ao crescimento demográfico e ao despejo inadequado de esgoto doméstico em rios, lagos e mares (Ferreira, 2005). Cada vez mais têm sido incentivadas, tanto atividades de proteção desses recursos, em relação aos agentes responsáveis pela poluição e exploração abusiva, quanto investigações direcionadas a avaliar o impacto das mudanças globais induzidas pelo homem na disponibilidade futura de água utilizável.

Tradicionalmente, o monitoramento de vazamentos derivados do esgoto pode ser realizado através de análises microbiológicas ou químicas. No primeiro caso, investigam-se bactérias patogênicas (por exemplo, *Escherichia coli*), mas o tempo gasto e a identificação da origem (animal, humana ou ocorrência natural) são pontos desfavoráveis na técnica (Burge *et al.*, 2003). Já para a determinação química, é usual o estudo da série amoniacal (amônia, nitrato e nitrito), que também apresenta dificuldades no que diz respeito à conservação da amostra e identificação da fonte (esgoto doméstico, agricultura, jardinagem ou lixões), além da preocupação com execução de metodologia analítica adequada e custo (Sankararamakrishnan & Guo, 2005).

Inúmeros contaminantes são despejados em rios, lagos e nos lençóis freáticos. Tais contaminantes estão relacionados aos diversos produtos de consumo humano como alimentos, medicamentos e bebidas. Diversas moléculas encontradas em medicamentos, por exemplo, não são eliminadas pelos processos usuais de tratamento de água e esgoto, persistindo assim, no ambiente (Ternes, 1998).

Recentemente, em virtude do desenvolvimento de novas técnicas analíticas, foi determinada a presença, em águas naturais, de um novo grupo de substâncias orgânicas, denominado Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal - PFHP (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*- PPCP), congregando milhares de compostos, onde estão inclusos drogas terapêuticas, fragrâncias, cosméticos, filtros solares, agentes de diagnósticos, biofarmacêuticos e entre outros (Kolpin *et al.*, 2002). Em termos gerais, PFHP se refere a qualquer molécula encontrada em produtos de uso pessoal, seja medicamento ou cosmético, uso humano ou veterinário (Moldovan, 2006). Um potencial indicador para contaminação por esgoto doméstico é a cafeína (Seiler *et al.*, 1999; Buerge *et al.*, 2003).

A cafeína é uma xantina (1,3,7-trimetilxantina), encontrada naturalmente em mais de 60 espécies de plantas, e pode também ser produzida sinteticamente. É consumida em larga escala através diversos tipos de alimentos, bebidas e medicamentos (Peeler, 2004). Apresenta uma taxa de excreção metabólica no organismo humano em torno de 10%, o que torna a cafeína detectável em ambientes aquáticos contaminados por esgoto doméstico, fazendo desta substância um indicador de fonte de contaminação antropogênica de contaminação (Chen *et al.*, 2002).

* E-mail: elinesg@gmail.com

Desta forma, a utilidade da cafeína como indicador da presença de PFHP ou de outras substâncias orgânicas está relacionada ao seu uso como traçador, marcador ou indicador de contaminação ambiental das águas naturais, derivada das fezes humanas ou excremento animal (Seiler *et al.*, 1999).

Pesquisas desenvolvidas sobre a aplicação da cafeína, assim como de outros fármacos, na avaliação da contaminação de ambientes são recentes e potencialmente eficazes por sua especificidade (Peeler, 2004). A necessidade de técnicas analíticas de alta sensibilidade, com melhores limites de detecção, faz com que tais métodos tornem os diagnósticos mais seguros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo e pontos de amostragem:

O Rio Paquequer nasce no Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), localizado na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, no município de Teresópolis (Fig. 1). Sua bacia cobre uma área aproximada de 290 km^2, cortando a maior parte da área urbana do município de Teresópolis. Neste contexto, a bacia do Paquequer é interessante para avaliação dessa metodologia uma vez que o rio nasce numa área ambiental protegida (PARNASO) e atravessa uma área urbana densamente povoada (Município de Teresópolis), com os mais variados usos do solo (SMA, 2003).

No que se refere ao esgotamento sanitário, o município de Teresópolis não dispõe de rede coletora de esgotos, sendo que na maioria dos domicílios são utilizados sistemas de coleta e tratamento do tipo fossa / filtro / sumidouro. Alguns domicílios não contam com sistema de tratamento de esgotos sanitários, sendo estes encaminhados diretamente para o sistema de drenagem de águas pluviais e/ou lançado, *in natura* nas coleções hídricas do município (Guimarães, 2000).

Foram coletadas amostras de água em sete pontos ao longo do rio Paquequer (Fig. 2), considerando os diversos usos do solo: área da reserva ambiental (PARNASO); área urbana; e a jusante da Bacia.

Determinação de Fosfato, Nitrito e Amônio

Foram determinados os teores de nitrato, amônio e fosfato por colorimetria, segundo metodologia proposta por Grasshoff *et al.* (1983), já que esses parâmetros são comumente aplicados para determinar contaminação de esgoto doméstico em águas superficiais.

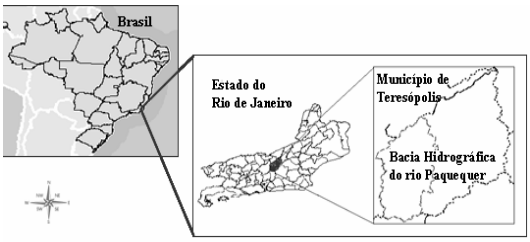


Figura 1: Localização do Município de Teresópolis e da Bacia Hidrográfica do Rio Paquequer.

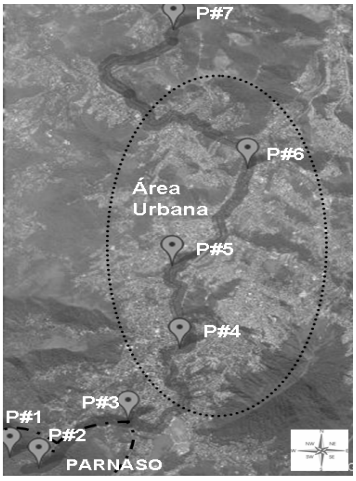


Figura 2: Localização dos Pontos de Amostragem ao longo do Rio Paquequer (Área do PARNASO e Área Urbana).

Determinação da Cafeína

Como metodologia de extração da cafeína, neste trabalho utilizou-se a técnica analítica de extração por fase sólida adaptada dos métodos descritos em Buerge *et al*. (2003), Peeler (2004) e Ghiselli (2006). Amostras de volume de 1L foram previamente filtradas com filtros GF/C da Waters antes de serem passadas através dos cartuchos de extração, com auxílio de um sistema a vácuo. O cartucho utilizado foi o Strata-X® Phenomenex, de volume de 3mL e recheado com 500mg de sorbente polimérico de fase reversa, condicionado com 6mL de metanol e 6mL de água deionizada.

Após a passagem das amostras, os cartuchos foram secos sob fluxo de nitrogênio por 1 hora, antes da eluição da cafeína, que foi feita utilizando como solvente de metanol (8mL). Esse volume foi levado à secura sob fluxo de nitrogênio e banho aquecido e avolumado novamente com 500µL de uma solução de metanol 30%.

O extrato final de 500µL foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando uma coluna Agilent XDBC8 Zorbax

Eclipse® (4,6 x 150mm), nas seguintes condições: fase móvel de metanol 30%, vazão de 1,0mL/min, volume injetado de 5,0µL e tempo de retenção da cafeína de 3,8 minutos. A curva analítica foi feita utilizando soluções-padrão de cafeína certificada (CHEMSERVICE) de concentrações 1, 2,5, 5, 10, 20 e 50mg.L^{-1}, preparadas usando a fase móvel como solvente.

Para testar a recuperação deste método foram preparadas soluções de 1L de água deionizada fortificadas com cafeína certificada nas concentrações 1, 2,5, 5, 10, 20 e 50mg.L^{-1}. Essas soluções passaram pelo o mesmo método de extração e determinação que as amostras coletadas no rio Paquequer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Recuperação do Método

A avaliação da recuperação do método foi realizada a partir do processamento de 6 soluções fortificadas com cafeína certificada, em diferentes concentrações. Os resultados são apresentados na tabela 1, com o cálculo do fator de recuperação para cada concentração (realizada em duplicata). A faixa de recuperação foi de 72,15% a 86,27%, sendo a recuperação média do método de 80,7%.

Tabela 1: Resultados para o teste de recuperação da metodologia de determinação de cafeína em amostras de água (ensaios em duplicatas).

Concentrações nas Amostras (µg.L^{-1})	Concentração Recuperada (µg.L^{-1})	Recuperação (%)
1	0,73	72,59
2,5	1,94	77,60
5	4,30	85,94
10	7,72	77,15
20	16,96	84,79
50	43,14	86,27
Recuperação Média do Método		**80,72**

2. Resultados Encontrados

As concentrações encontradas para cafeína, fosfato, nitrato e amônio são apresentadas na tabela 2. A discussão é apresentada, a seguir, em função dos pontos localizados na reserva ambiental e na região urbana, além de avaliação dos nutrientes.

2.1. Pontos na área do PARNASO

Foram coletadas três amostras dentro do PARNASO: P#1 (no Rio Beija-Flor, afluente do rio Paquequer), P#2 (ponto mais a montante do Rio Paquequer) e P#3 (ponto a jusante da entrada do PARNASO). As concentrações de cafeína encontradas nesses pontos (tab. 2) foram maiores do que o esperado para uma área de preservação, considerando que a interferência humana neste local é mínima.

De forma semelhante, Peeler (2004) encontrou cafeína em sua área de *background* na concentração de 14ng.l^{-1}. A explicação dada para esse resultado é a existência de uma fonte natural, isto é, a predominância na região de plantas que contêm cafeína. Contudo, é desconhecido como a cafeína das plantas pode afetar o ambiente aquático próximo.

Uma segunda explicação para a presença da cafeína nas amostras coletadas dentro do PARNASO é a possibilidade da contaminação antrópica (subterrânea), já que o Parque faz divisa com uma região urbanizada, que tem a maior parte do seu esgoto infiltrado por fossas sépticas.

2.2. Pontos ao longo do centro urbano

Nos pontos P#4, P#5 e P#6 foram coletas amostras no percurso do Rio Paquequer ao longo da cidade. Ao analisar os resultados mostrados na tabela 2, observa-se um incremento nas concentrações de cafeína de mais de 300%. Considerando que todo esgoto no município de Teresópolis ou é infiltrado via fossas sépticas ou despejado no Rio Paquequer, este incremento da cafeína no rio ao entrar na área urbana, que está associado ao aumento nas concentrações de fosfato, nitrato e amônio, indicam sua origem predominantemente antropogênica.

Tabela 2: Concentrações dos parâmetros avaliados nos pontos de amostragem ao longo do Rio Paquequer.

Pontos de amostragem	Cafeína (µg.L^{-1})	Fosfato (µg.L^{-1})	Nitrato (mg.L^{-1})	Amônio (mg.L^{-1})
P#1	0,06	5,4	0,04	0,12
P# 2	0,29	9,4	0,20	0,16
P# 3	0,13	9,4	0,53	0,11
P# 4	3,85	140,1	2,17	0,88
P# 5	5,53	309,9	2,73	0,12
P# 6	22,46	916,3	1,96	3,89
P# 7	6,20	357,1	1,77	2,42

O ponto P#7 está localizado na saída da bacia, na região conhecida como Cascata do Imbuí, que seria um ponto turístico em potencial, se não fosse a presença de descarga de esgoto no rio, recebida ao longo da cidade. As concentrações de cafeína, fosfato, nitrato e amônio, no ponto P#7 são menores que as concentrações apresentadas no ponto P#6 (tab. 2). Uma explicação para este resultado é a diluição desses componentes durante o trajeto entre o

ponto P#6 e P#7, já que neste trecho o Rio Paquequer corta uma região com menor densidade urbana e recebe afluentes de corpos hídricos.

2.3. Nutrientes

As concentrações de fosfato, nitrato e amônio estão, em geral, associadas à contaminação por esgoto doméstico. Foram encontradas as seguintes faixas de concentrações: fosfato 5,4 a 916,3µg.L^{-1}; nitrato 0,04 a 2,73 mg.L^{-1} e amônio 0,11 a 3,89 mg.L^{-1}. Esses valores apresentam uma correlação positiva com a cafeína, isto é, conforme aumenta a concentração da cafeína, a concentração destes três compostos considerados nutrientes também aumenta.

Contudo, o ponto P#5 apresentou um valor mais baixo do que o esperado para amônio. Uma sugestão para o ocorrido é a conversão do íon amônio em nitrato, uma vez que a concentração deste último foi elevada. Serão feitas novas coletas e será investigada a procedência desse resultado.

CONCLUSÃO

De maneira geral, os resultados mostraram uma relação entre aumento da carga de esgoto e concentração de cafeína e nutrientes, ao longo do Rio Paquequer.

A aplicação conjunta da metodologia de extração por fase sólida com a técnica analítica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) se mostrou adequada para a determinação de cafeína em amostras de água. Após a pré-concentração da amostra na ordem de 2000 vezes, foi possível obter a cafeína em níveis traço, cuja concentração estava suficientemente alta para sua detecção e quantificação por CLAE.

Os resultados iniciais indicam que a cafeína pode ser utilizada como indicador de esgoto doméstico, uma vez que foi observada uma correlação entre este analito e os constituintes (fosfato, nitrato e amônio) normalmente usados para monitoramento deste rejeito. Estes resultados preliminares corroboram os resultados encontrados na literatura (Kolpin *et al.*, 2002; Buerge *et al.*, 2003; Peeler, 2004), que confirmam a uso da cafeína como indicador de contaminação por fonte antropogênica.

Os teores de cafeína encontrados nas amostras coletadas dentro da reserva ambiental do PARNASO foram acima do esperado, o que sugere uma contribuição de uma fonte natural (e.g. plantas contendo cafeína) não esperada para esta substância. Para melhor compreensão deste fenômeno, novas amostragens devem ser realizadas e um estudo dos potenciais contribuintes de cafeína no sistema deve ser levantado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H. R., 2003. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environment Science Technology*, v. **37**, p. 691-700.

Chen, Z.; Pavelic, P.; Dillon, P.; Naidu, R., 2002. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Research*, v.**36**, p.4830-4838.

Ferreira, A. P., 2005. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. *Caderno de Saúde Pública*, v.21, n.6, p.1884-1892.

Ghiselli, G., 2006. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação de interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). Campinas, SP, 181p. Tese (doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

Grasshoff, K., 1983. Methods of seawater analysis. 2ªed. rev. aum.; Weinheim, 419p.

Guimarães, L. T., 2000. Utilização do Sistema de Informação Geográfica (SIG) para identificação de áreas potenciais para identificação de áreas potenciais para disposição de resíduos na bacia do Paquequer, município de Teresópolis – RJ. Rio de Janeiro, 188p. Dissertação (mestrado). Programas de pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environment Science Technology*, v.**36**, p.1202-1211.

Moldovan, Z.,2006. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, v.64, n.11, 1808-1817p.

Peeler, K. A., 2004. Caffeine as an anthropogenic source indicator in freshwater and marine systems. Florida, 132p. Tese (Mestrado): Oceanography, The Florida State University.

Sankararamakrishnan, N. & Guo, Q., 2005. Chemical tracers as indicator of human fecal coliforms at storm water outfalls. *Environment International*, v.**31**, p.1133-1140, 2005.

Seiler, L.R.; Zaugg, S. D.; Thomas, J. M.; Howcroft, D. L., 1999. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. *Ground Water*, v.**37**, n.3, p.405-410.

SMA – Secretaria Municipal de Defesa Civil e Meio Ambiente do Município de Teresópolis, 2003. Plano Diretor de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos do Município de Teresópolis.

Ternes, T. A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v.**32**, p.3245-3260.

STABLE ISOTOPE STUDY ON METAMORPHOSED HIGH-SULFIDATION ALTERATION ZONES (MARGARITE-CORUNDUM SCHISTS) FROM THE SERRA DO ITABERABA GROUP

Annabel Pérez Aguilar, Instituto Geológico/SMA, São Paulo, SP, (annabelp@igsma.sp.gov.br);
Caetano Juliani, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, (cjuliani@usp.br)
Lena V.S. Monteiro, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, (lena@ige.unicamp.br)
Anthony E. Fallick, Scottish Universities Environmental Research Centre, Scotland, UK, (T.Fallic@suerc.gla.ac.uk)

Abstract

Paleo-hydrothermal systems developed in the Mesoproterozoic metamorphosed volcanosedimentary Serra do Itaberaba Group, within the central segment of the Ribeira fold belt, during the installation of a back- arc associated to the emplacement o relative small and shallow intermediate intrusions. These systems were responsible for the formation of chloritic and argillic alteration zones similar to those associated to Kuroko-type base metal deposits. In addition, advanced argillic alteration zones (high-sulfidation) were recognized in the Serra do Itaberaba Group. These alteration zones developed due to the interaction of basic and intermediate rocks with acid and sulfate-rich fluids. Afterwards, some of these rocks were reworked in closed saline sea basins. The final products were Al-enriched clays due to intensely cation lixiviation. The metamorphic products of these Al-enriched clays are rocks mainly composed of corundum + margarite + rutile ± muscovite (marundites). Preliminary $\delta^{18}O$ whole-rock data obtained for marundites vary from 6.9 to 10.1‰, associated to relative high enrichments of rocks in W, Co and Th. These isotopic signatures suggest the participation of magmatic fluids derived from intermediate to acid intrusions in the genesis of argillic and advanced argillic alteration zones.

Keywords: Serra do Itaberaba Group; oceanic environment high-sulfidation; margarite-corundum schists

1 Introduction

The Serra do Itaberaba Group corresponds to a Mesoproterozoic metamorphosed volcano-sedimentary sequence, which is partially covered by siliciclastic Neoproterozoic São Roque Group (Juliani & Beljavskis, 1995; Juliani *et al.*, 2000a; 2000b; Hackspacher *et al.*, 1999). These groups are localized northeast São Paulo city, within the central segment of the Ribeira fold belt (Almeida *et al.*, 1973), which were intruded by several Neoproterozoic to Phanerozoic granitic rocks, and crosscut by wrench NE-SW thrust shear zones (Almeida *et al.*, 1981). The Serra do Itaberaba Group was subdivided in the Morro da Pedra, Nanguçu, and Pirucaia formations (Juliani, 1993; Juliani & Beljavskis, 1995). Paleo-hydrothermal systems developed in the upper part of the basal volcano-sedimentary Pedra Preta formation associated to relative small and shallow andesitic to rhyodacitic intrusions emplaced during the installation of a back-arc basin (Juliani, 1993; Juliani *et al.*, 1992; Pérez-Aguilar, 1996; 2001; Pérez-Aguilar *et al.*, 2005). Paleo-hydrothermal systems were responsible for the genesis of restrict chloritc (CZ2), argillic and advanced argillic alteration zones that crosscut a first large chloritic alteration zone (CZ1) (Pérez-Aguilar *et al.*, 2005; Fig. 1), being alteration zones similar to those associated to Kuroko-type base metal deposits (Sangster, D.F., 1972; Franklin, J.M., 1993; Ohmoto, H., 1996). The Serra do Itaberaba Group was affected by two medium-grade regional metamorphic events followed by greenschist facies retrometamorphism (Juliani *et al.*, 1997).

2 Mararite-corundum schists

The genesis of margarite-corundum schists is interpreted as due to overprinting geological processes (Juliani *et al.*, 1994). A first event was responsible for the presence of argillic and advanced argillic alteration zones that developed in fluid channel-ways due to the interaction of acid sulfate-rich fluids (high-sulfidation) with basic and intermediate volcanic and igneous rocks. Afterwards these clays were reworked in these channel-ways or in saline closed sea basins. These processes were responsible for the lixiviation of most cations, including Si, leading to a very Al-rich residue. In the sequence rocks were overprinted by two medium-grade metamorphic-deformational events. The metamorphic products of Al-rich clays correspond to rocks essentially composed of corundum + margarite + rutile (Juliani, 1993; Juliani *et al.*, 1994).

Al-rich rocks from the Serra do Itaberaba Group are present as few to hundred meters intercalations within metabasic, metavolcanoclastic, and metapelites. Two occurrences from these rocks, known since several years ago, outcrop nearby Mairiporã (Guaravirituba occurrence) and Santa Isabel (Pedra Branca occurrence) cities (Lefevre, 1958; Barbour, 1987, Coutinho *et al.*, 1982; Juliani *et al.*, 1986). These rocks are essentially composed of margarite, corundum and rutile, being mineralogical and chemically similar to those metamorphic rocks first described by Hall (1920), present in the Barberton greenstone belt, and which were referred to as marundites. Because of similarities, Al-rich rocks from the Serra do Itaberaba group are also referred to as marundites. Afterwards two new marundite occurrences have been discovered, one in the Ribeirão Itaberaba (Itaberaba occurrence) also near Santa Isabel city and the other in the area nearby Guarulhos city (Guarulhos occurrence). Marundites from the Itaberaba occurrence shows an unusual mineralogical composition being rocks composed of margarite, corundum, tourmaline, anorthite, and rutile, which were interpreted as produced after

hydrothermal alteration of igneous rocks (Juliani, 1997). Muscovite schist and margarite schist, both typically without quartz, are commonly associated with marundites. These rocks could be products of changing K^+, Al^{3+} and Ca^{2+} activities in the hydrothermal fluids (Martin & Juliani, 1994; Juliani, 1997).

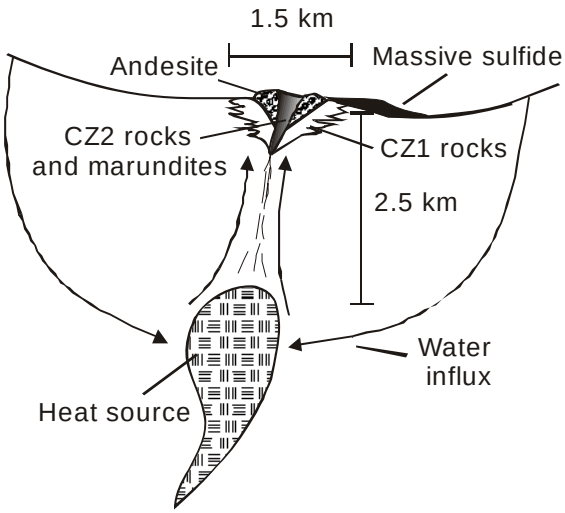


Figure 1 - Schematic reconstruction of the Serra do Itaberaba paleo-hydrothermal systems (Pérez-Aguilar *et al.*, 2005).

3 Results

Marundites from the Pedra Branca occurrence show $\delta^{18}O$ values varying from 6.9 to 7.7‰, whereas associated margarite-chlorite schist (16.6‰) and muscovite schist (9.8‰) display higher $\delta^{18}O$ values. Muscovite from the latter has $\delta^{18}O$ and δD = +9.9 and –80‰, respectively. Guaravirituba marundites shows $\delta^{18}O$ values varying from 7.5 to 9.2‰, having been obtained for associated muscovite-chlorite schist a $\delta^{18}O$ of 9.1‰ and for associated muscovite schist a $\delta^{18}O$ value of 9.2‰. Margarite from margarite schist associated with this occurrence has $\delta^{18}O$ and δD = 9.9 and –100‰, respectively.

Marundites from the Itaberaba occurrence show $\delta^{18}O$ values varying from 8.5 to 9.7‰. Hydrogen isotopic composition from these marunditos is –55‰. The oxygen isotope value of a related metamorphosed chloritized intermediate rock from the first large chloritic zone (CZ1), spatially related with the Iataberaba marundite occurrence, is 17.2‰. One analyzed sample from the Guarulhos has $\delta^{18}O$ value of 10.1‰.

4 Discussion and concluding remarks

Oxygen stable isotope data obtained for marundites from the Serra do Itaberaba Group vary from 6.9 to 10.1‰. These isotopic signatures in addition to relative high enrichments of marundites in W, Co and Th (Juliani, 1997), suggest the participation of magmatic fluids derived from intermediate to acid intrusions for the genesis of argillic and advanced argillic alteration as pointed out by Pérez-Aguilar *et al.* (2005). Thus, the Serra do Itaberaba marundites could represent the metamorphic product of low-temperature argillic and advanced argillic hydrothermal alteration generated by acid and sulfate-rich fluids circulating near the ocean floor and associated with intermediate to acid intrusions.

The Pedra Branca ($\delta^{18}O$ = 6.9 to 7.7‰), Guaravirituba ($\delta^{18}O$ = 7.5 to 9.2‰), Itaberaba ($\delta^{18}O$ = 8.5 to 9.7‰), and the Guarulhos ($\delta^{18}O$ = 10.1‰) occurrences show an increasing trend of $\delta^{18}O$ values. This is probable due to gradual increasing participation of magmatic water in fluids, due to the proximity of igneous rocks.

The margarite-chlorite schist associated to marundites from the Pedra Branca occurrence corresponds to a strongly transformed intermediate igneous rock, which was first affected by the first chloritic alteration event related to CZ1, overprinted by hydrothermal processes associated to argillic alteration. The $\delta^{18}O$ value of 16.6% suggests that the second hydrothermal event did not substantially modify high oxygen isotope signature related to CZ1 alteration, being $\delta^{18}O$ value similar to that obtained for related chloritized metamorphosed intermediate rock form the CZ1 (17.2‰). As discussed by Pérez-Aguilar *et al.* (2005), these high $\delta^{18}O$ values were acquired due to interaction of rock with highly evolved hot seawater. The $\delta^{18}O$ value of 9.1‰ obtained for the muscovite-chlorite schist is interpreted as inherit from second chloritic alteration event related to CZ2 and acquired during argillic alteration event, having both events similar $\delta^{18}O$ signatures (Pérez-Aguilar *et al.*, 2005). The $\delta^{18}O$ values obtained for associated muscovite schists from the Pedra Branca and Guaravirituba occurrences (9.8‰ and 9.2‰, respectively) could reflect the argillic alteration event.

Hydrothermal stable isotope signatures from marundites were preserved besides the overprinting of two medium-grade metamorphic evens. The characterization of high-sulfidation alteration in ocean environment where are also present chloritic alteration zones similar to those associated to Kuroko-type base metal deposits so as gold mineralizations (Juliani, 1993; Beljavskis *et al.*, 1999; Garda *et al.*, 2002), shows the importance of these lithotypes for the metallogenetic modeling of paleo-hydrothermal systems of the Serra do Itaberaba Group.

Acknowledgments

The authors thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (grant 95/2337-2) and Conselho Nacional de Desenvolimento Científico e Tecnológico for research grant 800549/93-7.

References

Almeida F.F.M. de, Amaral G., Cordani U.G., Kawashita K. 1973. The Precambrian evolution of the South American cratonic margin south of Amazon River. *In:* Nairn A.E.M & Stehli F.G. (eds.) *The ocean basin and margins*. New York, Plenum 1, pp. 411–446.

Almeida F.F.M. de, Hasui Y., Ponçano W.L., Dantas A.S.L., Carneiro C.D.R., Melo M.S. de, Bistrichi C.A. 1981. *Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000 – Nota Explicativa*. São Paulo, 1. Instituto de Pesquisas Tecnológicas Monografia 6.

Barbour Jr. E. 1987. *Prospecção de ouro na área Morumbi-Mairiporã - SP*. São Paulo, IPT/PRÓ-MINÉRIO, 50p. (IPT, Relatório 25.437).

Beljavskis P., Juliani C., Garda G.M., Xavier R.P.; Bettencourt J.S., 1999. Overview of the gold mineralization in the metavolcanic-sedimentary sequence of the Serra do Itaberaba Group, São Paulo, Brazil. *In:* Standley C.J. (ed.) *Mineral Deposits: Processes to Processing*, 1. Balkema, pp. 151-153.

Coutinho J.M.V., Rodrigues E. de P., Suemitsu A., Juliani C., Beljavskis P., Perosa, P de T.Y. 1982. Geologia e petrologia da sequência vulcano-sedimentar do Grupo São Roque na Serra de Itaberaba - SP. *In:* SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Anais, v.2, p. 624-640.

Franklin J.M. 1993. Volcanic-associated massive sulphide deposits. *In:* Kirkham R.V., Sinclair W.D., Thorpe R.I., Duke J.M. (eds.). *Mineral deposit modeling*. Geological Association of Canada Special Paper 40, pp. 315–334.

Garda G.M., Beljavskis P., Juliani C., Boyce A.J. 2002. Sulfur stable isotope signatures of the Morro da Pedra Preta Formation, Serra do Itaberaba Group, São Paulo State, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **16**:79–97.

Hackspacher P., Dantas E.L., Godoy A.M., Oliveira M.A.F. de, Fetter A., Van Schmus W.R. 1999. Considerations about the evolution of the Ribeira Belt in the São Paulo State – Brazil, from U/Pb geochronology in metavolcanic rocks of the São Roque Group. *In:* South American Symposium on Isotope Geology, 2, Anais, pp. 192–195.

Hall A.L. 1920. *Corundum in the Northern and Eastern Transvaal*. Geological Survey of South Africa Memoir 15.

Juliani C. 1993. *Geologia, petrogênese e aspectos metalogenéticos dos grupos Serra do Itaberaba e São Roque na região das serras do Itaberaba e da Pedra Branca, NE da cidade de São Paulo*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

Juliani C. 1997. *Estudo petrogenético das ocorrências de marunditos (margarita-coríndon xistos) do Grupo Serra do Itaberaba, nas regiões de Mairiporã e Santa Isabel (SP).* Relatório Final, Fapesp, Processo 95/2337-2.

Juliani C., Beljavskis P., Schorscher H.D. 1986. Petrogênese do vulcanismo e aspectos metalogenéticos associados: Grupo Serra de Itaberaba na região do São Roque – SP. *In:* SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 34, Anais, 2, pp. 730–743.

Juliani C., Schorscher H.D., Pérez-Aguilar A., Beljavskis P. 1992. Cordierita–granada–cummingtonita anfibolitos no Grupo Serra do Itaberaba (SP): evidência de alterações hidrotermais-metassomáticas pré-metamórficas. *Boletim do Insituto de Geociências da Universidade de São Paulo*, **12**:59–61.

Juliani C., Schorscher H.D., Pérez-Aguilar A. 1994. Corundum–margarite schists ("marundites") in the Precambrian Serra do Itaberaba Group, São Paulo, Brazil: geological relationships and petrogenesis. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **66**:498.

Juliani C. & Beljavskis P. 1995. Revisão da litoestratigrafia da faixa São Roque/Serra do Itaberaba (SP). *Revista do Instituto Geológico*, **16**:33–58.

Juliani C., Hackspacher P.C., Dantas E.L., Fetter A..H. 2000a. The mesoproterozoic volcano-sedimentary Serra do Itaberaba Group of the Central Ribeira Belt, São Paulo, Brazil: implications for the age of overlying São Roque Group. *Revista Brasileira de Geociência*, **30**: 82–86.

Juliani, C., Hackspacher, P.C., Dantas, E.L., 2000b. Serra do Itaberaba Group: a Mesoproterozoic volcano-sedimentary unit at São Paulo State, Brazil. *In:* USGS, International Geological Congress, 31 [CD-ROM]

Juliani C., Pérez-Aguilar A., Martin M.A.B. 1997. Geotermobarometria e evolução metamórfica P-T-d do Grupo Serra do Itaberaba (SP). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **69**: 441–442.

Lefevre V. 1958. Resumo do relatório das atividades do Instituto Geográfico e Geológico de São Paulo, durante o ano de 1954. *Boletim do Instituto Geográfico e Geológico*, **13**(único): 19-37, 1955/1958.

Martin M.A.B. & Juliani, C. 1994. Geologia, petrografia e gênese dos marunditos (margarita-coríndon xistos). *In:* SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 38, Boletim de Resumos Expandidos, v.3, p. 77-78.

Ohmoto H., 1996. Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the Kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, **10**:35–177.

Pérez-Aguilar A., 1996. *Geologia, petrografia e gênese dos granada–cordierita–cummingtonita/antofilita anfibolitos e rochas associadas do Grupo Serra do Itaberaba, SP*. Master Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

Pérez-Aguilar A., 2001. *Petrologia e litoquímica de rochas de paleossistemas hidrotermais oceânicos mesoproterozóicos da seqüência metavulcanossedimentar do Grupo Serra do Itaberaba, SP*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

Pérez-Aguilar A., Juliani C., Monteiro L.V.S., Fallick A.E., Bettencourt J.S., 2005. Stable isotopic constrains on Kuroko-type paleo-hydrothermal systems in the Mesoproterozoic Serra do Itaberaba Group, São Paulo State, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **18**:305–321.

Sangster D.F. 1972. *Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada: a review*. Geological Survey of Canada, Paper 72.

A INTERFACE ENTRE IMPACTOS AMBIENTAIS E A GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS NO USO DO SOLO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO CÓRREGO GÓIS, ANÁPOLIS/GO

Eduardo Vieira Machado
Mestrando em Geografia, Universidade Federal de Goiás – UFG, Instituto de Estudos Sócio Ambientais – IESA e-mail: e-mail: eduardoaps@ig.com.br
Claudia Valeria de Lima
Universidade Federal de Goiás – UFG, Instituto de Estudos Sócio Ambientais – IESA e-mail: claudia@iesa.ufg.br
Geraldo Resende Boaventura
Universidade de Brasília – UnB – Instituto de Geociências – Departamento de Geoquímica e Recursos Minerais – e-mail: grbunb@unb.br
Sandro Morais Pimenta
Mestrando em Geografia, Universidade Federal de Goiás – UFG, Instituto de Estudos Sócio Ambientais – IESA e-mail: moraisecologia@hotmail.com

ABSTRACT

The present research had as objective the evaluation of the quality of waters in the city of Anápolis, State of Goiás. Determined for 15 parameters physicist-chemistries, namely: color, turbidez, Ph, electric condutividade (CE), total solids dissolved (STD), consumed oxygen, temperature, fosfato (PO4), fluorid (f), nitrate (IN the 3), chloride (CL), sulphate (SO4), ammoniac nitrogen, carbon dioxide (CO2) and alkalinity. The evaluation of the quality of the water will be through the collection of samples in 7 points selected in the basin of the Góis stream, situated in the south part of the city of Anápolis/GO. The results were compared with the process of use and occupation of the ground urban of the basin. The analysis had been carried through in the Laboratory of Geochemistry of the UnB. The present article presents the preliminary results.

KEY WORDS: Quality of waters, Ambient Impacts, Use of the ground.

Introdução

Do total de água presente na superfície do planeta, noventa e sete por cento são impróprias para o uso nas residências, na agricultura e usinas. A água doce representa apenas três por cento do total, sendo que destes, oitenta por cento se encontram nas calotas polares, geleiras e lençóis freáticos profundos. Apenas aproximadamente 0,6% está disponível através de rios, lagos, nascentes e águas subterrâneas (CUNHA, 1999). Atualmente um terço da população mundial sofre com a carência de água e estima-se que, no ano 2.025 dois terços da população terão dificuldades em obter água com qualidade de potabilidade (BRAUN, 2001). O rápido crescimento populacional, a expansão agrícola e industrial e a expansão urbana acelerada trazem como conseqüência, uma maior utilização dos recursos hídricos, causando modificações e conduzindo-os, muitas vezes, a uma deterioração, tornando-os menos adequados e até impróprios para uso (PAIVA, 2003).

A cidade de Anápolis localiza-se entre 16º 19’ 36’’ de Latitude sul, 48º 57’ 10’’ de Longitude oeste e dista 57 km de Goiânia e 170 km de Brasília. Situada nos primeiros contrafortes do planalto central goiano, Anápolis possui declividade entre 10% a 20%, com altitude entre 1.100 a 860 metros. Na região ocorrem rochas granulíticas ortoderivadas pertencentes ao Complexo Anápolis-Itauçu. As temperaturas médias são de 23º C, com duas estações bem definidas: uma chuvosa e outra seca. Destacam os seguintes tipos de solos: os cambissolos háplicos distróficos e eutróficos os latossolos vermelho-amarelo distrófico e latossolo vermelho-amarelo distroférrico de cerrado.

Anápolis possui uma população de aproximadamente 320 mil habitantes (IBGE, 2006). Dentre alguns problemas enfrentados pela cidade está a ocupação urbana, que ocorreu sem planejamento e de forma desordenada, a rede de esgoto esta presente em apenas 49% das residências, com apenas 30% desse esgoto sendo tratado adequadamente, uma drenagem urbana deficiente, resultando em pontos de alagamento em vários locais.

A área alvo da pesquisa compreende a Bacia Hidrográfica do Córrego Góis a qual se encontra na parte sul da cidade (Fig.1), com área aproximada de 11 $km^{2.}$ Sua nascente encontra-se no bairro São Sebastião, e percorre grande parte da área urbana, passando por trinta e três bairro, além da região central. Na área da bacia também ocorrem pastagens. Dentre os impactos ambientais observados está a descarga de efluentes domésticos sem tratamento, ausência de mata ciliar e presença de resíduos. Esses impactos são devido a grande aglomeração urbana presente na bacia.

Considerando a importância dos bens hídricos em nossas cidades, esta pesquisa norteou a verificação físico-química da qualidade das águas como também o uso do solo da Bacia Hidrográfica do Córrego Góis, na cidade de Anápolis/Go.

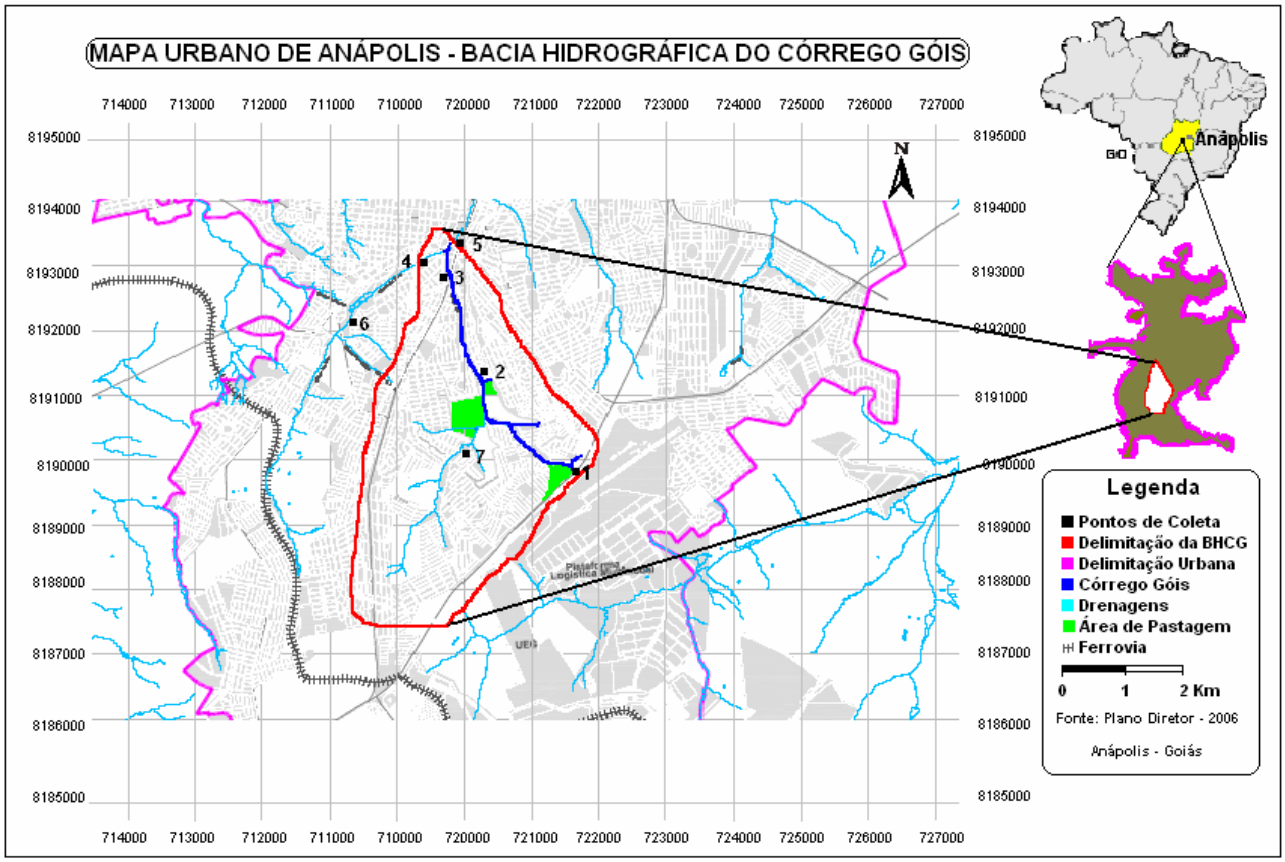


Figura 1 – Localização da Bacia Hidrográfica do Córrego Góis

Materiais e Métodos

Foram selecionados sete pontos para amostragem de água, seleção esta feita com auxilio de mapas, imagens de satélite, GPS e fotografias aéreas, baseando-se nas diversas formas de uso da bacia, possíveis degradações, como também descarga de efluentes e tributários. A localização dos pontos está relacionada na tabela 1. As amostras foram coletadas no período chuvoso (fevereiro/2007) e as análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociência da Universidade de Brasília. Os parâmetros físico-químicos para avaliação da qualidade das águas, foram os seguintes: cor e turbidez determinados pelo Aparelho Hach DR/2000 – Spectrofotômetro, que utiliza a medida de intensidade de luz. Para determinar o pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD) e temperatura, foi utilizado o Aparelho Hach Sension 156, com registro *in situ*. Fosfato (PO4), fluoreto (F), nitrato (NO3), cloreto (CL) e sulfato (SO4), foram determinados pelo método de Cromatografia Liquida, utilizando o aparelho ICS-90 ION Cromatography Systen. Nitrogênio amoniacal, medido colorimetricamente com o aparelho Hach DR/2000 – Spectrofotômetro. Dióxido de carbono (CO2), oxigênio consumido e alcalinidade, foram determinados pelo método da titulação. Os resultados desses parâmetros foram comparados com os limites estabelecidos na resolução do CONAMA 357/05, que classifica o Córrego Góis (CG) como Classe II e a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde.

Resultados Preliminares e Discussão

Os resultados dos parâmetros físico-químicos das águas da Bacia Hidrográfica do Córrego Góis estão apresentados na tabela 2, juntamente com os valores permitidos pela resolução 357/0 do CONAMA e pela Portaria nº. 518/MS.

Tabela 1 – Pontos de amostragem e referência de localização da Bacia Hidrográfica do Córrego Góis.

PONTO	COORDENADAS UTM		ALT. (M)	REFERENCIA
P1	0720580	8189804	1.081	Nascente Principal do Córrego Góis – Próximo a BR-153, no bairro São Sebastião.
P2	0719145	8191304	1.017	Próximo à ponte da Rua Pe. Barsanulfo, no bairro Jardim Ana Paula.
P3	0718721	8193080	995	Próximo à ponte da Rua Amazílio Lino Souza na região Central da Cidade.
P4	0718172	8192914	996	Localizado na Rua Goiás quase esquina com a Avenida Engenheiro Portela no bairro Vila Góis.
P5	0719295	8194103	984	Córrego das Antas, após sua canalização, Avenida Beira Rio próximo a rodoviária, no bairro Andracel Center.
P6	0717150	8191933	1.003	Córrego das Antas, próximo ao Parque Agropecuário, na Avenida José Sarney no bairro Jardim Nações Unidas.
P7	0718756	8189932	1.035	Córrego Monjolo, próximo à ponte da Avenida Belo Horizonte entre os loteamentos Residencial Victor Braga e Alfaville.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos das águas da BHCG com valores máximos permitidos.

PARÂMETROS	**PONTOS**							**Conama Classe 02**	**Portaria 518/MS**
	P1	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**	**P7**		
Ph	6,03	6,62	6,42	6,59	6,76	6,02	6,26	6,0 – 9,0	6,5 – 8,5
Temperatura (ºC)	23,4	24,3	24,6	23,7	23,7	26,4	27,8		
Condutividade Elétrica (µS/cm)	24,2	93,4	13,97	75,1	111,0	68,1	43,3		
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	11,3	44,5	66,6	36,2	23,4	30,3	18,8	500	1000
Cor (UH)	10	493	472	96	235	186	550	75	15
Turbidez (UNT)	2	187	196	19	87	47	461	100	5
Dióxido de Carbono (mg/L)	74,6	46,8	28,2	28,9	31,7	30,06	34,5		
Oxigênio Consumido (mg/L)	0,00	0,68	0,68	0,80	0,00	1,58	0,00		
Alcalinidade (mg/L)	14,8	32,0	44,0	36,0	43,6	29,2	16,8		
Fluoreto (mg/L)	n.a.	0,12	0,11	0,09	0,13	n.a.	n.a	1,4	
Cloreto (mg/L)	1,66	2,42	3,18	0,69	4,77	0,67	0,84	250	250
Nitrato (mg/L)	0,11	16,12	5,37	6,92	13,53	0,01	1,79	10	10
Fosfato (mg/L)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,025	
Sulfato (mg/L)	0,23	3,19	3,07	2,23	3,47	1,32	0,14	250	250

UH = Unidade de Hasen (mg Pt-Co/L); UT= Unidade de Turbidez; n.a.= não analisado

No ponto 1, considerando ser área da nascente do Córrego Góis, os valores não ultrapassaram os limites do CONAMA e Portaria 518. O ponto 2, apresentou alteração com relação a turbidez, a cor e ao nitrato, que justifica devido a proximidade com áreas de pastagem . No ponto 3, cor e turbidez com alteração, provavelmente devido a época chuvosa facilitando o transporte de material sólido para dentro do córrego, tal como verificado por Carmo, *et al*.,(2005), na pesquisa realizada na Bacia Hidrográfica do Rio Descoberto no Distrito Federal. Os STD tiveram maior alteração podendo significar um aumento de salinidade, pois o ponto 3 localiza-se na região central da cidade com proximidade de restaurantes, bares, padarias e posto de gasolina. No ponto 4, da mesma forma, houve alteração da cor e turbidez (Port. 1.469). Nos pontos 5, 6 e 7, apresentaram alterações da cor e turbidez, segundo a portaria 518. Já pela resolução do CONAMA houve apenas alteração da turbidez no ponto 7. Ainda no ponto 5 notamos uma maior alteração de Condutividade Elétrica que também pode significar um aumento de sanilidade, esse ponto situa bem próximo a rodoviária da cidade. Nesses três últimos pontos não existe mata ciliar. Apesar de estar dentro da área urbana, não houve alteração do íon fosfato em nenhum ponto de coleta. Alcalinidade é a medida da concentração de carbonatos hidrogenados e ions de carbonatos na água. A concentração destes ions caracterizam a capacidade tampão da água, isto é, a capacidade de manter o pH estável na água. Os maiores valores encontrados foram nos pontos 2, 3, 4, 5 e 6 , todos esses pontos estão situados na região central da cidade ou próximos, com grandes concentrações urbanas. Com relação aos íons analisados, apenas o nitrato no ponto 2 foi observado um aumento significativo, nesse ponto existe área de pastagem.

Considerações Finais

A pesquisa mostrou que no ponto 1 apresentou os melhores resultados, ressaltando-se ser a área de nascente. A cor e a turbidez tiveram alteração em quase todos os 7 pontos da coleta, com exceção do ponto 1, mostrando que na época das chuvas o transporte de sedimentos para dentro da calha do Córrego Góis é importante, principalmente pela ausência de mata ciliar em quase toda sua extensão. No ponto 2, houve alteração do íon nitrato. Esse ponto fica logo a jusante da área de pastagem, indicando provavelmente um aumento da carga de resíduo orgânico.

No entanto, uma melhor avaliação deve ser obtida após realização das análises em época seca para os mesmos pontos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília pela realização das análises.

Referências

Brasil. Ministério da Saúde. *Portaria n° 518 de 25 de março de 2004*: Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 2004. Brasília-DF: Ministério da Saúde. 15p.

Braun, R. 2001 *Desenvolvimento ao ponto sustentável*. Petrópolis – RJ: Vozes.

Carmo, M.S.; Boaventura, G. R.; Oliveira, E.C. 2005. *Geoquímica das Águas da Bacia do Rio Descoberto*, Brasília – DF. Química Nova Vol. 28 nº. 4. 565 – 574p.

CONAMA; *Resolução CONAMA nº 357 março de* 2005.

Cunha, S. B.; Guerra, A J. T. (Orgs) 1999. *Avaliação e perícia ambiental*. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil.

IBGE 2006. Zoneamento Ecológico-Econômico da Área do Aglomerado Urbano de Anápolis/GO.

Paiva, J. B. D.; Paiva, E. M. C. D. (Orgs.) 2003. *Hidrologia aplicada à gestão de pequenas bacias hidrográficas.*Porto Alegre: ABRH.

ANÁLISE GEOQUÍMICA PRELIMINAR DO MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DO RIO MUTUM PARANÁ – RONDÔNIA, AMAZÔNIA OCIDENTAL

Linhares, D. P.[1]; Silva, J. M. da[1]; Gomes, J.P.O.[1,2]; Almeida, R.[1] & Bastos, W. R.[1]
[1]Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – Fundação Universidade Federal de Rondônia – BR 364, Km 9,5 – (69) 21822122 - Porto Velho/RO, Brazil – deborah@unir.br
[2] Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, Av. Jorge Teixeira, 3559 – Porto Velho, RO, Brazil - joaopaulo@unir.br

ABSTRACT

This study it makes a preliminary evaluation of the concentrations of Hg in the river Mutum Paraná. The objective of this study is to evaluate the concentrations of the Hg in sediments of the suspension and the inferior part. Later that the procedures of the field as collect and the preservation of the samples, these had been analyzed for spectrophotometer of atomic absorption for technique of vapor generation.
The results indicate that however the activity of the mining of the gold was reduced in the region, the concentration of the hectogram in the river of Mutum Paraná are raised more than what in the other river of the region, the concentration of the Hg in the river of Mutum Paraná is raised more than what in the other rives of the region, the example of the Madeira river.

Key words: mercury, Mutum Paraná river, Amazon.

INTRODUÇÃO

Os padrões de canais fluviais são variados e complexos, variando também a composição físico-química. Os rios transportam material intemperizado, os sedimentos, que ocorrem em três formas: dissolvido, suspensão e carga do leito (Christofoletti, 1981).

Os sedimentos constituem-se parte do sistema natural e são de fundamental importância em estudos que avaliem cursos de água em função de sua integração no sistema aquático. Por meio destes é possível avaliar o histórico de contaminação do ambiente. Esteves (1998) ratifica que nos sedimentos ocorrem tanto processos biológicos quanto físicos e/ou químicos que influenciam diretamente o metabolismo de todo o sistema.

Os sedimentos fluviais vêm sendo utilizados como matrizes para referência dos teores de mercúrio - Hg nos rios Amazônicos, pois estes compartimentos têm capacidade de reter e dispersar contaminantes, e se constituem em excelentes indicadores do grau de permanência deste metal no meio ambiente. Embora ainda não tenha sido determinado um valor padrão, é possível identificar variação significativa entre os diversos sistemas fluviais, a exemplo dos rios Negro e Madeira.

O Hg, um metal pesado, com alta toxicidade, tem sido estudado na região Amazônica, em função uso extensivo do mercúrio metálico para extração de ouro de aluvião. O Hg lançado no ecossistema pode transforma-se em metil-mercúrio (CH_3Hg^+), a forma química mais tóxica e nociva ao ser humano. Um dos principais fatos históricos com relação a contaminação por este metal ocorreu no Japão por volta de 1950, com casos de morte e graves seqüelas em vítimas diretas e seus descendentes decorrente de contaminação por CH_3Hg^+.

Este estudo foi realizado no rio Mutum Paraná, afluente da margem direita do rio Madeira, onde não consta histórico de garimpagem de ouro, no entanto, este rio, próximo a foz, foi muito utilizado para desmonte de dragas, o que pode ter influenciado um lançamento indireto de mercúrio para o ecossistema.

A partir deste breve histórico, destaca-se como principal objetivo deste estudo, avaliar a relação entre os parâmetros físico-químicos e as concentrações de mercúrio nos sedimentos do rio Mutum Paraná – RO.

ÁREA DE ESTUDO

A área para estudo é o rio Mutum Paraná, importante afluente da margem direita do rio Madeira. Está localizado na porção noroeste do estado de Rondônia, na Amazônia ocidental, com uma extensão de aproximadamente 8.840 Km², delimitado pelas coordenadas geográficas 9°34’40’’ e 10°01’49” de latitude Sul e 65º15’34” e 64°57’51” de longitude Oeste. A área de estudo faz parte do complexo de 06 (seis) sub-bacias que formam a bacia hidrográfica do Rio Madeira. Regionalmente denominado, na divisão de sub-bacias hidrográficas do território rondoniense, de sub-bacia 20 do rio Mutum Paraná. Esta abrange três municípios: Guajará Mirim/RO (menor porção territorial); Nova Mamoré/RO, onde estão localizadas suas principais nascentes e, do médio curso à foz, dentro dos limites do município de Porto Velho - RO.

O rio Mutum Paraná é formado pela junção do igarapé Água Azul que nasce na Serra dos Pacaás, a cerca de 200 metros de altitude na área dos índios Karipuna, e pelo igarapé Mutum, que tem suas nascentes na zona estrutural de morros testemunhos dos Pacaás, aproximadamente a 280 metros de altitude da referida terra indígena.

METODOLOGIA

Para realização do presente estudo coletou-se amostras de solos, sedimentos do leito (fundo) e em suspensão no rio Mutum Paraná, Madeira, Beni e Mamoré (formadores do rio Madeira), Abunã e Jaci Paraná em dois períodos, novembro de 2003 e março de 2004. Em todos os pontos amostrados foram medidos *in loco* os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura) com equipamento de campo SCHOTT.

A coleta das amostras de sedimento em suspensão foi realizada com garrafas de polietileno, onde foi retirada uma alíquota de 5 litros em cada ponto amostral. Para as coletas de sedimento do leito foi utilizada draga de "Ekman". Todas as amostras foram devidamente armazenadas e identificadas para posterior análise em laboratório.

A determinação das concentrações de mercúrio teve com base o método desenvolvido por Bastos *et. al* (1998) onde as matrizes, conforme o tipo, passaram por processos específicos de seleção: a) Para retenção do material particulado em suspensão as amostras de H_2O passaram por um processo de filtragem em membrana de celulose (0,45μm); b) A matriz sedimento passou por um processo granulométrico com separação das partículas <200 mesh (<74μm). Após esta fase de preparo as amostras foram analisadas pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio (FIMS-400, Perkin-Elmer).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base na classificação feita por Sioli & Klinge (1964), o rio Mutum Paraná pode se enquadrar nos rios de classe "clara", conforme sua composição química. A análise do comportamento do mercúrio para entendimento do seu ciclo biogeoquímico deve, prioritariamente envolver outros elementos e os parâmetros físico-químico do sistema hidrológico (Melamed & Villas Bôas, 2002). Pois, estes potencializam os efeitos tóxicos do Hg. A exemplo da matéria orgânica que subsidia o processo de metilação, fenômeno onde o Hg passa de sua forma inorgânica para orgânica (Lacerda & Meneses, 1995). Comparado a outros rios, que também são afluentes (principais) do rio Madeira, o Mutum Paraná tem semelhança com o rio Jaci Paraná, no que se refere às características físico-química, onde, no entanto, as concentrações de Hg são relativamente inferiores ao do Mutum Paraná.

O rio Mutum Paraná apresenta pH 6,77, assim como baixa capacidade de nutrientes, com condutividade de 10,8 $\mu S.cm^{-1}$. Entre os rios identificados não foi constatado oscilação significativa na temperatura da água, parâmetro importante, visto que este influencia a atividade microbiana. Segundo Mauro *et. al* (1999), a uma temperatura média de 35°C pode ser suficiente para que ocorre o processo de metilação. Nenhuns dos rios, no período de análise, chegaram a este limite. Esta região apresenta temperaturas elevadas durante todo o ano. Os sedimentos em suspensão variaram significativamente entre os rios analisados. O rio Beni, um dos formadores do rio Madeira, devido sua formação Andina, teve uma variação no quantitativo de sólidos em suspensão na água entre 415,68 e 552,33$mg.L^{-1}$. O rio Mutum Paraná tem uma baixa disponibilidade de sedimentos em suspensão que variou neste estudo entre 8,13 a 11,93$mg.L^{-1}$. O oxigênio dissolvido, variou entre os pontos selecionados de 6,3 a 7,5$mg.L^{-1}$. Neste breve estudo não podemos inferir o quanto o OD pode dinamizar as transformações geoquímicas do Hg, mas destaca-se que este parâmetro pode, por um processo de oxidação, e, principalmente quando associado a outros fatores ou parâmetros, transformar Hg° em Hg^{+2} (íon mercúrico) (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos da área estudada

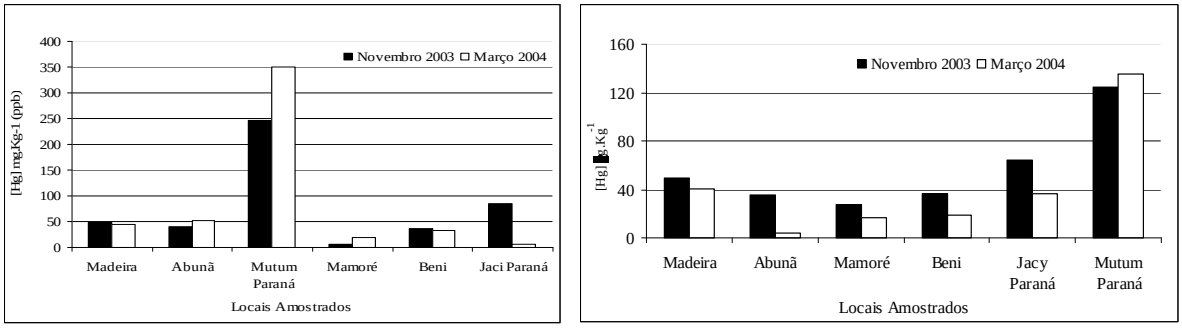
Sistema de Drenagem	Temperatura da água (ºC)	Sedimentos em suspensão (mg/L^{-1})		Condutividade ($\mu S.cm^{-1}$)	pH	Oxigênio dissolvido	
		Nov/2003	Mar/2004			(mg/L^{-1})	% Saturação
Abunã	**29,7**	**44,25**	**29,53**	**19,0**	**4,75**	**7,5**	**97,3**
Mutum Paraná	**28,4**	**11,93**	**8,13**	**10,8**	**6,77**	**6,5**	**78,8**
Mamoré	**30,5**	**30,63**	**367,60**	**184,4**	**7,52**	**6,3**	**88,7**
Beni	**29,3**	**415,68**	**552,33**	**83,4**	**7,47**	**6,7**	**90,6**
Jaci Paraná	**30,2**	**27,80**	**10,13**	**22,8**	**6,82**	**7,0**	**99,0**

Análise de Hg em sedimentos em suspensão pode indicar quanto esta sendo transportando e o que esta sendo depositado. Em trabalho realizado por Linhares *et. al* (2003), no rio Madeira as [Hg] variaram significativamente, indicando influência direta do regime pluviométrico. Os metais tendem a se adsorverem ao material fino, na presença de argilas, silte e matéria orgânica particulada (Marins *et. al*, 2004). Mas, no sistema de drenagem amazônico devem ser observadas as condições locais, que variam conforme a dinâmica fluvial. A velocidade da corrente, por exemplo,

influencia diretamente a dispersão e o repouso das partículas, conforme o tamanho destas. O período de cheia e vazante dos rios é outro fator fundamental neste tipo de análise, devendo ser considerado para quando da escolha do período de coleta.

Os sedimentos são importantes ainda, porque pode dispersar o metal adsorvido para outras regiões ou sistemas aquáticos (Jardim, 1988; Bezerra *et. al*, 1998). Lacerda (1999) destaca que os sedimentos do leito, por estarem em condição de "repouso", agregam matéria orgânica ao longo do tempo, esse material pode ter várias origens, assim, como ainda ter outros destinos se redisponibilizado.

As concentrações de Hg nos sedimentos em suspensão variaram entre os rios analisados. Para sedimentos em suspensão, no mês de novembro (estiagem), entre 5,67 e 247,02µg.Kg^{-1}. E no mês de março (cheia) entre 6,65 e 350,47µg.Kg^{-1}. Os sedimentos do leito variaram entre 27,87 e 124,13µg.Kg^{-1} no mês de fevereiro e entre 3,79 e 134,99µg.Kg^{-1} em março. Destaca-se que os maiores teores, tanto para sedimento em suspensão quanto para do leito, foram obtidos no rio Mutum Paraná (Fig. 1 e 2).



Figuras 1 e 2 – Concentração de mercúrio em sedimentos em suspensão e do leito, respectivamente.

Na Fig. 3 fica evidente que nos rios com menor quantitativo de sedimentos em suspensão, tem-se uma maior concentração de mercúrio. O que deixa uma incógnita, embora o Mutum Paraná tenha sido palco direto da manutenção de dragas e balsas utilizadas na extração de ouro aluvionar. Algumas hipóteses são levantadas, no entanto, estudos mais amplos, como a avaliação da nascente deste rio, visto que o ponto de coleta foi localizado em sua foz, podem indicar a origem deste metal. Uma segunda proposição seria a manutenção do Hg despejado neste ambiente pelas próprias características deste ou pelo regime hidrológico do rio Madeira, que pode está carreando partículas para este sistema de drenagem no seu regime de cheia.

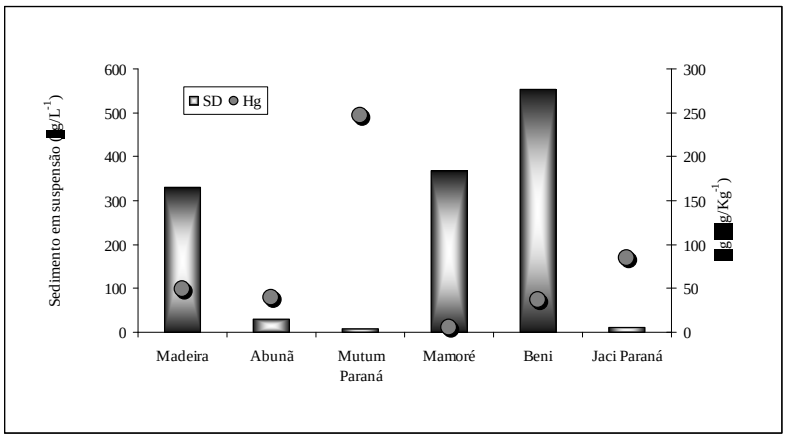


Fig. 3 – Demonstrativo do total de sedimentos em suspensão e [Hg]

CONCLUSÕES

A determinação de Hg nos sedimentos confirma, neste estudo, ser fundamental na avaliação de sistemas fluviais. Mas diante dos resultados, e da variação significativa na relação deste metal nos sedimentos, indica a necessidade de análise da composição química e textural dos sedimentos.

Algumas evidências são claras, como a permanência do mercúrio no ambiente, mas é preciso que sejam feitos estudos integrados em matrizes não somente ambientais, mas humanas, desta forma não negligenciar a toxicidade, persistência e transformações geoquímica do Hg no ambiente. Os teores de mercúrio evidenciaram que

mesmo após a “exaustão da extração de ouro na região” sua presença é variável, e em alguns locais, como no rio Mutum Paraná, tem apresentado valores elevados.

O que, atualmente pode ter influência direta pelos vários usos dado ao solo na região, caracterizados principalmente pela atividade pecuária e de agricultura, onde são retiradas coberturas florestais e mata ciliar, além das queimadas anuais, proporcionando uma produção maior de material lixiviado. E embora a área do rio Mutum Paraná tenha sido diretamente impactada pela atividade garimpeira, os estudos do ciclo do mercúrio devem considerar os efeitos deste elemento proveniente do próprio ambiente amazônico.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo apoio financeiro do CNPq através dos MCT/CNPq-PPG-7 (Proc.No.556934/2005-9) e CT-Amazônia (Proc. No. 553269/2005-4) e de FURNAS Centrais Elétricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bastos, W.R., Malm, O; Pfeiffer, W.C., & Cleary, D. 1998. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon-Brasil. Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, V.50(4), 255-260.

Becker, B.K. 1998. Amazônia. São Paulo, Ática, 112 p.

Bezerra, O., Veríssimo, A. & Uhl, C. 1998. Impactos da garimpagem de ouro na Amazônia oriental. Belém, Imazon, Série Amazônica 2, 25p.

Christofoletti, A. 1981. Geomorfologia Fluvial. Vol 1 .São Paulo: Edgard Blucher, 1981.

Jardim, W. de F. 1988. Contaminação por mercúrio: Fatos e fantasias. Rev. Ciência Hoje. Vol. 7, nº 41, 78-79.

Lacerda, L.D., Meneses, C.F. 1995. O mecúrio e a contaminação de reservatório no Brasil. Rev. Ciência Hoje, 19: 34 a 39.

Lacerda, L.D., Ribeiro Jr, M.G., Souza, M. de & Ayres, G.A. 1999. Distribuição de mercúrio em solos e sedimentos lacustres na Região de Alta Floresta, MT. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, Série Tecnologia Ambiental, 1-23.

Linhares, D.P., Silveira, E.G., Bastos, W.R. e Nunes, D.D. 2003. Metais em sedimentos em suspensão no rio Madeira (Trecho: Porto Velho – RO à Cachoeira de Teotônio – RO).. *In:* XXI Seminário de Iniciação Cientifica. Porto Velho: UNIR/PIBIC/CNPq.

Malm, O., Guimarães, J.R.D., Castro, M.B., Bastos, W.R., Branches, F.J.P. e Pfeiffer, W.C. 1997. Mercúrio na Amazônia: evolução da contaminação ambiental humana. Rev. Ciência Hoje, 128: 16-23.

Marins, R. V., Paula Filho, F.J. de, Maia, S.R.R., Lacerda, L.D. de & Marques, W.S.2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. Rev. Química Nova, 5: 763-770.

Mauro, J.B.N., Guimarães, J.R.D. & Melamed, R. 1999. Aguapé agrava contaminação por mercúrio. Rev. Ciência Hoje, 25: 68-71.

Melamed, R. & Villas Boas, R.C. 2002. Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, Série 25, 48 p.

Sioli, H. & Klinge, H.1964. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. Rev. Boletim Geográfico. nº 179, 146-153.

Vainer, C.B. 1990. Grandes Projetos e Organização Territorial: Os avatares do planejamento regional. *In*: Margulis, S. (org). Meio ambiente: aspectos técnicos e econômicos. Rio de Janeiro, IPEA/PNUD, pp.: 179-211.

Conteúdo de Mn, Mg, Na, K, Ti e Fe e razão C/N em sedimentos marinhos. Aporte de elementos provenientes da Ilha de São Vicente.

D.Mandaji[(1)]; J.B.Sígolo[(2)]
(1) Instituto de Geociências, Pós-Graduação – Universidade de São Paulo (USP)
(2) Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo (USP)

Abstract

The system of treatment of sewer of the city of Santos understands a Station of Pre-Conditioning of sewage and a Submarine sewage outfall, locking up the treatment with the disposal of this effluent offshore. The city is hacking by drainage channels that receive all the water from rain and, consequently, material of remobilization of ground and, these waters also are lead for the Station of Treatment. To demonstrate this contribution in the Bay, samples of sediments in the area of influence of the emissary had been collected and analyzed heavy metals that if characterize for presenting its origins in the base of geologic formation of the region.

Key words: Heavy metals, sewage, outfall.

Introdução

Santos apresenta um sistema de coleta e tratamento de esgotos idealizado pelo Engenheiro Saturnino de Brito no início do século XX, que consiste em um sistema separador absoluto, onde os efluentes domésticos não deveriam ser misturados com as águas pluviais, que para serem drenadas, foram construídos os canais de drenagem para conduzi-las até o mar. Tal obra foi muito importante para a cidade, pois Santos, sendo uma cidade plana, não possuía um escoamento adequado dessas águas, provocando muitas doenças, como malária e difteria, sendo conhecida como "Porto Maldito".

Devido ao forte desenvolvimento populacional da região na década de 70, houve a necessidade de uma melhor destinação dos efluentes da cidade. Com isso, foi construído o Emissário Submarino de Santos pela Sabesp, para descartar os esgotos da cidade e de São Vicente, sendo estes previamente tratados na Estação de Pré-Condicionamento no bairro do José Menino, em Santos e lançados na Baía desta cidade. Contrariando o projeto inicial do Engenheiro, os canais de drenagem da cidade também foram direcionados para a Estação de Pré-Condicionamento, pois a função inicial de drenar apenas as águas superficiais do terreno deixou de existir, passando a receber ligações irregulares de esgotos provenientes do aumento exponencial da população.

Além da entrada dos efluentes de esgoto e das águas de drenagem da cidade neste emissário, ocorre um aporte de materiais provenientes do continente, acreditando-se ser advindas da remobilização do material, por decorrência do intemperismo sofrido pelo substrato pela ação física do ambiente.

Também se deve considerar áreas de invasão urbana e loteamentos irregulares em áreas desmatadas nos morros de Santos, onde se somam e acabam por se incorporar no fluido lançado no mar. Desconhece-se, até o presente momento, qual o grau de contribuição efetiva dos produtos de origem urbana e/ou industrial encontrados neste lançamento, bem como qual o grau de contribuição do substrato e dos solos que circundam a bacia de captação deste sistema.

Objetivos

Este trabalho tenta correlacionar os teores de Fe, Mn, Mg, Na, K e Ti encontrados nos sedimentos, juntamente com a razão C/N, com os teores encontrados na matéria orgânica, buscando estabelecer uma relação entre os elementos determinantes de uma origem geogênica (natural) dos de origem antrópica.

Área de Estudo

A região da Baixada Santista é protegida por uma escarpa gnáissica, com grande encaixe de xisto, denominada Serra do Mar. Dentro dos xistos encaixam-se finas camadas de quartzito e calcário. Além das rochas gnáissicas já citadas, ocorrem magmatitos (AZEVEDO, 1965).

Pela ação do intemperismo físico e químico, a erosão destrói facilmente os xistos. Já os gnaisses são mais resistentes e permanecem no relevo, formando saliências. Tais ações intempéricas transformam os maciços rochosos em sedimentos, formando um manto de alteração denominado regolito, que devido a forte declividade e as chuvas fortes e contínuas favorecem o arrastamento do material desagregado, que chega assim às calhas dos rios e é transportado e depositado mais abaixo.

Geomorfologicamente, podemos classificar os terrenos da Baixada Santista em dois grupos:

- ✓ Terrenos elevados – em geral são arenosos, enxutos e constituídos pelas restingas, praias e mangrovitos;
- ✓ Paludiais – terrenos encharcados e constituídos por manguezais, bancos de lodo e aluviões diversos.

A Baixada Santista é um conjunto de terrenos continentais e ilhas, banhado por rios, estuários, canais e baías. Os rios de maior porte associam-se às áreas onde a presença de planícies costeiras mais proeminentes permitiu o estabelecimento de cursos d'água de maior extensão (MAHIQUES, 1992).

Constam na Área Continental do Município de Santos 17 bacias hidrográficas, sendo os mais importantes o Quilombo, Sândi, Jurubatuba, Diana, Cabrão, Cabuçu e Iriri. Na área insular, os cursos d'água nascem nos morros, drenando a planície da ilha. Alguns foram canalizados na passagem do século XX e, conseqüentemente, não são mais visíveis.

A região estudada apresenta um clima do tipo Af, segundo classificação de Köppen, ou seja, Tropical Quente Úmido devido à localização sob o Trópico de Capricórnio e a proximidade da Serra do Mar e do Oceano Atlântico.

Apresenta uma média anual de chuva de 2.000 a 2.500 mm, com maior intensidade na região da Serra, onde o período com precipitações mais intensas está compreendido entre janeiro a março (301 mm/mês), porém há ocorrência de chuvas em todos os meses do ano, não estando a região sujeita a freqüentes períodos de seca.

O território de Santos apresenta basicamente dois tipos de solos, classificados quanto à granulometria: os arenosos, que ocorrem em grande parte da Ilha de São Vicente e na Planície litorânea da Área Continental e os argilosos, de cor avermelhada, que podem ser encontrados nas encostas da Serra do Mar e morros da área insular, oriundos da fragmentação e decomposição de rochas graníticas e gnáissicas (CETESB, 1978).

Quanto à classificação pedológica, encontramos nas encostas dos morros e escarpas de granito e gnaisses da Serra, solos de espessura reduzida, litossolos da ordem azonal ou solos com horizontes bem desenvolvidos, pertencentes ao grupo latossolo da ordem zonal.

Metodologia

Para avaliar esses elementos, foram coletadas 10 amostras de sedimentos em dois períodos distintos – abril de 2004, após a alta temporada e período de chuvas e outubro de 2004, período de baixa temporada e seco, na área de influência de lançamento de efluentes do Emissário Submarino de Esgoto da SABESP, totalizando 20 amostras de sedimentos nas duas viagens.

As amostras foram coletadas obedecendo a uma malha amostral do tipo quadrado crescente, onde o material foi coletado respeitando um espaçamento de 50 ou 100 metros (ARASAKI, 2004) e o início dessa rede se deu exatamente na saída dos difusores do emissário submarino de esgoto.

Estas amostras de sedimento foram liofilizadas e divididas em quantidades para análises dos elementos químicos e granulometria. Para a análise das frações totais separaram-se as amostras em alíquotas, onde esta foi atacada com ácido clorídrico 0,5M e aquela, com ácidos nítrico concentrado, fluorídrico e perclórico até a abertura total da amostra, e o resíduo final, dissolvido com ácido clorídrico concentrado. As análises dos elementos foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama.

Resultados e Discussão

Tyson (1995) utilizou a razão C/N para determinar a predominância de contribuição continental ou marinha na matéria orgânica presente nos sedimentos, a qual também é indicativa do grau de alteração diagenética e biológica da matéria orgânica. A matéria orgânica proveniente do continente pode ser identificada pelo alto teor de carbono e baixos conteúdos de proteína (<10%), resultando num alto valor para a razão C/N. Já o fitoplâncton possui massa corporal rica em proteína e representa grande parte da matéria orgânica de origem marinha presente nos oceanos. Com isso, os valores para C/N são menores para organismos marinhos.

De acordo com Bader (1955), a razão C/N com valores abaixo de 6 indica matéria orgânica de origem marinha e acima de 15 M.O. de origem continental. Os valores intermediários indicam mistura de fontes marinhas e continentais.

Para Saito *et al* (1989) valores de razão C/N acima de 20 indica M.O. de origem continental e entre 5 e 7 como proveniente de organismos marinhos. De acordo com Maglioca & Kutner (1964) valores para razão C/N acima de 10, indicam aumento de detritos vegetais, com elevado conteúdo de lignina e celulose.

Os resultados obtidos para os elementos maiores e traços analisados, encontram-se na tabela abaixo.

	TiO_2	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO
1	0,232	0,75	2,06	1,39	2,06	0,026
2	0,484	1,50	3,85	2,66	2,25	0,093
3	0,561	1,69	4,37	2,75	2,21	0,104
4	0,330	1,10	2,90	1,80	2,32	0,044
5	0,218	0,71	2,03	1,37	2,01	0,025
6	0,355	1,11	3,04	1,98	2,22	0,049
7	0,485	1,45	3,77	2,63	2,12	0,072
8	0,389	1,25	3,16	2,34	2,23	0,057
9	0,338	1,01	2,67	2,04	2,11	0,043
10	0,324	1,09	2,88	1,83	2,29	0,048

Fig. 01 - 1ª Coleta – 27/04/2004

	TiO_2	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO
1	0,175	1,19	2,92	2,11	2,41	0,081
2	0,419	1,63	4,16	2,91	2,23	0,130
3	0,586	1,29	3,20	2,25	2,43	0,058
4	0,422	1,86	4,70	3,57	2,13	0,137
5	0,597	1,32	3,21	2,36	2,49	0,085
6	0,461	1,30	3,20	2,32	2,31	0,091
7	0,583	1,63	4,26	2,71	2,39	0,127
8	0,405	1,17	2,86	2,11	2,37	0,070
9	0,450	1,28	3,23	2,19	2,42	0,061
10	0,337	0,98	2,39	1,80	2,34	0,058

Fig. 02 - 2ª Coleta – 05/10/2004

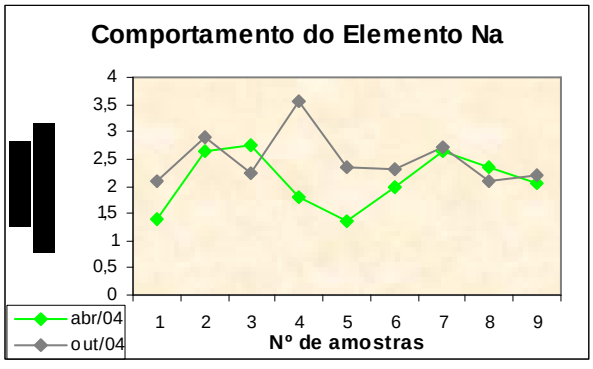


Fig. 03 –Sódio

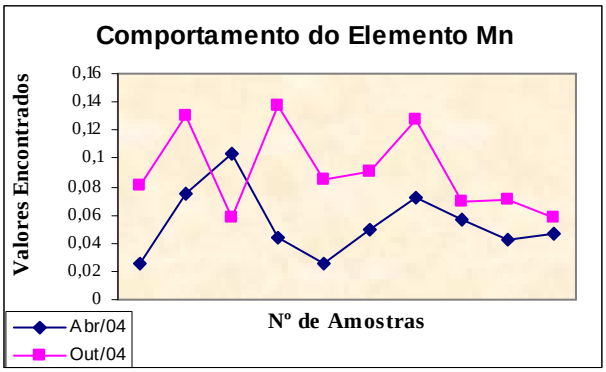


Fig. 04 - Manganês

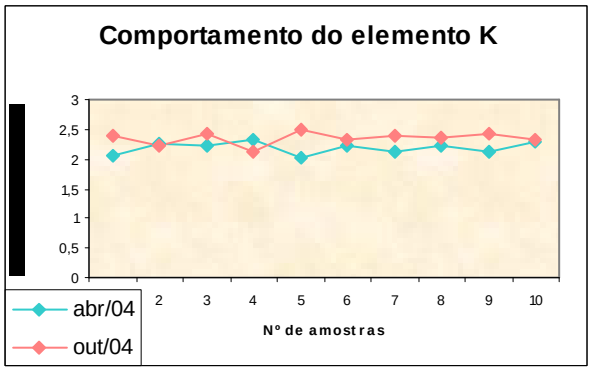


Fig. 05 - Potássio

ESTAÇÃO	RAZÃO C/N
1	15,05
2	14,54
3	14,35
4	18,91
5	8,13
6	9,95
7	12,12
8	11,08
9	9,60
10	8,95

Fig. 06 - 1ª Coleta - Razão C/N

ESTAÇÃO	RAZÃO C/N
1	13,43
2	13,98
3	8,38
4	8,77
5	12,33
6	9,20
7	10,00
8	13,00
9	10,70
10	9,55

Fig. 07 - 2ª Coleta - Razão C/N

Avaliando os dados das tabelas acima, verificamos que as concentrações de K, Mn e Na, que são elementos fortemente vinculados a materiais de alteração de rochas circundantes deste sistema, se apresentam inferiores no período de maior pluviosidade (1ª coleta) (Fig. 01), e superiores no período de menor pluviosidade (2ª coleta) (Fig. 02), o que não era esperado. É possível verificar o comportamento dos elementos nas figuras 03, 04 e 05. Já para os elementos Mg e em parte o Fe e Mn registraram aumento nas suas concentrações nos períodos de chuva. Quanto à razão C/N, esta apresentou uma tendência de fontes de M.O. intermediárias nas duas viagens (BADER, 1955) (Figs. 06 e 07). No caso do Ti, este se manteve abaixo dos valores encontrado para o ponto controle que não sofre influência do emissário.

Conclusões

Podemos afirmar que dos elementos estudados, o Manganês, Titânio e Ferro, apresentam algumas características antrópicas, o que nos auxilia para determinar a contaminação da Baia de Santos. Assim, baseado nos resultados demonstrados, podemos afirmar que os sedimentos apresentaram características continentais uma vez que os elementos K, Na, Mg e em parte o Fe e Mn e a razão C/N, relacionam-se, assim, com o transporte de sedimentos e solos do entorno do sistema de captação da Estação de Pré-Condicionamento.

Quanto ao comportamento adverso do Potássio, Manganês e Sódio, pode ser explicado se analisado a dinâmica de sedimentação da Baía e o sistema de correntes da região (Fig. 08).

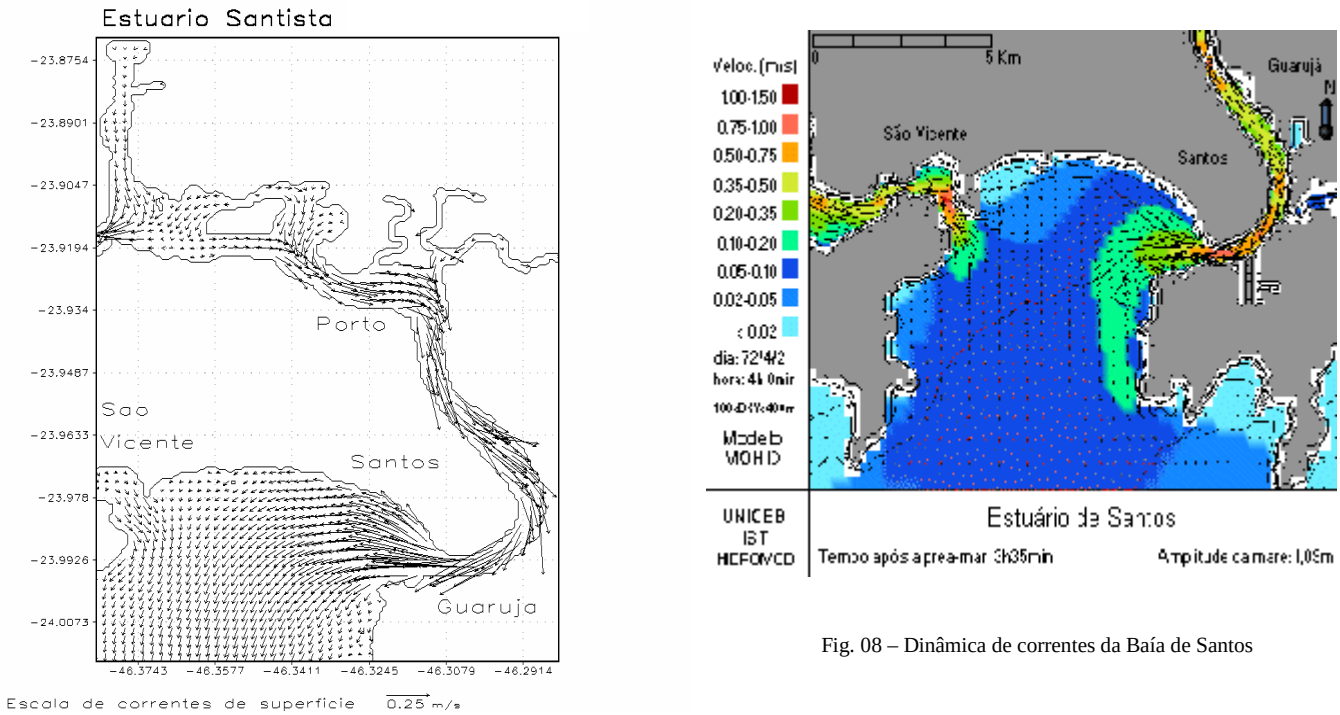


Fig. 08 – Dinâmica de correntes da Baía de Santos

Referências Bibliográficas

AZEVEDO, A. (1965) A Baixada Santista. Aspectos Geográficos. As bases Físicas. [Ed.] Azevedo, EDUSP, SP.Vol. 1.

ARASAKI, E. (2004) Sistemas predominantes de tratamento de esgoto na costa paulista – metodologia para tomada de decisão. Tese de Doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo – USP. 252p.

BADER, R. G. (1995) Carbon and nitrogen relations in surface and subsurface marine sediments. Geochimica Cosmochimica Acta, 7 (5/6): 205-211.

CETESB (1978) Poluição das águas no Estuário e Baía de Santos. Vol. 1.

MAHIQUES, M. M; MISHIMA & M. RODRIGUES. (1999) Characteristics of the Sedimentary Organic Matter on the Inner and Middle Continental Shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, Southesatern Brazilian margin. *Continental Shelf Research*, 19, 775-798.

MAGLIOCCA, A. & KUTNER, A, S. (1964) Conteúdo orgânico do sedimento de fundo da região de Cananéia. Publicação especial do Instituo Oceanográfico, Universidade de São Paulo. Nº. 195.

MANDAJI, D. & SÍGOLO, J. B. (2006) Conteúdo de Mn, Mg, Na, K, Ti e Fe em sedimentos marinhos. Aporte do Emissário de Santos. Congresso Brasileiro de Geologia (43): p. 67.

MAHIQUES, M. M. (1992) Variações temporais na sedimentação quartenária dos embaimentos da região de Ubatuba, Estado de São Paulo. Teses de Doutorado. Instituto de Oceanografia. Universidade de São Paulo – USP. 352p.

SAITO, Y; NISHIMURA, A. & MATSUMOTO, E. (1989) Transgressive and sheet covering the Shelf and upper slope off Sendai, Northeastern Japan. Marine Geology, 89 (3/4), p. 245-258.

TYSON, R. V. (1995) Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies. Chapman and Hall, London. .615p.

www.unisanta.br

Contaminações químicas naturais e antropogênicas na bacia do rio Goiana (PE): dados preliminares do levantamento das potenciais fontes

Adriana Baggio Garlipp[1], Maria de Souza Freitas Neta[1], Lúcia Maria Mafra Valença[1,2], João Adauto de Souza Neto[1,2], Eliane Valentim Honorato[3]

[1] Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: adrianabaggio@yahoo.com.br, maryafreitas@gmail.com
[2] Departamento de Geologia da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: lmmv@ufpe.br, adauto@ufpe.br
[3] Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN) – CNEN, Av. Prof. Luís Freire, 200, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-540, e-mail: valentim@cnen.gov.br

ABSTRACT

The Goiana river basin, located at the Pernambuco State, has presented a huge anthropogenic influence. Its water quality has showed a high degree of degradation mainly at two portions, the estuarine region and the Capibaribe Mirim river, one of the principals tributaries of the basin. Nevertheless, trace metal contamination in the sediments was never reported. In this manner, this project intends to quantify natural concentrations and anthropogenic alterations of trace metals, through geochemical analyses of bottom and core sediments from the most degraded portions of this basin. Additionally, the sedimentation rate will be obtained by the ^{210}Pb-derived chronology in the core samples. In this work the probable main sources of pollutants at this basin are presented.

Key words: trace metals, sediment, pollution sources, Goiana river basin.

INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações da humanidade tem sido o monitoramento das alterações ambientais para se compreender as implicações de várias atividades antropogênicas no meio ambiente. Tais atividades têm causado a dispersão dos chamados metais pesados, os quais causam preocupação principalmente devido aos possíveis efeitos adversos que podem ocasionar ao ambiente e à saúde humana, sendo exemplos Pb, Cr, Cu, Cd e Hg (Manahan, 1994).

O monitoramento destas alterações ambientais tem sido feito através da análise de importantes compartimentos do ambiente como ar, água, organismos vivos, solo e sedimentos. Os sedimentos têm sido preferencialmente utilizados para tal aplicação, pois nos mesmos as concentrações de substâncias contaminantes ficam registradas por um período relativamente longo, fornecendo um histórico das fontes naturais e antrópicas de contaminação no meio ambiente (Warren, 1981).

Os sedimentos também podem ser uma importante fonte de poluição, já que sob certas condições os contaminantes nos sedimentos de fundo podem ser liberados para a água e entrar na cadeia alimentar. Conseqüentemente, tais sedimentos agem tanto como aprisionadores quanto como uma fonte de contaminantes para o ambiente aquático, sendo reconhecidos como uma das maiores fontes de poluentes. Portanto, esses contaminantes podem fornecer um alto risco ao ambiente em larga escala, sendo necessário o seu monitoramento em intervalos regulares (IAEA, 2003).

No Estado de Pernambuco, a bacia hidrográfica do rio Goiana, localizada a cerca de 60 km a norte da capital encontra-se com a qualidade de suas águas comprometida. A Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH) tem feito a cada dois meses o monitoramento das águas em sete estações para toda a bacia, analisando parâmetros de qualidade da água, como temperatura, pH, oxigênio dissolvido, e coliformes termotolerantes. Segundo esta agência, o rio Capibaribe Mirim, um dos principais afluentes do rio Goiana, e o próprio rio Goiana apresentam o pior estado de degradação de toda a bacia, necessitando de controle e fiscalização das fontes responsáveis por seu estado atual (CPRH, 2005). Apesar da realização do monitoramento de suas águas, não existem dados a respeito das concentrações de metais pesados nesta bacia. Deste modo, o objetivo do presente projeto é estabelecer os níveis naturais e antropogênicos de metais pesados nos rios Capibaribe Mirim e Goiana, evidenciando as concentrações de metais que se encontram biodisponíveis. Visto que o presente projeto teve início em maio/2007, neste resumo serão apresentados os resultados referentes ao levantamento das fontes naturais e das atividades antropogênicas instaladas na região, como sendo os prováveis agentes causadores da degradação ambiental desta área.

ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do rio Goiana apresenta uma área de drenagem de 2.878,30 km^2, com uma população de aproximadamente 465 mil habitantes. Três sub-bacias compõem a bacia do rio Goiana: a sub-bacia do rio Capibaribe Mirim, a do rio Tracunhaém e a do rio Goiana, que é formado pela junção dos dois primeiros, a qual ocorre a cerca de 3 km a leste da cidade de Goiana e a 15 km da desembocadura (CPRH, 2005).

A sub-bacia do Capibaribe Mirim ocupa a porção norte da bacia do rio Goiana, e abrange cerca de 54% da área desta. O rio principal desta sub-bacia, o Capibaribe Mirim, nasce no município de São Vicente Férrer, no limite entre as Zonas da Mata e do Agreste, e percorre cerca de 66 km da nascente até a junção com o rio Tracunhaém (Fig.1). As principais cidades banhadas por este rio são Timbaúba e Macaparana (CPRH, 2003).

A maior parte desta sub-bacia localiza-se sobre gnaisses migmatíticos do Embasamento Cristalino. Pouco após a junção do rio Siriji ao Capibaribe Mirim, este passa a desenvolver seu curso sobre arenitos e argilitos da Formação Barreiras. Na junção do rio Capibaribe Mirim com o Tracunhaém inicia-se a região estuarina passando a sofrer influência marinha. Desse ponto até a desembocadura o rio Goiana atravessa terrenos calcários (Formação Gramame de idade mesozóica) subjacentes e sedimentos quaternários (CPRH, 2003).

METODOLOGIA A SER UTILIZADA

Serão obtidas as concentrações geoquímicas totais e biodisponíveis de metais pesados (Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Ni, Zn, As, Hg) nos sedimentos superficiais e de testemunhos de fundo dos rios Capibaribe Mirim e Goiana. Para tanto serão realizadas duas extrações de metais em cada amostra, através de um ataque total e de um ataque fraco. O ataque total será feito com HNO_3 e HF utilizando-se 0,5 g de cada amostra. No caso da análise de Hg será realizada a geração de vapor frio. O ataque fraco será realizado utilizando-se HCl 0,5 M (Sutherland, 2002). Através deste ataque será possível avaliar a biodisponibilidade dos metais pesados nas amostras de sedimentos. Os extratos serão analisados em espectrômetro de absorção atômica de chama convencional (Varian AA 110) acoplado com forno de grafita no Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN/CNEN).

Será igualmente realizada a datação dos sedimentos dos testemunhos pelo método ^{210}Pb, a qual permitirá detectar a variação secular das concentrações dos metais pesados a serem obtidas, permitindo o melhor estabelecimento dos níveis naturais (*background*) de tais concentrações para a área. Para a determinação do ^{210}Pb dos sedimentos será adotada a metodologia de Godoy *et al*. (1998): determinação da atividade do ^{226}Ra e ^{210}Pb total para obtenção da atividade do ^{210}Pb não suportado (atmosférico) envolvendo a dissolução da amostra, separações e purificações sucessivas dos concentrados de ^{226}Ra e ^{210}Pb utilizando-se, respectivamente, carreadores de Ba e Pb para obtenção quantitativa dos precipitados e quantificação das perdas nas diversas etapas.

Acoplado ao estudo geoquímico dos sedimentos superficial e de testemunhos do fundo das drenagens estudadas, será feito um estudo sedimentológico (análises granulométricas, morfoscópicas, de textura superficial e composicional) a fim de integrar o quadro da dinâmica dos processos sedimentares na área investigada.

DADOS PRELIMINARES: LEVANTAMENTO DAS FONTES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS POTENCIALMENTE RESPONSÁVEIS POR ALTERAÇÕES GEOQUÍMICAS NA ÁREA DE ESTUDO

O cultivo da cana-de-açúcar é a atividade predominante na área estudada, apresentando diversas usinas instaladas na região. Dentre os impactos negativos provocados por esta atividade agrícola destaca-se o uso de insumos industriais, alguns com alto poder de contaminação do solo e dos recursos hídricos por substâncias químicas, a exemplo de fertilizantes, herbicidas e pesticidas. Também se verifica a existência de unidades de criação de aves e suínos, bem como de abatedouros desses animais (incluindo matadouros municipais) sem sistema de esgoto e tratamento dos resíduos compatíveis com o reconhecido potencial poluidor de tais atividades (Fig. 1).

Além disso existem atividades industriais ali instaladas, como indústrias de papel/papelão, química, têxtil, mineral (e.g. exploração de depósitos de areia, cascalho e argila) e outras atividades dotadas de elevado potencial degradador do meio ambiente, como curtumes e a carcinicultura (Fig. 1). Como exemplo deste último, pode-se citar o maior empreendimento de carcinicultura do litoral pernambucano, a empresa Atlantis Aquacultura, localizada no estuário do rio Goiana, que realiza o cultivo e beneficiamento de camarão marinho. Cabe ressaltar que tal atividade afeta de forma significativa esse tipo de ecossistema, sendo que os principais impactos causados por esta atividade estão relacionados com o desmatamento do manguezal para a construção de viveiros, e o lançamento de efluentes no estuário com elevadas concentrações de sólidos em suspensão (Garlipp, 2006; Lacerda *et al.*, 2006).

Também se destaca como um dos responsáveis pelos efeitos negativos na qualidade ambiental da região estudada a expansão acelerada dos núcleos urbanos localizados em seu entorno, em grande parte desprovidos de rede de esgoto. As localidades banhadas por estes rios dispõem apenas de fossas sépticas e poços absorventes, soluções estas que são muitas vezes usadas para depositar os resíduos de origem industrial (CPRH, 2003).

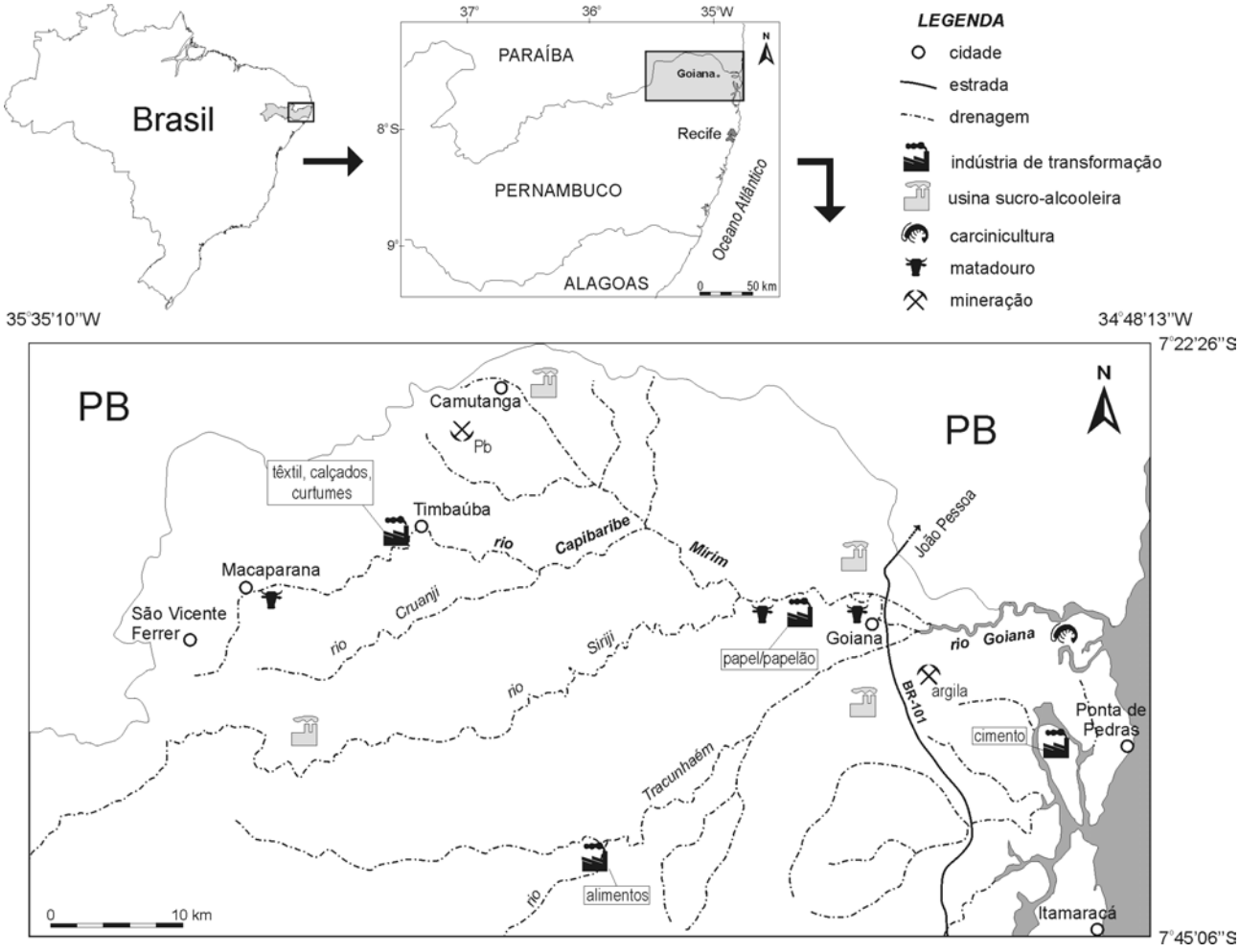


Figura 1. Localização da área de estudo, o rio Goiana e um de seus principais tributários, o rio Capibaribe Mirim, com as prováveis fontes de poluição atualmente na bacia hidrográfica.

Como fator natural possivelmente responsável por alterações geoquímicas na área de estudo pode-se citar uma ocorrência de chumbo localizada a SW do município de Camutanga (Fig. 1). Neste local, a rocha mineralizada trata-se de um pegmatito que contém minerais de interesse econômico, como galena (PbS), cerussita ($PbCO_3$), barita ($BaSO_4$), e calcopirita ($CuFeS_2$), os quais ocorrem como preenchimento de fraturas. A galena apresenta grãos que chegam a 1 cm de comprimento. Existem no local poços de pesquisa e galerias semi-aterrados, onde foi explotado o minério no passado (Brasil, 1984), porém atualmente tal atividade encontra-se paralisada. O chumbo presente no material desta atividade de extração pode ter sido, e ainda estar sendo, lixiviado pelas águas pluviais e fluviais, sendo carreado para as drenagens da área investigada, e portanto, pode estar se dispersando em toda a área até atingir a região estuarina.

CONCLUSÕES PRELIMINARES

O levantamento das principais fontes de contaminação da bacia do rio Goiana nos permite ter uma idéia do estresse ambiental ao qual esta área ambientalmente sensível tem sido submetida por um longo período. Este fato suscita a necessidade da realização de um diagnóstico e monitoramento geoquímico da região, já que a população local é extremamente dependente dos recursos naturais disponíveis. Através dos resultados a serem obtidos neste projeto será possível conhecer qual o potencial que tais sedimentos apresentam para a contaminação das águas dos rios Capibaribe Mirim e Goiana, as quais são também usadas para o abastecimento da população e irrigação de plantações. Adicionalmente, o estudo sedimentológico em amostras superficiais de fundo e de testemunhos permitirá a caracterização litológica, a qual é importante para correlações da dinâmica costeira nos processos de sedimentação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. SUDENE. 1984. Projeto Cadastramento das Ocorrências Minerais do Estado de Pernambuco. Série Geologia Econômica n. 10. SUDENE/CONESP. Recife, Minérios de Pernambuco S.A. 226 p + Anexos.

CPRH. 2003. Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco. Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Recife, 214 p.

CPRH. 2005 Relatório de Monitoramento de Bacias Hidrográficas do Estado de Pernambuco. Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. 90 p.

GARLIPP, A.B. 2006. *Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto*. Tese de Doutorado (n.14). Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal (RN), 172 p + anexos.

GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, C.; SIMÕES, F.F.; MOZETO, A.A. 1998. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. *Radiation Protection Dosimetry*, 75: 111-115.

IAEA. 2003. *Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements*. TECDOC 1360. International Atomic Energy Agency, Viena. 130 p.

LACERDA, L.D.; VAISMAN, A.G.; MAIA, L.P.; SILVA, C.A.R.; CUNHA, E.M.S. 2006. Relative importance of nitrogen and phosphorus emissions from shrimp farming and other anthropogenic sources for six estuaries along the NE Brazilian coast. *Aquaculture*, 253: 433-446.

MANAHAN, S.E. 1994. *Environmental Chemistry*. 6th edition. Lewis Publishers, Boca Raton. 811 p.

SUTHERLAND, R.A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17: 353-365.

WARREN, L.J. 1981. Contamination of sediments by lead, zinc, and cadmium: a review. *Environmental Pollution* (Series B). 2: 401-436.

MODELAGEM GEOQUÍMICA DA DINÂMICA DOS NUTRIENTES EM UM PERFIL SEDIMENTAR NO SISTEMA ESTUARINO EM PORTO DE PEDRAS, ALAGOAS.

Lima, M. M. R. B. F.,(1) Moraes, A.S.,(1) Lima, E. A. M.(2)

(1) Programa de Pós-graduação em Geociências, Departamento de Geologia.
Universidade Federal de Pernambuco. e-mail: alex.moraes@ufpe.br
(2) CPRM, Serviço Geológico do Brasil, SUREG/Recife.

Abstract

This study evaluates the signature geochemistry of organic species and phosphorous contained in core of sedimentary profile in estuarine area of the Alagoas coast. The C/N, C/S, C/H and C/P ratios were calculated, allowing to individualize three different layers in function of the correlation of their characteristics, where the reason Si/Al was utilized like the main element of demarcation. By using the geochemical modeling of the nutrients preserved in the sediment, it was possible to propose a model for the behavior of the organic chemical species and their changes in the different layers of the sedimentary profile.

Keywords: Geochemical modeling, core profile sediments, organic matter

Introdução

Os sedimentos depositados em corpos aquáticos são portadores de processos biológicos, físicos e químicos que influenciam o metabolismo de todo o ecossistema, sendo distinguidos em duas camadas: a mais recente e a permanente (Esteves, 1998). A camada recente se caracteriza pelo alto teor de matéria orgânica, maior densidade de organismos bentônicos e grande atividade microbiana, devido à alta concentração de lipídeos, proteínas e carboidratos. Apresar de apresentar um aspecto mais homogêneo, é possível a existência de microcamadas no que refere a textura do sedimento quanto à distribuição de microrganismos (Petr, 1976). O estudo dos registros geoquímicos contidos nos sedimentos ao longo da sua deposição, é capaz de evidenciar a história dos impactos ambientais sofridos pelo ecossistema, bem como indicar quais os contaminantes que constituem a maior preocupação ambiental dentro do quadro evolutivo.

O registro geoquímico de um sedimento, pode indicar que sua "assinatura ambiental" está diretamente relacionada com todos os eventos ocorridos no local, ou regionalmente, cujos diagnósticos podem ser reconhecíveis através da interpretação de dados analíticos.

Objetivando estudar a evolução ambiental costeira de parte do litoral alagoano, foi analisado o testemunho de um perfil sedimentar de fundo em zona estuarina a partir dos teores das espécies orgânicas preservadas, ou seja, carbono orgânico, nitrogênio e enxofre total além do fósforo. Foram realizadas modelagens sobre a formação de compostos químicos em função das condições físico-químicas de preservação, utilizando a suíte de aplicativos CHESS (Chemical Equilibrium with Species and Surfaces), que é uma ferramenta para interpretação de sistema onde ocorram espécies iônicas e suas interações com o meio (van der Lee & De Windt, 2000).

Num perfil sedimentar caracterizado por variações na relação Si/Al com a profundidade são refletidas as etapas intermediárias de partículas grossas e finas (Martins et al., 2005).

Metodologia

O perfil estudado compreende 33 cm de sedimentos holocênicos obtidos com amostrador do tipo COSAC® (Coletor de Amostras de Sedimentos Indeformados), desenvolvido pelos componentes do grupo de pesquisa. O sistema de amostragem desse equipamento permite retirar o testemunho sem contato com o ar, que é armazenado em cilindros, evitando-se deformações durante o transporte. Posteriormente, o perfil foi seccionado em intervalos de 3 em 3 centímetros, e em seguida guardado em freezer em sacos plásticos hermeticamente fechados. Parte dessa amostragem foi desidratada em estufa a 40ºC por 48 horas, para pulverização a 200 mesh e homogeneização, antes dos procedimentos de análise química.

Os teores de carbono orgânico, nitrogênio, hidrogênio e enxofre total da matéria orgânica foram determinados por análise elementar (cromatografia gasosa a combustão instantânea), utilizando-se um equipamento Carlo Erba EA 1110, do Departamento de Química Fundamental da UFPE. O fósforo foi analisado no laboratório Actlab's (Ontario, Canadá), pelo método Inductively Coupled Plasma (ICP).

Para esse trabalho utilizou-se a suíte de aplicativos CHESS, que trata de modelos hidrodinâmicos utilizando o método de Newton-Raphson. Para averiguação da dinâmica da matéria orgânica foram considerados teores das espécies menos oxidadas que constituem os ciclos do carbono, do nitrogênio e do enxofre.

Resultados e Discussão

Através da assinatura geoquímica dos componentes orgânicos e do fósforo contido nos sedimentos areno-argilosos do perfil analisado, foram calculadas as razões C/N, C/S, C/H e C/P e assim individualizadas 3 camadas distintas em função das suas características conjuntas, onde razão Si/Al foi o principal elemento balizador (figura 1).

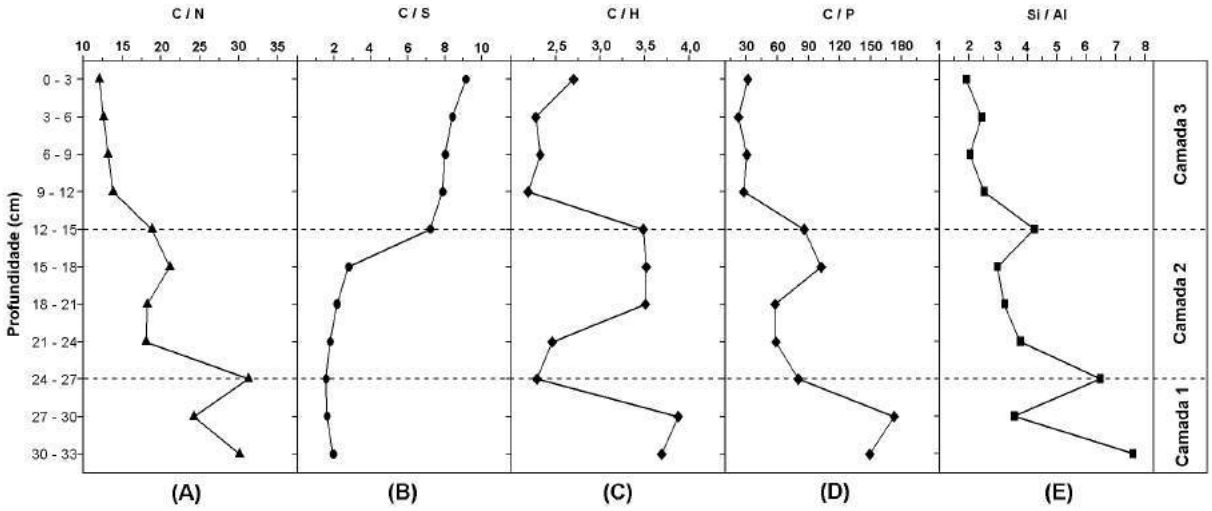


Figura 1 – Razões calculadas (A) C/N, (B) C/S, (C) C/H, (D) C/P e (E) Si/Al;

Os maiores valores da razão C/N encontram-se na Camada 1, que vai da base do perfil até a profundidade de 24-27 cm, e atingem valores acima de 25, configurando um compartimento com maior preservação de matéria orgânica de origem continental, enquanto a razão C/S mantém seus valores em torno de 2, representando uma zona com caráter mais redutor. Os valores observados na razão C/H nesta camada situam-se acima de 3,5, sugerindo que a matéria orgânica foi preservada com maior riqueza de grupos com cadeia aberta. Os elevados valores obtidos para a razão C/P que estão acima 150, indicam forte contribuição continental do material orgânico depositado. Verifica-se que a razão Si/Al possui seus valores mais elevados neste intervalo, indicando um significativo aporte de material siliciclástico, depositado sob condições de uma maior energia hidrodinâmica, tendo sido, entretanto, capaz de modelar sob condições anóxicas, a preservação das espécies orgânicas contidas nos sedimentos.

Na Camada 2, limitada entre as profundidades 24-27 cm até 12-15 cm, observa-se uma transição quanto ao comportamento da preservação da matéria orgânica, devido à redução dos valores de C/N em torno de 20, sugerindo um regime diferenciado de aporte e maturação, pois diminui seu caráter continental. A zona de redução continua mantida, indicada pela continuidade dos valores em torno de 2 da razão C/S. A razão C/H sofre variações nos seus teores, que vai de 2,5 até 3,5, sugerindo uma mudança no regime de preservação da matéria orgânica, possivelmente influenciado quantitativamente os grupos químicos moleculares de cadeia aberta. Verifica-se uma diminuição na razão C/P para valores em torno de 80, sugerindo uma maior influência marinha sobre o material depositado. A razão Si/Al apresenta valores em torno de 3, e segue uma tendência de maior influência de condições hidrodinâmicas mais amenas em direção ao topo do perfil devido ao aumento gradual do teor de argila em reação ao de areia.

A seção superior do perfil é delimitada pela Camada 3, região sob maior influência de fatores ambientais mais recentes. Assim, a razão C/N apresenta em direção ao topo, uma diminuição gradativa até atingir valores abaixo de 15, indicando uma maior contribuição marinha. A zona sob maior condição de oxidação do perfil é delimitada pelos maiores valores da razão C/S acima de 6. A razão C/H possui valores em torno de 2, sugerindo que por se tratar de uma zona de maior oxigenação sob a dinâmica das condições estuarinas, a matéria orgânica degradou-se mais acentuadamente, preservando, por outro lado, parte dos seus grupos funcionais mais resistentes, como por exemplo as estruturas aromáticas, dissociados de sua estrutura molecular que foi depositada. Uma menor contribuição continental também é observada pela razão C/P, mantendo baixos valores em torno de 30. A Camada 3 também é caracterizada pela diminuição gradativa dos valores da razão Si/Al no sentido do topo do perfil, atingindo valores em torno de 2, indicando assim uma nítida predominância dos sedimentos finos, lamosos, sobre a fração arenosa.

Os teores dos nutrientes modelados estão apresentados em função do Eh, sendo observado seu comportamento diante das variações das condições oxi-redutoras do meio (Figura 2).

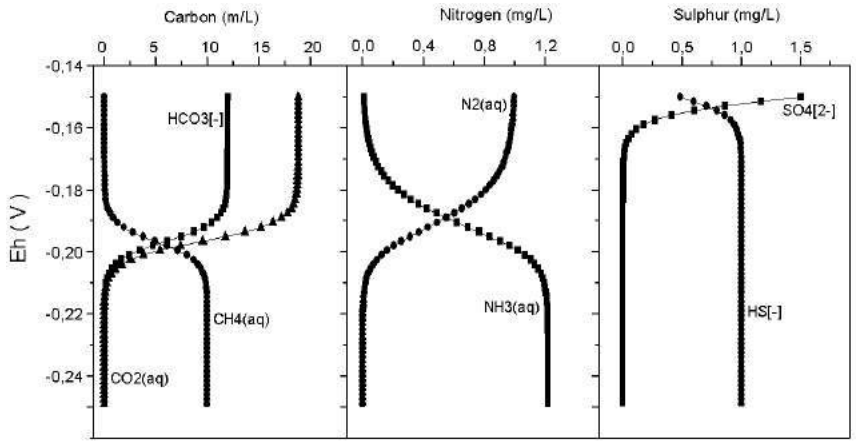


Figura 2 – Espécies químicas modeladas (carbono, nitrogênio e enxofre).

O carbono introduzido ao sistema representa a matéria orgânica que foi depositada como HCO_3^- e CO_2(aq) que são as formas aceitáveis de carbono para o modelo proposto. Assim, diante de condições mais oxidantes, o carbono ou HCO_3^- e CO_2(aq) possui estabilidade em sua forma quando o Eh varia de -0.15 V até valores próximos a -0.19 V. Na faixa de Eh em torno de -0.2 V existe a mudança na forma em que o carbono se preserva, passando de HCO_3^- e CO_2(aq) para CH_4(aq). Desta forma, todo carbono existente na zona de maior oxidação, é convertido em uma zona de maior redução, havendo assim, condições de adaptação e estabilização diferenciadas para as estruturas dos compostos orgânicos nos sedimentos.

De forma semelhante, ocorrem mudanças na forma do nitrogênio presente no sedimento, onde a atuação de bactérias nitrificantes e desnitrificantes são as responsáveis pela sua fixação ou liberação. Pode-se observar que ocorre a troca na forma de preservação do nitrogênio de N_2(aq) para NH_3(aq) quando o Eh varia entre -0,15V e -0.21V, aproximadamente. Neste intervalo, as condições oxi-redutoras do sistema fazem com que o meio se torne mais redutor, e o nitrogênio se preserve sob a forma de NH_3(aq), que o modelo reconhece como forma mais reduzida que no N_2(aq).

Para o enxofre, seu comportamento é diferenciado do carbono e do nitrogênio, pois sua estabilidade ao ambiente de variação nas condições de oxi-redução é menor, ou seja, é mais sensível às mudanças nas condições ambientais. Assim, na faixa de Eh que vai de -0.15V até -0.16V ocorre à mudança na forma de preservação do enxofre de SO_4^{2-} (forma mais oxidada) para HS^- (forma mais reduzida).

Conclusões

As camadas descritas no perfil sedimentar refletem o comportamento dos nutrientes quando submetidos às condições aeróbias e anaeróbias, que são reflexos das condições hidrodinâmicas de deposição dos sedimentos, caracterizadas por uma significativa predominância da fração argilosa para o topo do perfil.

Através da modelagem geoquímica dos nutrientes preservados no sedimento, foi possível propor um modelo para o comportamento de como as espécies químicas orgânicas sofrem mudanças nas diferentes camadas do perfil sedimentar. A zona mais redutora está delimitada como camadas 1 e 2, e contém as espécies sob a forma mais reduzidas de carbono (CH4(aq)), nitrogênio (NH_3(aq)) e enxofre (HS^-), compondo assim a camada permanente do ecossistema. A camada 3, mais superior, é portadora das espécies sob a forma mais oxidada (HCO_3^- e CO_2(aq), N_2(aq) e $SO4^{2-}$) é definida como a camada mais recente, ou de maior atividade bacteriana por conter valores mais elevados de Eh.

A delimitação da camada mais oxidada pelos valores de Eh menos negativos, pode ser definida como a região onde predominam os processos de acumulação de íons, onde as taxas de precipitação aumentam em função da elevação do valores de Eh. Esse fato pode ser determinante da limitação do nível onde ocorre a interrupção do fluxo de íons no sedimento, havendo profundas implicações nos processos de produtividade primária.

As razões estabelecidas neste trabalho juntamente com a modelagem geoquímica, foram capazes de propor um modelo que delimitou as camadas mais redutoras e mais oxidantes do perfil sedimentar. Ficou evidenciado que para uma mesma camada, ocorrem espécies que são mais susceptíveis que outras às ações do Eh do meio, tal como o enxofre que é mais atingido pelas variações do que o nitrogênio e o carbono.

O conjunto de dados analisados permite concluir que o sistema deposicional evoluiu de condições continentais, onde predominou um regime de maior energia, mudando gradativamente para condições mais oxidantes e de mais baixa energia, onde as razões C/N, C/S e C/P demonstram que já é sensível a influência marinha instalada na seção superior do perfil. Assim, é possível deduzir em função da passagem de sedimentos continentais para estuarinos, que houve um pequeno pulso de avanço marinho sobre o continente nesta região.

Agradecimentos

Agradecemos à empresa de transportes M. Fernando Gonzaga Ltda. pelo apoio financeiro relativo aos custos efetuados com análises químicas e trabalhos de campo.

Referências

Martins, M. Ferreira, A. M., Vale, C. 2005. PCB Composition in flood material and sediments from the Guadiana River Estuary, Ciencias Marinas, Ensenada, México, **31 1B:**285 – 291.

Petr, T. 1976. Bioturbation and excange of chemical-in the mud-water interface. *In:* Gorteman H. L. (eds) Interactions between sediments and fresh water. The Hague, Dr. W. Junk, pp.: 216 – 226.

Van der Lee, J. & De Windt, L. (Eds) 2000. CHESS: Tutorial and Cookbook. Update for version 2.5, User Manual Nr. LHM/RD/00/13, École des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 104 pp.

Geoquímica do Granodiorito-Tonalito Trilhado, greenstone belt do Rio Itapicuru, BA

Maria Fernanda Pereira Grisolia (maria.grisolia@ige.unicamp.br), Elson Paiva de Oliveira (elson@ige.unicamp.br).
Departamento de Geologia e Recursos Naturais (DGRN) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - BRASIL

Abstract

The petrography and geochemistry of the Trilhado granodiorite-tonalite are discussed. This granitic body is one of the oldest intrusion (ca. 2152 Ma) in the Rio Itapicuru greenstone belt and, in contrast with other granites, it is not deformed. The studied samples are calc-alkaline, magnesian and peraluminous, with negative Nb, and positive Sr anomalies on multi-element plots, suggesting an island-arc setting for their origin.

Palavras-chave: geoquímica; petrografia; granito; greenstone belt do Rio Itapicuru

Resumo

Resultados petrográficos e geoquímicos são apresentados para o Granodiorito-Tonalito Trilhado, *greenstone belt* do Rio Itapicuru. A sua importância para a evolução deste terreno está no fato que este corpo é uma das intrusões mais antigas (~2152 Ma) na seqüência vulcano-sedimentar e não está deformado, como outros corpos graníticos mais novos. O Granodiorito-Tonalito Trilhado tem características geoquímicas cálcio-alcalinas, é magnesiano e peraluminoso e pode ter-se formado em ambiente de arco magmático.

Introdução

O Granodiorito-Tonalito Trilhado é uma das intrusões graníticas mais antigas (cerca de 2152 Ma, cf. Mello *et al.* 2006) na seqüência vulcano-sedimentar do terreno granito-*greenstone belt* do Rio Itapicuru (GBRI), estado da Bahia. Ele não está deformado, como outros corpos graníticos regionais, provavelmente porque ele e algumas exposições de vulcânicas máficas e félsicas, com estruturas primárias preservadas, foram poupados da deformação por se encontrarem em áreas de baixa taxa de deformação. Neste resumo, são apresentados dados geoquímicos e petrográficos sobre o Granodiorito-Tonalito Trilhado, objetivando caracterizá-lo e contribuir para o entendimento do ambiente tectônico no qual deve ter-se formado.

Materiais e Métodos

Os minerais das amostras foram quantificados para fins de classificação de acordo com a nomenclatura internacional. Para a obtenção dos dados químicos, as rochas foram pulverizadas e a partir do pó foram confeccionados discos de vidros e pastilhas prensadas, e analisados por fluorescência de raios-x, no Instituto de Geociências, da Unicamp. Os dados químicos foram processados em planilha eletrônica e programa MINPET, incluindo cálculo de parâmetros classificatórios, razões entre elementos e plotes binários. Comparações com dados da literatura regional também foram feitos.

Contexto Geológico

O terreno granito-*greenstone belt* do Rio Itapicuru (GBRI), no nordeste do Cráton do São Francisco, é uma das regiões mais bem estudadas do Pré-cambriano do Nordeste brasileiro, sobretudo porque lá são conhecidas várias mineralizações auríferas hospedadas em zonas de cisalhamento (e.g. Silva *et al.* 2001). Esse terreno é provavelmente o resultado final da acresção de basaltos oceânicos e de um arco insular a um microcontinente durante a colisão entre blocos continentais há cerca de 2100 Ma (Carvalho & Oliveira 2002, Oliveira *et al*. 2004).

O GBRI assenta-se estruturalmente sobre um embasamento gnáissico-migmatítico e é constituído por um domínio inferior basáltico, sucedido por um domínio intermediário de vulcânicas ácidas e por um domínio superior de rochas sedimentares químicas e clásticas (Kishida & Riccio 1980, Davison *et al.* 1988 e Silva 1992). Esses domínios foram seccionados por corpos de gabros, tonalitos, granodioritos e granitos com idades concentradas em aproximadamente 2140-2160 Ma, 2130 Ma, 2110 Ma e 2080-2070 Ma (vide Oliveira *et al.* 2004, para uma síntese). A petrogênese e o significado geotectônico dos granitóides entre 2130 Ma e 2070 Ma estão relativamente bem conhecidos, pois se tratam, respectivamente, de intrusões de arco magmático e sin-colisionais. Entretanto, informações sobre

os corpos de 2140-2160 Ma são escassas. Cruz Filho *et al.* (2003a,b) interpretaram o batólito Nordestina (idade de 2155 ± 9 Ma) como uma suíte tonalito-trondhjemito-granodiorito (TTG) gerada por fusão parcial de crosta tholeiítica Paleoproterozóica (2,18-2,23 Ga). Rios *et al.* (2002) estudaram o maciço granítico Quijingue (2155 ± 3 Ma) e o interpretaram como tendo significativa participação de crosta arqueana em sua gênese.

O Granodiorito-Tonalito Trilhado aflora em uma área de aproximadamente 20 km^2, próximo ao médio curso do Rio Itapicuru. Ele é dominantemente constituído por tonalitos a granodioritos médios com ocasionais diques félsicos.

Petrografia

Oito amostras do Granodiorito-Tonalito Trilhado foram estudadas, sendo que três delas correspondem a diques félsicos (TRI-7, TRI-1B E TRI-1C). As amostras são faneríticas médias, com textura equigranular hipidiomórfica e constituída por quartzo, microclínio, plagioclásio, biotita, clinozoisita, zircão, apatita, monazita, carbonato e ilmenita. Em diagrama QAP modal correspondem a tonalito (Fig. 1).

Geoquímica

Os dados geoquímicos são apresentados nas figuras 1 a 4. Em diagrama normativo QAP (Fig. 1), nota-se que os diques félsicos são graníticos enquanto as rochas hospedeiras são granodioritos. Nos diagramas classificatórios de séries magmáticas, as rochas em estudo pertencem são cálcio-alcalinas (Fig. 2a), magnesianas (Fig. 2b), peraluminosas (Fig. 2c) e distribuem-se nos campos de granitos e trondhjemitos (Fig. 2d). Em diagrama de multi-elementos normalizados ao manto primitivo (Fig. 3), os padrões para os tonalito-granodioritos são típicos de rochas de arco, com anomalias negativas de Nb e positivas de Sr (com extrapolação do Nd, conforme a tendência de La e Ce). Por outro lado, os diques mostram anomalia negativa de Sr (utilizando o mesmo raciocínio anterior), sugerindo que são diferenciados tardios e empobrecidos em plagioclásio, que é o principal hospedeiro de Sr (substituí o Ca). Comparando com outros corpos graníticos vizinhos (Eficéas e Nego Val, cf. Costa 2005) e Nordestina (Cruz Filho et al. 2003), o Granodiorito-Tonalito Trilhado assemelha-se aos primeiros e forma uma série cálcio-alcalina (Fig. 4).

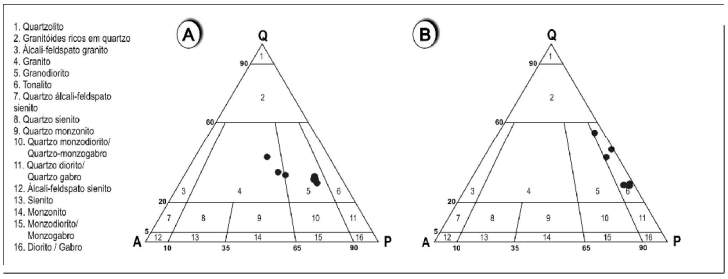


Fig.1: A. Plote normativo para as amostras do Granodiorito Trilhado em diagrama QAP; B. Plote modal para as amostras do Granodiorito Trilhado em diagrama QAP.

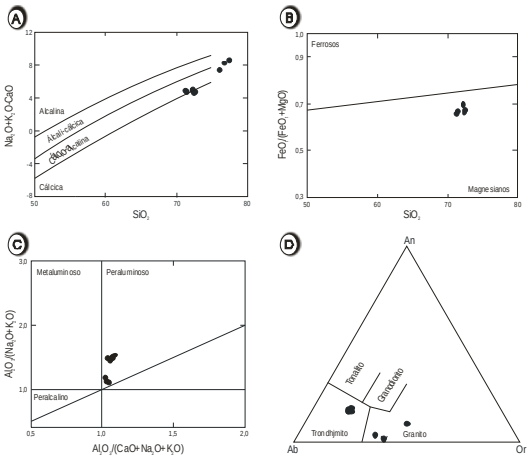


Fig. 2: Diagramas classificatórios. A. $Na_2O + K_2O – CaO$ *vs.* SiO_2; B. FeO_t (FeO_t + MgO) *vs.* SiO_2; (Frost et al. 2001) C. $Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$molar-$Al_2O_3/(Na_2O+K_2O+CaO)$molar; D.Albita-Anortita-Ortoclásio normativos (Barker 1979).

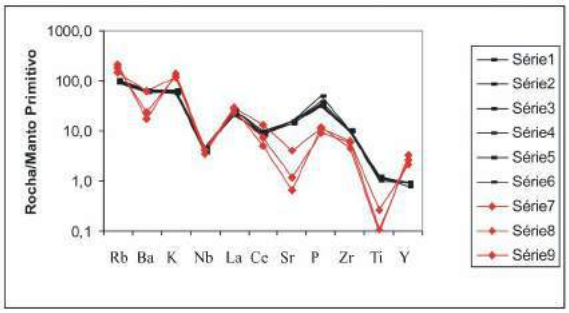


Fig. 3: Diagrama multi-elementos normalizados ao manto primitivo (Sun & McDonough 1989): (Séries 1,2,3,4,5 e 6 correspondem aos tonalitos-granodioritos TRI-1 A, TRI-1D, TRI-2, TRI-3, TRI-4, TRI-5 e TRI-6; Séries 7, 8 e 9 correspondem aos diques félsicos TRI-7, TRI-1B e TRI-1C).

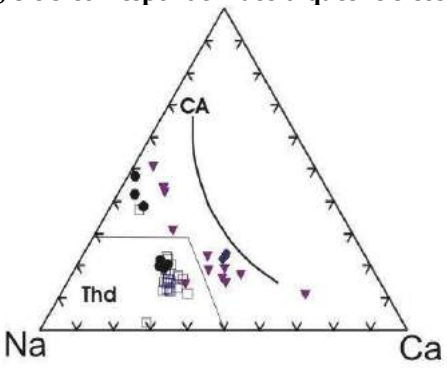


Fig. 4: A. Diagrama K-Na-Ca para as amostras do Granodiorito-Tonalito Trilhado (círculos), comparado com dados de Costa (2005) para Granodiorito Eficéias (triângulos invertidos) e Granodiorito Nego Val (losangos) e de Cruz Filho (2003) para o Batólito Nordestina (quadrados não preenchidos).

Conclusões

É difícil classificar o ambiente tectônico dessas rochas apenas com os dados geoquímicos, já que a abundância de elementos traço nestas rochas depende de vários fatores petrogenéticos, como: composição da fonte (crustal, mantélica ou mista, em diferentes proporções), cristalização do magma e alteração por fluidos. O plote dos dados caracteriza a suíte estudada como granodiorito-tonalito, peraluminosa, magnesiana e cálcio-alcalina. A comparação com corpos graníticos da área e com idades aparentemente similares, i.e. Eficéias, Nego Val e Nordestina, sugere que possam pertencer a um evento de formação de rochas em ambiente de arco magmático.

Agradecimentos: *Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida à* Maria Fernanda Pereira Grisolia.

Referências Bibliográficas

Barker F. (ed) (1979) Trondhjemites, dacites and related rocks. Elsevier.

Costa F.G. (2005). Geologia e gequímica do granitóide Eficéias, Greenstone Belt do rio Itapicuru, Bahia.Trabalho de conclusão de curdo, graduação em geologia. Universidade estadual de Campinas (UNICAMP), instituto de Geociências. Campinas, SP.

Cruz Filho B.E., Conceição H., Rios D.C., Rosa M.L.S., Marinho M.M. (2003). Geologia, petrografia e litogeoquímica do batólito trondhjemítico Nordestina, Núcleo Serrinha, Nordeste da Bahia. Revista Brasileira de Geociências 33:175-186.

Davison I., Teixeira J.B.G., Silva M.G., Rocha Neto M.B., Matos F.M.V. (1988). The Rio Itapicuru Greenstone Belt, Bahia, Brazil: structure and stratigraphical outline. Precambrian Res. 42: 1-17.

Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D. 2001. A Geochemical Classification for Granitic Rocks. *Journal of Petrology*, **32**:2033-2048.

Kishida A., Riccio L. (1980). Chemostratigraphy of lava sequences from the Rio Itapicuru Greenstone Belt, Bahia, Brazil. Prec. Res. 11: 161-178.

Mello EF, Xavier RP, McNaughton NJ, Hagemann SG, Fletcher I, Snee L (2006) Age constraints on felsic intrusions, metamorphism and gold mineralisation in the Paleoproterozoic Rio Itapicuru greenstone belt, NE Bahia State, Brazil. Miner. Deposita 40: 849-866.

Oliveira E.P., Carvalho M.J., McNaughton N.J. (2004). Evolução do segmento norte do orógeno Itabuna-Salvador-Curaçá: cronologia da acresção de arcos, colisão continental e escape de terrenos. Geologia USP, Série Científica 4: 41-53.

Silva M.G. (1992). O Greenstone Belt do Rio Itapicuru: uma bacia do tipo *back arc* fóssil. *Rev. Bras. Geociências*, **22**: 157-166.

Silva M.G., Coelho C.E.S., Teixeira J.B.G., Alves da Silva F.C., Silva R.A., Souza J.A.B. (2001). The Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil: geologic evolution and review of gold mineralization. Mineralium Deposita 36: 345-357.

Sun, S.-S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotope 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 Publication 42, 313-345.

Sr-Nd ISOTOPE DATA OF THE HIGH-TiO_2 BASALTS WITHIN THE CENTRAL PORTION OF THE SERRA DO MAR DYKE SWARM: EVIDENCE FOR THE CONTRIBUTION OF THE SUBCONTINENTAL LITHOSPHERIC MANTLE?

Artur Corval[1] (artur.corval@gmail.com), Sergio Valente[1 2 3], Beatriz Paschoal Duarte[1], Thiago Dutra[1], Robert M. Ellam[4], Anthony E. Fallick[4] and Ian Gordon Meighan[5]

1 - Faculty of Geology, UERJ. São Francisco Xavier Street, 524 Maracanã - RJ 20550-900.
2 - Department of Geosciences, UFRuralRJ. BR 465 Km 7 Seropédica RJ 23890-000.
3 - CNPq research schoolarship.
4 - Scottish Universities Research and Environmental Centre, Rankine Avenue, Scottish Enterprise Technology Park, East Kilbride G75 0QF, Scotland, UK.
5 - The Queen's University of Belfast, University Road, Belfast, BT7 1NN, Belfast, UK.

Abstract

Tholeiitic basalts of Early Cretaceous age (*ca*.132 Ma) integrate the Serra do Mar Dyke Swarm in Southeastern Brazil. The dolerites are included in a transitional tholeiitic series that can be divided in a low-TiO_2 and high-TiO_2 suites on a geochemical basis. This short paper is focused in the high-TiO_2 dolerites. Major element concentrations and incompatible trace elements ratios indicate AFC without changing of the fractionating assemblage as the likely evolutionary process for the high-TiO_2 suite in the central portion of the Serra do Mar Dyke Swarm. The parental composition have La/Yb_N and La/Nb_N >1 pointing to a predominantly contribution from the subcontinental lithospheric mantle in the generation of the high-TiO_2 basalts. This paper presents preliminary Sr-Nd isotope data that suggest the probable involvement of enriched components in the generation of the high-TiO_2 basalts of Serra do Mar Dyke Swarm.

Keywords: Tholeiitic basalts, subcontinental lithospheric mantle and dykes.

1. Introduction:

The Serra do Mar dykes intrude gneisses and granitoids of the Neo-Proterozoic/Silurian, Ribeira Orogen (Heilbron *et al*., 2004) within the state of Rio de Janeiro. The swarm extends from Resende and Parati, closer to São Paulo, northwards up to south of Espírito Santo. The dolerites are included in a transitional tholeiitic series that can be divided in low- and high-TiO_2 suites, which is indicative of a geochemical provinciality in a local scale. The geochemical provinciality is one of the most relevant aspects concerning the continental basalt provinces. Such provinciality has been attributed by many authors to either distinctive partial melting degrees of a single mantle source or derivation from different mantle sources (*e.g.* Gibson *et al*., 1995).

Major and trace element data have been used to put constrains on possible mantle sources for the high-TiO_2 suite (*e.g.* Valente, 1997; Corval, 2005). This paper presents isotope (Sr-Nd) data obtained for thirteen samples of the predominantly high-TiO_2 suite within the central portion of the Serra do Mar Dyke Swarm. In addition, the contribution of the subcontinental lithospheric mantle in the generation of these dolerites is discussed on the basis of trace element and Sr-Nd data.

2. Petrogenetic models of the high-TiO_2 suite:

Previous works have showed that AFC (Assimilation and Fractional Crystallization) without changing of the fractionating assemblage is the likely evolutionary process for the high-TiO_2 suite in the central portion of the Serra do Mar Dyke Swarm (Corval, 2005). AFC models revealed that Zr, Y, Nb and Ba concentrations in these dolerites can be explained by a maximum of 30% of AFC (Corval *et al*., 2005). Regional comparative studies (Corval, 2005) have shown that the predominantly high-TiO_2 suite within the Serra do Mar Dyke Swarm closely resembles the Urubici basalts of the Paraná-Etendeka province (Peate *et al*., 1992).

The $La/Yb_{(N)}$ (9,18) and $La/Nb_{(N)}$ (1,98) ratios (Fig.1) of the parental composition (sample RJ-19) show that the predominantly high-TiO_2 basaltic suite in the Serra do Mar Dyke Swarm can be associated with an enriched source. Such enriched source is likely to be represented by the subcontinental lithospheric mantle taken as a major enriched reservoir (*e.g.* Hawkesworth *et al*., 1992). This is in general agreement with models showing the exclusive role of the

subcontinental lithospheric mantle in the genesis of continental basalts elsewhere (*e.g.* Paraná-Etendeka) as pointed out by some authors in recent papers (*e.g.* Marques and Ernesto, 2004).

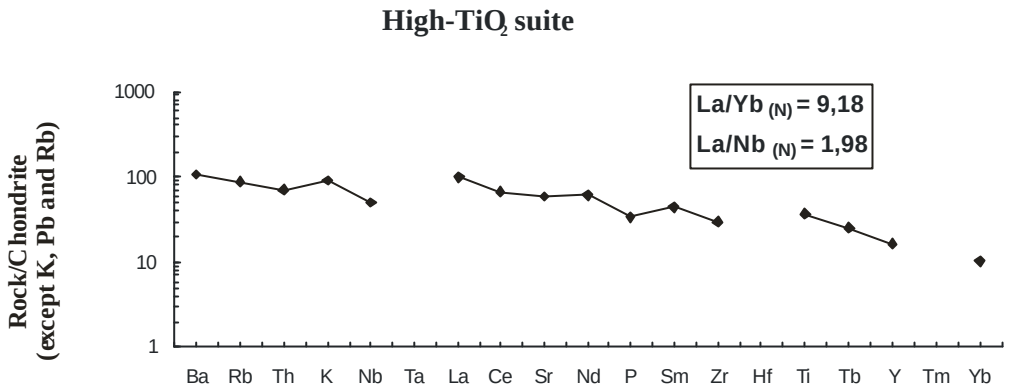


Figure 1: Chondrite-normalized multielement diagram (Thompson, 1982) displaying Nb negative anomaly for sample RJ-19, representative of the parental composition of the high-TiO_2 suite within the Serra do Mar Dyke Swarm.

3. Sr-Nd isotope data:

Sr-Nd isotope data were obtained for the predominantly high-TiO_2 suite located in the central portion of Serra do Mar Dyke Swarm (Fig. 2).

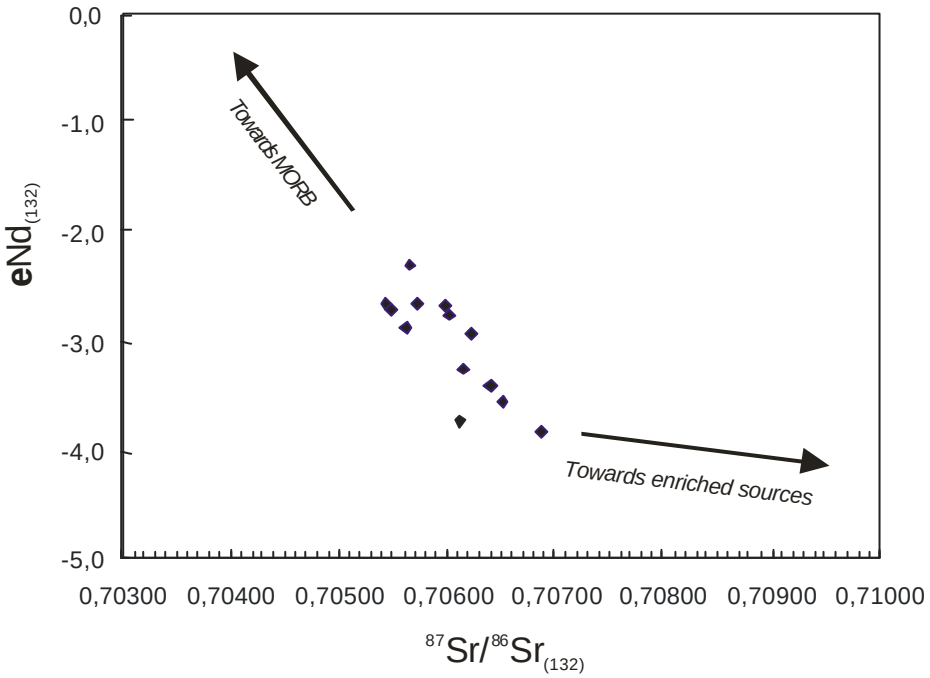


Figure 2: Sr-Nd isotope data (corrected for 132 Ma) for thirteen samples of the high-TiO_2 basalts of the Serra do Mar Dyke Swarm (diamonds). Arrows indicate possible trends towards MORB and enriched sources.

Measured values were corrected for 132 Ma, which is the preferred age for the tholeiitic dykes in Rio (Guedes *et al*., 2005). The basalts of the high-TiO_2 suite have values for $^{87}Sr/^{86}Sr_{(132)}$ ranging from 0.705452 to 0.706883 and those for $eNd_{(132)}$ are between -0.2 and -3.8. The enriched compositions of these dolerites are partly a result from crustal contamination as shown by the AFC models proposed in earlier works (Corval *et al*., 2005). Nevertheless, the enriched Sr-Nd isotope compositions of the least contaminated parental liquids may also have been inherited from their sources. Such compositions point to the SCLM as a major source for these dolerites. Nevertheless, the Sr-Nd isotope compositions of the high-TiO_2 dolerites plot well within possible mixing lines involving enriched (*eg*., SCLM or EM2)

and depleted (*ie.*, MORB) sources (Figure 2) and derivation from mixing components has also to be considered in their petrogenesis.

Acknowledgments: Artur Corval and Thiago Dutra hold a CAPES schoolarship in the FGEL-UERJ. Sérgio Valente holds a CNPq research schoolarship.

References:

Corval A. 2005. *Petrogênese das suítes basálticas toleíticas do Enxame de Diques da Serra do Mar nos setores central e norte do estado do Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 92 p.

Corval A., Valente S., Duarte B. P., Dutra T. 2005. Modelos de assimilação e cristalização fracionada para a suíte de alto-TiO_2 do Enxame de Diques da Serra do Mar. *In*: SBG, IV Simpósio de Geologia do Sudeste e XIII Simpósio de Geologia de Minas Gerais, volume único, Boletim dos Resumos, p. 37.

Gibson S.A., Thompson R.N., Dickin A.P., Leonardos O.H. 1995. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, **136**:149-165.

Guedes E., Heilbron M., Vasconcelos P.M., Valeriano C.M., Almeida J.C.H., Teixeira W., Thomaz Filho A. 2005. K–Ar and $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages of dykes emplaced in the onshore basement of the Santos Basin, Resende area, SE Brazil: implications for the south Atlantic opening and Tertiary reactivation. *Journal of South American Earth Sciences*, **18**:371-382.

Hawkesworth C.J., Gallagher K., Kelley S., Mantovani M., Peate D.W., Regelous M., Rogers N.W.1992. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. *In*: B.C Storey., T. Alabaster, R.J. Pankhurst (eds.) *Magmatism and the causes of continental break-up*. Special Publication of the Geological Society of London, 68, pp.: 221-240.

Heilbron M., Pedrosa-Soares A.C., Campos Neto M.C., Silva L.C., Trow R.A.J., Janasi V.A. 2004. Província Mantiqueira. *In*: V. Mantesso-Neto, A.Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito-Neves (eds.) *Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. SBG-SP, primeira edição, Editora Beca, pp.: 203-234.

Marques L.S. & Ernesto M. 2004. O magmatismo Toleítico da Bacia do Paraná. *In*: V. Mantesso-Neto, A.Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito-Neves (eds.) *Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. SBG-SP, primeira edição, Editora Beca, pp.: 245-263.

Peate D.W., Hawkesworth C.J., Mantovani M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, **55**:119-139.

Thompson R.N. 1982. Magmatism of the British Tertiary volcanic province. *Scot. Geol.*, **18**:49-107.

Thompson G., Humpphris S.E., Schilling J.G. 1983. Petrology and geochemistry of basaltic rocks from the Rio Grande Rise, South Atlantic: Deep Sea Drilling Project Leg 72, Hole 516F. *In:* Inicial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 72, U.S. Governament Printing Office, Washington D.C., pp.:457-466.

Valente S.C. 1997. *Geochemical and isotopic constraints on the petrogenesis of the Cretaceous dykes of Rio de Janeiro, Brazil*. PhD. Thesis, The Queen's University of Belfast, 366 p.

CERTIFICAÇÃO DE UM MATERIAL DE REFERÊNCIA DE ROCHA PARA GEOQUÍMICA ANALÍTICA: BRP-1 (Basalto de Ribeirão Preto)

Cotta A. J. B.[1], Enzweiler J.[2] & Nardy A.J.R.[3]

1. Departamento de Geologia e Recursos Naturais- DGRN, UNICAMP, aloisio@ige.unicamp.br
2. Departamento de Geologia e Recursos Naturais- DGRN, UNICAMP, jacinta@ige.unicamp.br
3. Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE, UNESP, Rio Claro, SP, nardy@rc.unesp.br

ABSTRACT

Reference materials (RM) are used in QC/QA and are essential to calibrate instruments used in chemical analysis of samples with complex matrices. This paper describes the certification of a new RM, named BRP-1 (Basalt of Ribeirão Preto). The sample (160 kg) was crushed and sent to the USGS (Denver, USA), where it was pulverized, homogenized and split into 1920 bottles, with 55 g each. Back to Brazil, the homogeneity between bottles was confirmed by WDXRF. Additionally, the minimum representative mass for the main constituents of BRP-1 was determined by μ-SXRF. These results showed that major, minor elements (Si, Ti, Fe, Ca, Mn and K) and trace elements (Ba, Co, Cu, Rb, Sr, Zn and Zr) are homogenous in portions of 1 mg and 11 mg, respectively. The chemical characterization was made by 18 international laboratories and 8 Brazilian laboratories. Each laboratory received two bottles of BRP-1 and one of a RM used for quality control (QC). Until April of 2007, 26 laboratories provided their results, with which reference values and uncertainties were calculated for 44 constituents of BRP-1. The calculation of each reference value included data of proven traceability from at least six 10 laboratories using two or more analytical techniques.

Keywords: Reference values and uncertainties, reference material, basalt.

INTRODUÇÃO

Materiais de referência (MRs) desempenham um papel fundamental em todas as áreas onde resultados analíticos são necessários. Seus principais usos incluem a validação de métodos, calibração de instrumentos, controle e garantia de qualidade (CQ/GQ). Por definição MR "*é um material suficientemente homogêneo e estável com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, as quais foram estabelecidas para serem adequadas ao pretendido uso em um processo de medição*" (Guia 35 da ISO, 2006).

A certificação de um MR pode ser definida como a integração do programa de caracterização com os testes de homogeneidade e de estabilidade, que resulta na indicação dos valores de referência, suas incertezas, e no estabelecimento da rastreabilidade metrológica (van der Veen et al., 2001).

Os primeiros registros da produção de MRs de rochas no Brasil datam da década de 1970 quando o Prof. Pedro Sampaio Linhares, da Universidade Federal da Bahia, iniciou a preparação de dois MRs, basalto (BB-1) e granito (GB-1) (Linhares & Barbosa, 1982). Infelizmente essas amostras foram preparadas em quantidade relativamente pequena (≤10 kg) e a sua caracterização não atende aos requisitos de um MR.

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP) já preparou e distribui um número apreciável de MRs geológicos, principalmente de matérias-primas minerais usadas em laboratórios do setor de produção. O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) recentemente retomou a produção de MRs geoquímicos de minérios, por isso poucos MRs estão disponíveis.

Diferentemente dos setores mineral e industrial, para os quais já existem MRs nacionais, os laboratórios de geoquímica analítica, especialmente os envolvidos com análises de rochas, ressentem-se da ausência de MRs preparados e distribuídos no Brasil, e têm que recorrer aos internacionais para suas necessidades, os quais são relativamente caros e disponibilizados em pequenas porções.

Devido à inexistência de MRs de rochas produzidos no Brasil, um projeto colaborativo entre pesquisadores das Universidades Estaduais de Campinas (UNICAMP) e Júlio de Mesquita Filho (UNESP, Rio Claro), dos Serviços Geológicos do Brasil (CPRM) e dos Estados Unidos (USGS) e da Associação Internacional dos Geoanalistas (IAG) foi iniciado em 2004 com o objetivo de produzir dois MRs. Este trabalho descreve a certificação do primeiro deles, chamado BRP-1 (Basalto de Ribeirão Preto).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Coleta e preparação do material

A primeira amostra é um basalto, coletado (160 kg) no município de Ribeirão Preto (SP). Os blocos coletados foram fragmentados (< 5cm) e enviados ao USGS (Denver, USA), onde foram britados e pulverizados em moinho de bolas revestido com alumina cerâmica, até mais que mais que 98 % do material ficasse menor que 75 μm. Todo o pó foi homogeneizado em misturador em V por 24 horas e depois dividido em mesa rotatória, resultando em 1920 frascos com 55 g do material. A preparação de BRP-1 foi realizada à semelhança do normalmente empregado para os MRs litogeoquímicos distribuídos pelo USGS.

Teste de homogeneidade entre frascos

A homogeneidade é uma das mais importantes características de MRs. É a homogeneidade que garante que os valores de referência, que são calculados a partir de análises de alguns frascos, sejam válidos para todo o lote do material.

De volta ao Brasil, 20 frascos de BRP-1 foram tomados (1 a cada 100 produzidos) para o teste de homogeneidade entre frascos. Elementos maiores, menores e 14 elementos-traço foram determinados em duplicata por fluorescência de raios X (WDXRF), segundo Vendemiatto & Enzweiler (2001) com pequenas alterações.

A estes dados aplicou-se o teste de "Homogeneidade Suficiente", como descrito por Fearn & Thompson (2001). Os resultados do teste mostraram que todos os elementos maiores, menores e 14 elementos-traço (Ba, Ce, Cu, Ga, Nb, Rb, S, Sc, Sr, V, Y, Zn e Zr) encontram-se homogeneamente distribuídos entre os frascos de BRP-1.

Teste de homogeneidade dentro do frasco

Este teste objetiva estabelecer a menor alíquota do material que deve ser analisada para que os valores de referência e incertezas permaneçam válidos.

Para investigar a homogeneidade dentro do frasco, 2 pastilhas prensadas de BRP-1 foram analisadas por microfluorescência de raios X com fonte síncrotron (μ-SXRF). As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) situado em Campinas-SP.

Os elementos Si, Ti, Fe, Ca, K, Mn, Ba, Ce, Co, Cu, Rb, Sr, Zn e Zr tiveram suas intensidades determinadas. A massa mínima representativa foi estimada utilizando-se o procedimento de integração descrito em Kempenaers et. al., (2000), no qual a intensidade medida em um ponto é somada a do ponto vizinho para se obter a intensidade referente ao dobro da porção analisada. A Figura 1 ilustra a determinação da massa mínima para o Zr em BRP-1.

O CV_{total} é o coeficiente de variação total calculado a partir de medidas em 36 diferentes pontos de uma pastilha prensada de BRP-1. O CV_{inst} é o coeficiente de variação instrumental calculado com 15 medidas em um ponto (Fig. 1).

A heterogeneidade entre pontos (CV_{het}) foi estimada utilizando-se a Equação 1.

$$CV_{het}=(CV^2_{total} - CV^2_{inst})^{1/2} \quad \text{Eq. (1)}$$

A massa analisada em cada ponto foi estimada com base na profundidade máxima de penetração dos raios X nas pastilhas.

Dentre os elementos analisados o Zr foi o que apresentou a maior massa mínima (11,1 mg).

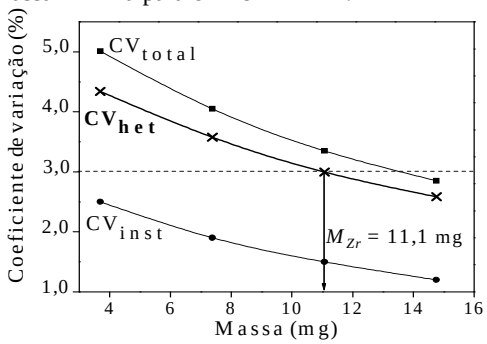


Figura 1. Massa mínima para BRP-1 baseada na distribuição do Zr. A massa mínima indica $CV_{het} \leq 3\%$.

Indicação dos valores de referência e incertezas

Para a caracterização química de BRP-1, iniciada em agosto de 2006, foram convidados 18 laboratórios internacionais e 12 laboratórios nacionais. Para análise, cada um recebeu dois frascos de BRP-1, um frasco contendo 15 g de um MR (não identificado, usado para CQ) e um protocolo analítico contendo instruções e alguns valores preliminares.

A maioria dos laboratórios reportou 3 resultados independentes para cada frasco de BRP-1 e pelo menos 1 resultado para o MR, ambos na base seca conforme requisitado no protocolo analítico. Alguns laboratórios somente apresentaram dois valores para cada frasco de BRP-1. Até abril de 2007, 26 laboratórios reportaram seus resultados, os demais (4 laboratórios nacionais) não puderam enviar seus resultados por problemas técnicos. Apesar disto, o grande volume de dados obtidos é suficiente para que valores de referência e incertezas sejam propostos para BRP-1.

Para que os dados de um laboratório fossem usados nos cálculos duas condições foram impostas:

1. *Os dados fornecidos para o material CQ, devem estar compreendidos no intervalo estabelecido pelo valor recomendado ± sua incerteza, dada como 2 desvios padrão;*

2. *Os dados de BRP-1, fornecidos pelos laboratórios que atendem a condição acima, devem estar compreendidos entre a mediana das médias ± 1,5 vezes a incerteza calculada pela função de Horwitz para serem usados;*

Os dados fornecidos pelos laboratórios que atendem a condição (1) são dados de exatidão e rastreabilidade comprovadas. Portanto podem ser usados para os cálculos de valores de referência de BRP-1. Dados que não atendem a condição (1) foram excluídos.

A segunda condição foi estabelecida à semelhança do realizado por Kane et al., (2003), para a identificação de *outliers*. Por isso, qualquer resultado além da faixa delimitada pela condição (2) foi excluído. Também foram rejeitados

dados obtidos por procedimentos analiticamente inválidos, como dados de elementos voláteis (Cd, In, Sn e Tl) determinados em amostras cuja preparação envolveu altas temperaturas; dados de Mo obtidos em amostra dissolvida por sinterização seguida de centrifugação, pois parte do Mo é perdido; e dados de elementos terras raras (ETR) fornecidos por um laboratório que não obteve recuperação total destes elementos durante a pré-concentração para determinação por ICP-OES. Nestes exemplos, o erro sistemático foi percebido tanto nos dados do material de CQ quanto nos dados de BRP-1.

Depois dos procedimentos acima, a consistência dos dados foi avaliada através de histogramas e do teste de normalidade Shapiro-Wilk, ao nível de 5% de significância, novamente valores anômalos foram revistos. Em seguida, a média das médias dos laboratórios foi indicada como valor de referência e a incerteza calculada conforme descrito no Guia 35 (2006) da ISO. A tabela 1 contém os valores de referência para BRP-1, suas incertezas e as técnicas analíticas usadas na caracterização (entre parênteses está indicado o número de laboratórios que usaram cada técnica).

Cada valor de referência para BRP-1 foi estabelecido desde que seu cálculo incluísse dados de 10 ou mais laboratórios, com distribuição normal, obtidos por duas ou mais técnicas analíticas e com comprovada rastreabilidade.

O material de referência BCR-2 (*Basalto do Rio Columbia*), preparado pelo USGS em 1996 foi escolhido para o CQ por possuir valores suficientemente conhecidos, permitindo que a rastreabilidade fosse eficientemente estabelecida.

Tabela 1. Valores de referência (VR) para BRP-1, incertezas expandidas a 95% de probabilidade e técnicas analíticas usadas na caracterização.

Analito	VR	Incerteza (95%)	Técnicas
	% (m/m)		
SiO_2	50,4	0,11	XRF (18), ICP-OES (2)
TiO_2	3,81	0,04	XRF (18), ICP-OES (3), ICP-MS (1)
Al_2O_3	12,45	0,10	XRF (18), ICP-OES (2)
$Fe_2O_{3\ Total}$	15,6	0,10	XRF (16), ICP-OES (2)
MnO	0,215	0,003	XRF (17), ICP-OES (4), ICP-MS (1)
MgO	3,91	0,03	XRF (15), ICP-OES (3), ICP-MS (1)
CaO	7,94	0,05	XRF (17), ICP-OES (4), ICP-MS (1)
Na_2O	2,71	0,03	XRF (16), ICP-OES (3), ICP-MS (1), AAS (1)
K_2O	1,52	0,01	XRF (16), ICP-OES (4), ICP-MS (1)
P_2O_5	0,63	0,01	XRF (18), ICP-OES (4), ICP-MS (1)
	$mg.kg^{-1}$		
Ba	556	9	XRF (8), ICP-OES (2), ICP-MS (9), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Ce	93,3	1,4	XRF (1), ICP-OES (1), ICP-MS (11), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Co	37,9	1,3	XRF (3), ICP-OES (1), ICP-MS (8), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Cr	12,3	1,1	XRF (3), ICP-OES (1), ICP-MS (7), INAA (1)
Cs	0,36	0,02	ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)
Cu	161	3	XRF (7), ICP-OES (4), ICP-MS (6), LA-ICP-MS (1), AAS (1)
Dy	8,4	0,3	ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)
Er	4,16	0,10	ICP-MS (9), LA-ICP-MS (1)
Eu	3,40	0,07	ICP-MS (10), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Ga	24,7	0,9	XRF (12), ICP-MS (8), LA-ICP-MS (1)
Gd	10,5	0,3	ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1)
Hf	7,9	0,2	ICP-OES (1), ICP-MS (10), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Ho	1,62	0,04	ICP-OES (1), ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)
La	42,1	1,1	XRF (6), ICP-OES (2), ICP-MS (12), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Lu	0,51	0,01	ICP-MS (10), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Nb	30	1	XRF (9), ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)
Nd	51,6	0,7	XRF (2), ICP-OES (1), ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1)
Ni	23,7	1,3	XRF (6), ICP-MS (8), LA-ICP-MS (1)
Pb	5,5	0,3	XRF (7), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)
Pr	12,4	0,2	ICP-MS (10), LA-ICP-MS (1)
Rb	35,2	0,9	XRF (11), ICP-MS (11), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Sc	29,2	0,8	XRF (5), ICP-OES (3), ICP-MS (6), INAA (1)
Sm	11,1	0,2	XRF (1), ICP-MS (12), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Sr	492	7	XRF (12), ICP-OES (2), ICP-MS (10)
Ta	1,88	0,08	ICP-MS (9), INAA (1), LA-ICP-MS (1)
Tb	1,53	0,07	ICP-OES (1), ICP-MS (11), INAA (1), LA-ICP-MS (1)

Continua na próxima página

Tabela 1. *Continuação* - Valores de referência (VR) para BRP-1, incertezas expandidas a 95% de probabilidade e técnicas analíticas usadas na certificação.

Analito	VR	Incerteza (95%)	Técnicas
	$mg.kg^{-1}$		
Th	4,0	0,1	XRF (1), ICP-MS (10), INAA (1)
Tm	0,57	0,01	ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)
U	0,82	0,02	XRF (1), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)
V	391	6	XRF (10), ICP-OES (3), ICP-MS (5)
Y	42,9	0,7	XRF (9), ICP-OES (3), ICP-MS (12), LA-ICP-MS (1)
Yb	3,45	0,11	ICP-MS (11), LA-ICP-MS (1)
Zn	141,8	2	XRF (10), ICP-OES (3), ICP-MS (6), INAA (1), AAS (1)
Zr	310	5	XRF (10), ICP-OES (2), ICP-MS (9), LA-ICP-MS (1)

Valores na base seca.

A incerteza combinada ($u_{combinada}$) de cada valor de referência é composta pelas incertezas associada a média das médias ($s^2_{média}$) e de heterogeneidade entre frascos ($s^2_{heterogeneidade}$), Equação 2, sendo p o número de laboratórios que contribuíram para certificação.

$$u_{combinada} = (s^2_{média}/p + s^2_{heterogeneidade})^{½} \quad \text{Eq. (2)}$$

A incerteza da média é dada pela Equação 3, onde x_i é a média de um laboratório (i) e $\bar{x}$ é a média das médias. A incerteza de heterogeneidade é dada pela Equação 4, onde $QM_{E.F.}$ é o quadrado médio das diferenças entre frascos, QM_{erro} é quadrado médio de erro do modelo, ambos estimados por ANOVA e n é o número médio de dados por frasco.

$$s^2_{média} = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}\left(x_i - \bar{x}\right)^2 \quad \text{Eq. (3)} \qquad s^2_{heterogeneidade} = \frac{QM_{E.F.} - QM_{erro}}{n} \quad \text{Eq. (4)}$$

A incerteza expandida foi calculada multiplicando-se a incerteza combinada pelo fator de abrangência ($K=2$), o qual corresponde a 95% de probabilidade ($Incerteza = K.u_{combinada}$).

CONCLUSÃO

A produção de BRP-1 seguiu procedimentos metrologicamente válidos para a certificação de um MR. A preparação física resultou em 1920 frascos, nos quais todos os elementos maiores, menores e 14 elementos traço (Ba, Ce, Cu, Ga, Nb, Rb, S, Sc, Sr, V, Y, Zn e Zr) são suficientemente homogêneos. Para os elementos não avaliados neste teste, os dados de caracterização foram usados para demonstrar que os elementos aqui certificados são homogeneamente distribuídos entre os frascos de BRP-1.

O teste de homogeneidade dentro do frasco indica que porções de 11 mg são representativas para os elementos estudados. Apesar de BRP-1 ser homogêneo para porções de 11 mg, a menor alíquota analisada durante sua caracterização foi de 40 mg, sendo esta a menor alíquota indicada para reproduzir os valores de referência. Esses valores de massa mínima indicam que BRP-1 é adequado para o uso em técnicas analíticas que empregam alíquotas desta ordem.

Valores de referência com incertezas apropriadas aos usos de um MR geológico puderam ser estabelecidos para 44 constituintes de BRP-1. Portanto, BRP-1 pode ser usado para CQ e GC de resultados analíticos e em calibrações para amostras de matriz silicática, dada a robustez de sua caracterização e por seus valores de referência possuírem comprovada rastreabilidade.

REFERÊNCIAS

Fearn T. & Thompson M. 2001. A new test for "Sufficient Homogeneity". *Analyst*, **126**:1414-1417.

Guide 35 da ISO 2006. Reference materials - General and statistical principles for certification. Geneva, Switzerland, 64 p.

Linhares P.S. 1987. Estágio atual do Estudo Cooperativo Interlaboratorial das amostras padrões: Granito (GB-1) e Basalto (BB-1). *In*: I Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Alegre. Anais do Congresso, **2**:327-340.

Kane J.S., Potts P.J., Wiedenbeck M., Carignan J. & Wilson S.A. 2003. IAG protocol for the certification of geological and environmental reference materials, *Geostandards Newslett*., **27**:227-244.

Kempenaers L., Vincze L. & Janssens K. 2000. The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials. *Spectrochimica Acta Part B*, **55**:651-669.

van der Veen A.M.H., Linsinger T. & Pauwels J. 2001. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study. *Accred. Qual. Assur*., **6**:26-30.

Vendemiatto M. A. & Enzweiler J. 2001. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **25**:283-291.

Geoquímica de Sedimento de Fundo da Lagoa de Extremoz, Região da Grande Natal-RN

Jeane Barbosa de Oliveira & Germano Melo Junior
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Departamento de Geologia da UFRN

Abstract: Chemical elements were analyzed in bottom sediments of 12 stations in the Extremoz Lake, northeast of Brazil. The unsieved sediments were submitted to two chemical attacks: total (hot HF-HNO_3-$HClO_4$-HCl) and parcial (hot hydroxylamine hydrochloride). Ratios between analytical results of these two attacks reveled significant bioavailability potential for the elements Cd, Be, Zn, V, Co, Fe, Mn and Pb. In order to evaluate the risk of toxicological effect, the limits of the Canadian Council of Ministers of the Environment and of the National Oceanic & Atmospheric Administration - NOAA were used, defined as TEL (Threshold Effect Level) and PEL (Probable Effect Level). Nickel and Cr presented total concentrations above the PEL. Arsenic presented concentrations above TEL, although low bioavailability potential. Nickel, Cr and Fe depicted high concentrations in relation to other brazilian bottom sediments.

Key Words: Bottom sediments, Trace elements, Bioavailability

INTRODUÇÃO

A Lagoa de Extremoz - Região da Grande Natal-RN (Fig. 1) é inserida na bacia hidrográfica do Rio Doce e constitui-se como uma das principais fontes para captação de água para abastecimento público do município do Natal. O cuidado com esse manancial é particularmente acentuado na medida que o mesmo se encontra influenciado por áreas rurais, industriais e urbanas de variados portes e naturezas. A Bacia do Rio Doce, onde a Lagoa se encontra, repousa em sedimentos do Grupo Barreiras, além de rochas cristalinas em menor proporção. O clima varia de sub-úmido, nos cursos médio e baixo da bacia, a úmido-seco, no alto curso. As precipitações médias anuais são da ordem de 1.600 mm.

O presente estudo tem por objetivo investigar alguns elementos químicos (incluindo metais pesados) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Extremoz, comparar a concentração desses elementos com a de corpos hídricos no Brasil, avaliar a possibilidade de ocorrência de efeitos toxicológicos e contribuir para o conhecimento geoquímico de ambientes límnicos do nordeste brasileiro.

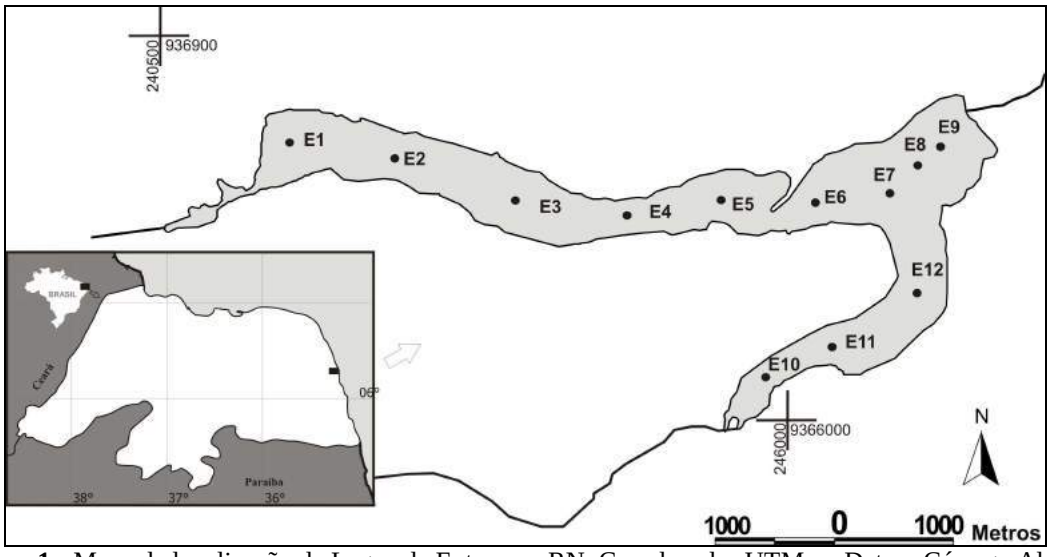


Figura 1 - Mapa de localização da Lagoa de Extremoz-RN. Coordenadas UTM no Datum Córrego Alegre.

METODOLOGIA

A amostragem foi realizada em dezembro de 2005, período correspondente à estiagem. As estações de amostragem (total de 12) foram distribuídas de forma sistemática ao longo do eixo central do curso d'água, de modo a se determinar as características representativas dos sedimentos de fundo da citada Lagoa (Fig. 1). Para a coleta do sedimento, utilizou-se a draga de *van Veen*, confeccionada em aço inox. Em cada ponto o material coletado era inicialmente acondicionando em bacia de plástico, homogeneizado com pás de plástico, armazenando em frascos de vidro e levados ao laboratório para secagem à temperatura de 40º C. Devido à natureza lamosa do material em todas as estações, formado dominantemente pela granulometria silte+argila, optou-se pela análise do sedimento total, correspondendo portanto à fração granulométrica quimicamente mais ativa para fixação de elementos potencialmente biodisponíveis.

As amostras foram analisadas no laboratório ALS Chemex em Vancouver, Canadá. Inicialmente o material foi moído em almofariz de porcelana (< 0,1 mm) e a seguir submetido a dois ataques químico separados. O primeiro (HF-HNO_3-$HClO_4$-HCl. a quente) foi realizado com o intuito de se obter a concentração total dos elementos nas amostras, enquanto o segundo (cloridrato de hidroxilamina-HCl, a quente), considerado parcial, foi realizado com o objetivo de se obter as formas dos elementos mais fracamente ligadas no material, incluindo as fases sujeitas a variações de pH e de potencial redox, representando desse modo as formas dos elementos que podem se tornar biodisponíveis no sistema água-

sedimento de fundo da Lagoa. A dosagem multielementar, incluindo os 14 elementos aqui discutidos, foi feita por ICP-MS e ICP-AES. Duplicatas de campo foram coletadas em seis das doze estações de amostragem com o objetivo de se avaliar a precisão dos dados (variabilidade amostral + analítica). Para o ataque total, o coeficiente de variação [$CV = (s/\bar{x})100$] médio das duplicatas foi 6,9%, ao passo que para o ataque parcial esse coeficiente médio foi 10,4% (exceto para As; 29%), considerados em ambos os casos como satisfatórios para os propósitos do presente estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o sumário dos parâmetros analisados nas amostras de sedimento de fundo com ataque total (Total) e ataque parcial com hidroxilamina (Hdlm). Para esses cálculos foram consideradas apenas as amostras principais, excluídas portanto as duplicatas.

Coeficiente de variação Para cada elemento, calculou-se o CV, cujo valor diagnostica a heterogeneidade composicional dos elementos nos sedimentos de fundo do espaço geográfico da Lagoa. A faixa de valores obtidos para o CV foi segmentada em alta (50,1-100,0%), média (20,1-50,0%) e baixa (≤20,0%). Em relação ao ataque total, os metais Cu, Al, Ba e Pb apresentaram uma composição homogênea (C ≤20,0%) nos sedimentos de fundo, enquanto os elementos Ni, Zn, Cr, Cd, Be, V, Co, As, Fe, Mn apresentaram variação média. No ataque parcial, Cd, Pb e Cu apresentaram uma distribuição homogênea, Al, Zn, Be, V, Co, Ni, Ba e Cr apresentaram variação média e As, Fe e Mn apresentam variação alta.

Potencial de biodisponibilidade A razão H/T representa a proporção do elemento potencialmente biodisponível em relação ao teor total presente em cada amostra. Tomando-se com critério os valores médios dessa razão, tem-se disponibilidade alta (H/T > 50) para Cd, Be, Zn, V, Co, Fe, Mn e Pb, média (H/T entre 20,1-50,0) para Ni, Ba e Cu e baixa (H/T ≤20,0) para Cr, As e Al.

Correlação entre os parâmetros O coeficiente de correlação de Spearman (grau de significância $\alpha = 0,05$) para os elementos analisados em ataque total sugeriu o possível efeito de fatores geogênicos a governarem a associação entre os elementos. Assim, o par Co/V apresentou correlação significativa muito alta ($r = 0,94$), o que pode ser devido ao fato de esses elementos terem origens semelhantes em vários processos geoquímicos (Walther, 2005). O Fe correlacionou-se com Cr, Co, Mn, V e Zn, (alta; $r > 0,90$) e também com As, Pb (média; $0,70 < r < 0,90$). Nesse caso, a associação de metais a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn é um processo relativamente comum em solos e sedimentos de fundo, podendo tornar biodisponíveis os elementos a eles associados, através de mudanças no potencial redox (Salomons, 1995). Para os elementos analisados a partir do ataque com hidroxilamina, observou-se correlação alta de Fe com Al, Ba, Cr, Cu e V, bem como correlação média de Fe com As, Be, Co, Cu e Zn, as quais podem ser também explicadas pelo papel dos óxidos e hidróxidos de Fe no ambiente secundário. As correlações altas de Al com Ba, Be, Cr, Fe, Pb, V e Zn e médias com As, Co e Mn podem estar ligada à adsorção de metais a óxidos e hidróxidos de Al (Borg, 1995).

Tabela 1 - Sumário numérico dos parâmetros analisados nas amostras de sedimento de fundo com ataque total (Total) e parcial com hidroxilamina (Hdlm).

Parâ-metro	Ataque	Limite de Detecção	Valor mínimo	Valor máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	CV %
Al, mg/kg	Total	1	65300	92500	79100	81200	0.77	9.8
	Hdlm	1	2820	5020	3926.6	3890	802.5	20.4
As, mg/kg	Total	0.2	5.6	15	10.08	9.2	2.98	29.6
	Hdlm	0.1	0.2	1.3	0.67	0.7	0.34	50.5
Ba, mg/kg	Total	0.5	200	300	252.5	250	29.89	11.8
	Hdlm	0.05	36.7	129.5	80.58	69.35	30.38	37.7
Be, mg/kg	Total	0.05	1.11	3.32	2.49	2.63	0.59	23.9
	Hdlm	0.05	36.7	129.5	80.58	69.35	30.38	37.7
Cd, mg/kg	Total	0.02	0.16	0.32	0.26	0.25	0.06	22.0
	Hdlm	0.01	0.15	0.26	0.2	0.19	0.03	17.0
Co, mg/kg	Total	0.1	9.3	25.9	20.33	22.05	5.53	27.2
	Hdlm	0.05	4.77	16.85	11.64	11.8	3.57	30.6
Cr, mg/kg	Total	1	72	148	111.17	113	23.38	21.0
	Hdlm	0.05	5.73	44.7	23.19	23.75	11.11	47.9
Cu, mg/kg	Total	0.2	9.7	14.4	11.98	12.05	1.15	9.6
	Hdlm	0.05	2.64	5.1	3.83	3.85	0.71	18.5
Fe, mg/kg	Total	100	27300	132500	88800	96300	34400	38.8
	Hdlm	5	8780	91900	48877.5	46250	26277.7	53.8
Mn, mg/kg	Total	5	34	198	103.92	100	46.64	44.9
	Hdlm	0.1	10.1	138.5	60.45	44.9	42.19	69.8
Ni, mg/kg	Total	0.2	40.2	70.4	52.08	50.05	10.5	20.2
	Hdlm	0.05	12.15	39.1	23.58	23.75	7.77	32.9
Pb, mg/kg	Total	0.5	17.4	28.2	23.92	24.8	3.63	15.2
	Hdlm	0.1	7.8	15	12.02	11.95	2.05	17.1
V, mg/kg	Total	1	106	224	157.5	147.5	41.7	26.5
	Hdlm	0.05	64.5	147	99.96	93.15	28.18	28.2
Zn, mg/kg	Total	2	51	96	78.42	83	16.44	21.0
	Hdlm	0.2	29.9	74	56.45	62.4	14.75	26.1

Distribuição espacial A distribuição dos teores no espaço geográfico na Lagoa foi visualizada em gráficos, alguns dos quais mostrados na Figura 2. Para esses elementos selecionados, são apresentados o diagrama dos ataques total (Total) e parcial (Hdlm) e também da razão entre esses dois ataques (H/T). As estações foram separados em duas linhas (linha contínua e linha tracejada), que correspondem, respectivamente, aos eixos norte (estações E1 a E9) e sul da Lagoa (E10 a E12; vide Fig. 1). Os 14 elementos foram divididos em três grupos com base na semelhança de suas variações ao longo da Lagoa. No primeiro grupo estão os elementos que aumentaram gradualmente suas concentrações em direção ao vertedouro, sendo para o ataque total As, Al, Co, Fe, Pb (Fig. 2), Mn, V e Zn, para Hdlm os elementos Pb, Mn e V, enquanto para a H/T tem-se Mn. Esse aumento de concentração coincide com o aumento das atividades antropogênicas na área da Lagoa (balneários, áreas de livre acesso, áreas urbanas), as quais podem está propiciando o enriquecimento relativo desses metais. Os elementos Cr e Ni (Fig. 2) para o ataque total, Ni para Hdlm e Al, Ba e Cr para H/T diminuíram suas concentrações de montante para jusante no eixo norte, mas aumentaram no eixo sul. Há ainda elementos que apresentaram elevação dos teores na parte central do eixo norte, com concentrações inferiores nas extremidades: Ba, Be, Cd e Cu (Fig. 2) para o ataque total e Cu para Hdlm. Vários elementos apresentaram valores mais baixos em E10 e E11 para os dois ataques e para a razão.

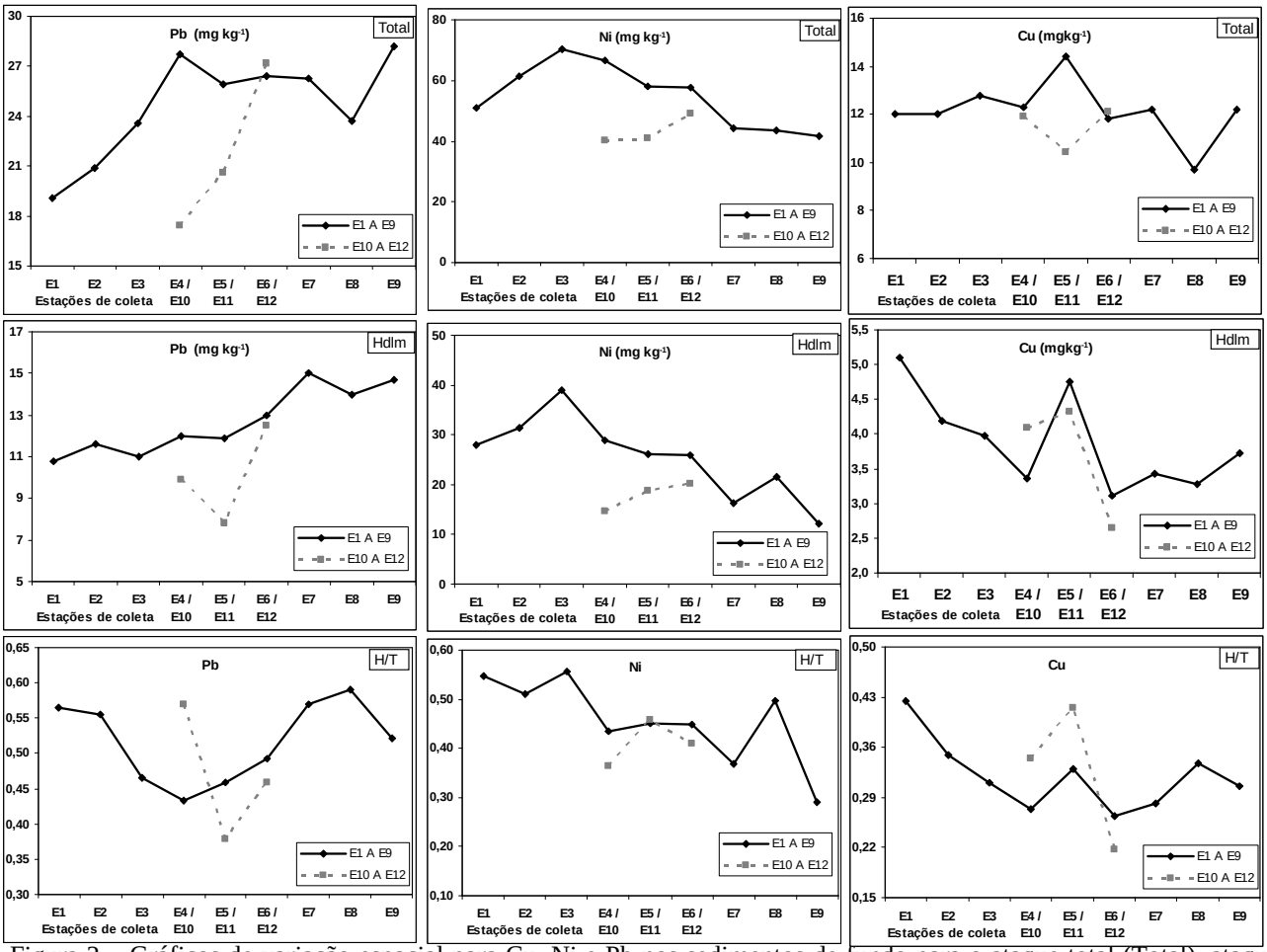


Figura 2 – Gráficos de variação espacial para Cu, Ni e Pb nos sedimentos de fundo para o ataque total (Total), ataque com hidroxilamina (Hdlm) e a razão entre os mesmos (H/T).

Comparação com valores de referência Não há critérios nacionais para qualidade do sedimento de fundo. Portanto, a avaliação de possíveis danos toxicológicos causados pelos elementos nos sedimentos de fundo da Lagoa se deu a partir da comparação dos valores encontrados com os limiares estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente - CCME (1999) e pelo *National Oceanic & Atmospheric Administration* - NOAA, que preconizam dois níveis de classificação para o risco toxicológico: PEL e TEL (Tabela 2). O TEL é a concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos nos organismos aquáticos, enquanto que o PEL é a concentração acima da qual são geralmente ou sempre observados efeitos adversos nos organismos aquáticos.

O elemento As apresentou valores na faixa entre o TEL e o PEL, a exceção de E10 (5,6 mg/kg) que se mostrou abaixo do TEL. Os valores de Cr excederam o PEL em 10 estações, ao passo que Ni apresenta valores acima do PEL em todas as estações, o que representa riscos adversos à biota. Embora o potencial de biodisponibilidade desses elementos seja médio para Ni e baixo para Cr e As (Tabela 1), esses teores elevados (ataque total) são entretanto preocupantes com base no risco toxicológico.

Tabela 2 - Comparação dos valores mínimos (Vmím) e máximos (Vmáx) encontrados na Lagoa de Extremoz (ataque total) com os valores de referências do TEL e PEL. Dados em mg/kg.

Elemento	Vmín	Vmáx	TEL (CCME)	PEL (CCME)	TEL (NOAA)	PEL (NOAA)
As	5,6	15	5,9	17	5,9	17
Cd	0,2	0,3	0,6	3,5	0,596	3,53
Cr	72	148	37,3	90	37,3	90
Cu	9,7	14,4	35,7	197	35,7	197
Ni	40,2	70,4	-	-	18	35,9
Pb	17,4	28,2	35	91,3	35	91,3
Zn	51	96	123	315	123,1	315

Comparação com valores de outros estudos A comparação com as concentrações de sedimentos de fundo em alguns trabalhos da literatura foi feita para os dados do ataque total, buscando-se estudos que usaram o mesmo ataque químico ou ataques similares ao do presente estudo. Moreira & Boaventura (2003) encontraram no Lago Paranoá (DF) teores de *background* de Be, Cu, Cr, Ni, V e Zn menores do que os mensurados na Lagoa de Extremoz. No estudo realizado por Lemes *et al.* (2003) no Rio Mogi-Guaçu (SP), verificou-se faixas de concentração dos elementos Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn inferiores aos valores obtidos na Lagoa de Extremoz. O Reservatório de Salto Grande (SP), situado em uma região de intensa atividade agrícola e industrial e com elevada densidade demográfica, foi caracterizado como poluído por Leite (2000). Nesse reservatório, Cd, Cu e Mn apresentaram valores superiores aos da Lagoa de Extremoz, mas Cr e Fe apresentaram-se inferiores. Nascimento (2003), a fim de estabelecer valores de referência para concentração de elementos químicos em sedimentos de fundo na bacia do Rio Tietê, caracterizou ambientes límnicos próximo à nascente no alto Tietê, situados em área de preservação ambiental e utilizados para abastecimento. Nesse estudo, os reservatórios Ponte Nova e Ribeirão do Campo apresentaram teores de As, Cu, Pb, Zn mais elevados em relação à Lagoa de Extremoz, porém níveis inferiores de Cd, Cr, Ni e V.

CONCLUSÕES

Vários elementos como Cd, Be, Zn, V, Co, Fe, Mn e Pb apresentaram alta biodisponibilidade. O seu conhecimento nos sedimentos de fundo é importante, uma vez que podem ser absorvidos pela biota, prejudicando o desenvolvimento e causando danos às populações que a consumirem. O Fe correlacionou-se com Cr, Co, Mn, V, Zn, As e Pb demonstrando associação a esses elementos. A associação de metais a óxidos e hidróxidos de Fe é um processo que pode tornar biodisponíveis os elementos a eles associados. Níquel e Cr apresentaram teores totais acima do PEL, enquanto As mostrou valores acima do TEL, considerados portanto preocupantes, mas mostraram potencial de biodisponibilidade média a baixa. Percebe-se ainda que os níveis de Cr, Ni e Fe se apresentam enriquecidos em relação a outros ambientes tanto preservados quanto impactados. Comparada com outros corpos hídricos nacionais, sejam preservados ou poluídos, a Lagoa e Extremoz mostrou concentrações de vários elementos químicos que podem ser tanto superiores quanto inferiores, sugerindo que o ambiente da Lagoa pode ter peculiaridades próprias, sejam elas geogênicas ou antropogênicas. Esses fatores geram a necessidade de monitoramento constante da Lagoa de Extremoz, uma vez que tais elementos-traço devem ser considerados para avaliar os níveis de impacto sobre a biota e a influência na qualidade da água para a saúde humana.

BIBLIOGRAFIA

Borg, H. 1995. Trace element in lakes. *In:* Salbu, B. & Steinnes, E. Trace elements in natural waters. CRC Press, Boca Raton : Flórida, pp. 177 – 202.

http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English /Pdf/sediment_summary_table.htm. Acesso em 26/02/2006.

Leite, M. A. 2000. *Análise do aporte, taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana – SP*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo. 199 p.

Lemes, M.J.L.L., Filho, P.M.F. & Pires, M.A.F. 2003. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. *Quim. Nova*, **26**:13-20.

Nascimento, M.R.L. 2003. Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da bacia hidrográfica do Rio Tietê, SP. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos. 120 p.

Moreira, R.C.A. & Boaventura G.R., 2003. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF**.** *Quim. Nova,* **26**:6: 812-820.

Salomons, W., 1995, Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geoquemical Exploration*, **52**:5-23. *In*: Edward A. de Bray, 1995 Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models. Open- file report. 95 – 0831. Denver – CO. USGS, 272 pp.

Walther, J. V. *Essentials of geochemistry*. Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, 704 pp.

GEOQUÍMICA E IDADE DOS CORPOS DA SUÍTE SERRINHA: IMPLICAÇÃO NA EVOLUÇÃO PALEOPROTEROZÓICA DO CINTURÃO MINEIRO

Ciro Alexandre Ávila[1]; Wilson Teixeira[2]; Umberto Giuseppe Cordani[2]; Candido Augusto Veloso Moura[3]; Joel Gomes Valença[4]; Ronaldo Mello Pereira[5]; Luciana Cabral Nunes[6]

[1] Museu Nacional, UFRJ. [2] Instituto de Geociências, USP. [3] Departamento de Petrologia e Geoquímica, UFPA. [4] Departamento de Geologia, UFRJ. [5] Departamento de Geologia Aplicada, UERJ. [6] Pós-Graduação, USP.

ABSTRACT

The bodies of Serrinha suite outcrops in the south of Lenheiro shear zone and have xenoliths of amphibolites and quartzites of Rio das Mortes greenstone belt. These bodies are sub-alkaline, calk-alkaline of medium-K and have age between 2239 ± 25 Ma and 2207 ± 4 Ma. The genesis of this suite is related to juvenile paleoproterozoic magmas with minor crustal contamination in an intra-oceanic ambient.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo apresentar as idades U/Pb (SHRIMP e diluição isotópica), $^{207}Pb/^{206}Pb$ (evaporação de Pb em zircão), bem como as características geoquímicas e isotópicas Nd/Sr de corpos subvulcânicos localizados nas proximidades do vilarejo de Trindade, município de São João del Rei. Estes corpos integram a suíte Serrinha – unidade litoestratigráfica aqui definida e componente do cinturão Mineiro. Os resultados obtidos são interpretados no contexto geocronológico dos corpos plutônicos do referido cinturão, trazendo importantes implicações tectônicas para a modelagem evolutiva do Paleoproterozóico.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A geologia entre as cidades de Nazareno e São João Del Rei é complexa e marcada pela presença de diferentes unidades de mapeamento, grande parte destas associadas temporalmente ao Paleoproterozóico –Riaciano (Ávila, 2000). Duas feições geológicas preponderantes estão presentes na região próxima a cidade de São João del Rei e correspondem a zona de cisalhamento do Lenheiro e a falha do Lenheiro. A zona de cisalhamento do Lenheiro é marcada por um intenso processo de milonitização de litótipos metaultramáficos, metassedimentares e graníticos, que resultaram em milonitos e por uma falha transcorrente, que coloca lado a lado dois blocos com litologias de diferentes níveis crustais. O bloco situado ao norte da zona de cisalhamento do Lenheiro é representado por: *i)* rochas vulcânicas metamáficas (anfibolitos) e metassedimentares (filitos, gonditos, quartzitos) do *greenstone belt* Rio das Mortes; *ii)* corpos plutônicos máficos e félsicos, cujas idades variam entre 2191 ± 9 Ma (ortognaisse granítico Fé) e 2121 ± 7 Ma (granitóide Ritápolis) e com assinaturas isotópicas contrastantes ($\varepsilon_{Nd(t)}$ = -5.1 a -1.3). O bloco ao sul da zona de cisalhamento do Lenheiro compreende: *i)* rochas vulcânicas metaultramáficas (komatiítos) e metamáficas (anfibolitos) do *greenstone belt* Nazareno; *ii)* corpos plutônicos ultramáficos – máficos acamadados; *iii)* corpos plutônicos máficos e félsicos, cujas idades variam entre 2255 ± 6 Ma (ortognaisse Nazareno) e 2208 ± 26 Ma (granodiorito do Lagedo), cujos valores de $\varepsilon_{Nd(t)}$ são mais homogêneos e pouco negativos (-3.06 e -1.86); *iv)* corpos subvulcânicos – vulcânicos félsicos paleoproterozóicos (suíte Serrinha), representados pelo quartzo-diorito do Brito, pelos granodioritos Brumado de Cima e de Baixo e por dois corpos granofíricos e dois de rochas andesíticas – riolíticas, cujas idades são aqui apresentadas; *v)* rochas metassedimentares das megasseqüências São João del Rei (Paleoproterozóico), Carandaí (Mesoproterozóico) e Andrelândia (Neoproterozóico).

A falha do Lenheiro está localizada no bloco ao sul da zona de cisalhamento do Lenheiro e separa rochas da infraestrutura arqueana e paleoproterozóica de rochas das megasseqüências São João del Rei e Carandaí (Ebert *et al.*, 1958). Essa infraestrutura (Fig. 1) é representada por rochas vulcânicas metaultramáficas (komatiítos) e por filitos esverdeados do *greenstone belt* Nazareno, bem como pelos corpos da suíte Serrinha. Um quartzito da base da megasseqüência São João del Rei apresenta grãos de zircão com idades variando entre 2,86 e 1,81 Ga (Valadares *et al.*, 2004), indicando que a referida bacia teria se formado a partir da estabilização e erosão de uma crosta continental Arqueana-Paleoproterozóica, que incluiria os diversos corpos plutônicos e subvulcânicos do cinturão Mineiro.

SUÍTE SERRINHA

O quartzo-diorito do Brito aflora em dois corpos descontínuos (Fig. 1) orientados segundo a direção da foliação regional (NEE-SWW), mostrando em alguns locais contatos intrusivos com rochas anfibolíticas do *greenstone belt* Nazareno. Suas rochas são esverdeadas, finas a médias, leucocráticas a mesocráticas, apresentam trama predominantemente equigranular e possuem xenólitos de rochas anfibolíticas do referido *greenstone*. O granodiorito Brumado de Baixo ocorre adjacente às rochas metaultramáficas e metassedimentares do *greenstone belt* Nazareno e possui área de exposição alongada segundo a direção NEE-SWW (Fig. 1). Suas rochas são brancas acinzentadas, finas a médias, hololeucocráticas e equigranulares. O granodiorito Brumado de Cima aflora próximo a serra do Lenheiro e é intrusivo em rochas anfibolíticas do *greenstone belt* Nazareno. Tanto o granodiorito Brumado de Baixo, quanto o granodiorito Brumado de Cima possuem xenólitos desde sub-arredondados até alongados de pelo menos três tipos

litológicos diferentes: uma rocha bastante micácea (possível anfibolito); um quartzito micáceo; e uma rocha quartzo diorítica – tonalítica. Os dois primeiros podem ser correlacionados a litótipos do *greenstone belt* Nazareno, enquanto o último ao quartzo diorito do Brito. Os dois corpos granofíricos ocorrem próximos a serra do Lenheiro, possuem, em mapa, forma aproximadamente circular e são intrusivos em rochas metamáficas do *greenstone belt* Nazareno e em rochas do quartzo-diorito do Brito. Suas rochas são brancas, hololeucocráticas, finas a médias, entre 0,1 e 4,8 mm, e contém cristais de plagioclásio envolvidos por áreas desde muito finas até médias representadas pelo intercrescimento entre quartzo e feldspato alcalino, que formam a textura granofírica. A composição dos granófiros varia de granodiorítica a monzogranítica. Os corpos subvulcânicos – vulcânicos afloram em três locais da área estudada e são representados por rochas afaníticas (andesitos, dacitos e riólitos) com granulação normalmente menor que 0,5 mm. Fenocristais de plagioclásio, sanidina e quartzo ocorrem associados à matriz, bem como amígdalas contendo quartzo, epidoto e clorita. As rochas vulcânicas félsicas e mostram relações gradacionais com rochas granofíricas, principalmente no que diz respeito à variação na porcentagem de intercrescimento granofírico e de fenocristais de plagioclásio (Ávila *et al.*, 2007).

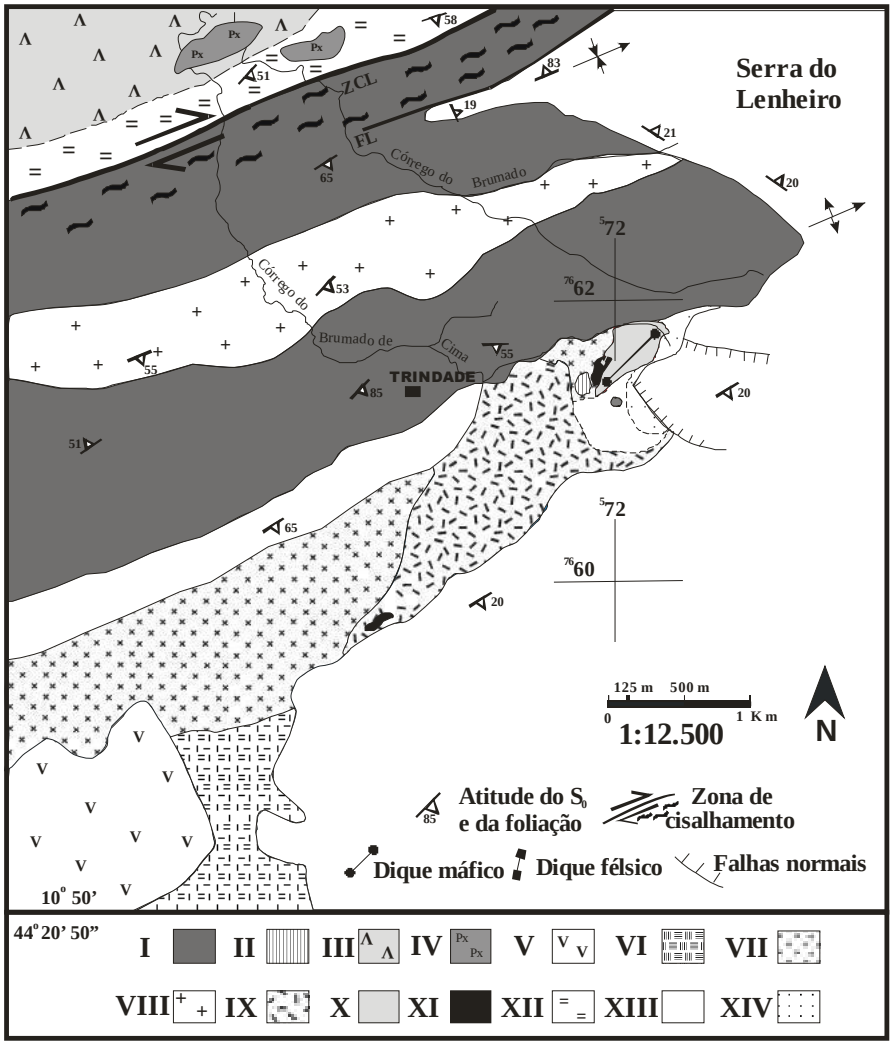


Figura 1 - Mapa geológico mostrando os corpos da suíte Serrinha. I - Rochas metaultramáficas vulcânicas e subvulcânicas (restritas rochas metapelíticas e quartzíticas) do *greenstone belt* Nazareno. II - Rochas anfibolíticas do *greenstone belt* Nazareno. III – *greenstone belt* Rio das Mortes: rochas anfibolíticas com espessos pacotes de pelitos e quartzitos e restritos de rochas metaultramáficas. IV – Remanescentes de corpos piroxeníticos – gabróicos. V - Gabro São Sebastião da Vitória (2220 ± 3 Ma). VI - Rochas quartzo dioríticas e anfibolíticas indivisas. VII – Quartzo-diorito do Brito. VIII - Granodiorito Brumado de Baixo. IX - Granodiorito Brumado de Cima. X - Corpos granofíricos. XI – Andesitos, dacitos, riólitos. XII - Gnaisse granítico Fé (2191 ± 9 Ma). XIII – Megasseqüências São João del Rei (Paleoproterozóico - Estateriano), Carandaí (Mesoproterozóico) e Andrelândia (Neoproterozóico). XIV - Sedimentos recentes. ZCL: zona de cisalhamento do Lenheiro. FL: falha do Lenheiro.

GEOQUÍMICA

Os corpos da suíte Serrinha apresentam ampla variação no conteúdo de seus elementos, principalmente SiO_2 (57,30 a 76,68%), Al_2O_3 (12,35 a 16,80%), CaO (0,26 a 5,42%) e Na_2O (2,48 a 7,45%). Nos diagramas de Harker, a grande maioria dos elementos apresenta *trend* negativo, com exceção de Na_2O, K_2O, Rb, Nb, Zr e Y, que tendem a aumentar suas concentrações nos termos finais de diferenciação. Sugere-se o fracionamento inicial de plagioclásio cálcico, apatita e de fases máficas (hornblenda, biotita, ilmenita, magnetita), que controlariam os conteúdos mais elevados de CaO, MgO e Fe_2O_3, enquanto feldspato alcalino, zircão, xenotímio e allanita estariam associados à fase final de cristalização e controlariam os conteúdos mais elevados de Na_2O, K_2O, Zr, Rb e Y. As rochas do quartzo-diorito do Brito são metaluminosas, as do granodiorito Brumado de Cima variam de levemente metaluminosas a peraluminosas, enquanto as do granodiorito Brumado de Baixo, dos corpos granofíricos e das rochas vulcânicas são peraluminosas. Estes resultados são compatíveis com a presença de grãos reliquiares de hornblenda no quartzo-diorito do Brito e ausência deste mineral nos demais corpos. As rochas dos corpos subvulcânicos (quartzo-diorito do Brito, granodioritos Brumado de Cima e de baixo) plotam nos campos dos tonalitos e granodioritos, enquanto as rochas granofíricas e vulcânicas félsicas plotam unicamente no campo dos riólitos, apesar de serem observados litótipos somente com fenocristais de plagioclásio.

As rochas de todos os corpos da suíte Serrinha são sub-alcalinas, cálcio alcalino, plotam ao longo da série cálcio-alcalina de médio potássio e posicionam-se, no caso do quartzo-diorito do Brito, no campo dos corpos de arco vulcânico, enquanto os demais corpos plotam nos campos de corpos de arco vulcânico e de corpos intra-placas, principalmente em decorrência do elevado conteúdo de Y associado a allanita e xenotímio.

GEOCRONOLOGIA E ISÓTOPOS

Foram estudados geocronologicamente por diferentes métodos (SHRIMP, diluição isotópica, evaporação de Pb em zircão) os seguintes corpos: granodiorito Brumado de Cima, granodiorito Brumado de Baixo, quartzo-diorito do Brito e um dos corpos granofíricos. O granodiorito Brumado de Cima apresentou idade SHRIMP de 2239 ± 25 Ma e as imagens de catodoluminescência mostram que os grãos de zircão possuem zoneamento magmático oscilatório. Já a análise por $^{207}Pb/^{206}Pb$ por evaporação de Pb em zircão possibilitou a definição de dois platôs com idades distintas: 2219 ± 2 Ma e 2187 ± 4 Ma. As idades $^{207}Pb/^{206}Pb$ obtidas são consideradas mínimas, porém a mais antiga delas é comparável dentro do erro com a idade U-Pb SHRIMP. O granodiorito Brumado de Baixo foi analisado por $^{207}Pb/^{206}Pb$ por evaporação de Pb em zircão e obteve-se a idade platô de 2218 ± 4 Ma, que é interpretada com a idade mínima de cristalização, sendo comparável dentro do erro com a idade U-Pb SHRIMP do granodiorito Brumado de Cima. O quartzo-diorito do Brito foi analisado por $^{207}Pb/^{206}Pb$ por evaporação de Pb e também apresentou duas idades: 2221 ± 2 Ma e 2198 ± 6 Ma. O resultado mais antigo foi interpretado como a idade mínima de cristalização do corpo, sendo comparável dentro do erro com a idade U-Pb SHRIMP do granodiorito Brumado de Cima. O maior dos corpos granofíricos foi analisado por $^{207}Pb/^{206}Pb$ por evaporação de Pb e de forma semelhante ao quartzo-diorito do Brito também apresentou duas idades: 2207 ± 4 Ma e 2192 ± 4 Ma. Uma datação adicional deste corpo pelo método U/Pb (diluição isotópica; zircão) apresentou idade preliminar (intercepto superior) de 2221 ± 70 Ma que, apesar do seu alto erro analítico, parece corroborar seu vinculo genètico com os demais corpos da suíte Serrinha.

As idades T_{DM} semelhantes (2,52 a 2,64 Ga) das quatro amostras investigadas (Tab. 1), aliadas aos valores de $\varepsilon_{Nd(2,2)}$ homogêneos e pouco negativos (-0,5 a -0,8), apontam para a formação dos corpos da suíte Serrinha a partir de magmas juvenis paleoproterozóicos com baixa contribuição de protólitos arqueanos. Nesse contexto, as baixas razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciais (<0,703) apontam para um componente crustal de natureza máfica, a exemplo das rochas magmáticas do *greenstone belt* Nazareno. Em adição, as amostras da suíte Serrinha distribuem-se no diagrama $\varepsilon_{Nd(t)} - \varepsilon_{Sr(t)}$ próximo ao valor do *Bulk Earth*, sugerindo a influência de manto enriquecido no processo magmático juvenil gerador das mesmas. Esta constatação é compatível com as feições isotópicas de manto "fertilizado", reconhecidas em arcos intraoceânicos. Adicionalmente, as assinaturas isotópicas do granitóide Lajedo (T_{DM}= 2,59 Ga; $\varepsilon_{Nd(t)}$ = – 1,86; $^{87}Sr/^{86}Sr_{(t)}$ = 0,70322 - Nunes *et al.*, 2006) e ortognaisse Nazareno (T_{DM}= 2,49 Ga; $\varepsilon_{Nd(t)}$ = – 3.06; $^{87}Sr/^{86}Sr_{(t)}$ = 0,70189 - Cherman & Valença, 2005) revelam uma semelhança com os corpos da suíte Serrinha. Esta constatação ratifica a existência do ambiente acrescionário intraoceânico de idade paleoproterozóica no contexto evolutivo do bloco ao sul da zona de cisalhamento do Lenheiro.

Tabela 1 - Súmula da geoquímica isotópica Nd-Sr dos corpos da Suíte Serrinha.

Corpo	$\varepsilon_{Nd(2,2)}$	T_{DM} (Ga)	$^{87}Sr/^{86}Sr$(2,2 Ga)
Granodiorito Brumado de Cima	- 0,5	2,52	0,700
Granodiorito Brumado de Baixo	- 0,8	2,56	0,703
Quartzo Diorito do Brito	- 0,6	2,64	0,700
Corpo Granofírico	- 0,5	2,56	0,701

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O intervalo temporal referente às idades radiométricas dos corpos da Suíte Serrinha, variando entre 2239 ± 25 Ma (granodiorito Brumado de Cima) e 2207 ± 4 Ma (idade mínima do granófiro), delineiam a duração do pulso magmático associado ao Paleoproterozóico (Riaciano) e que corresponde à fase pré-arco do cinturão Mineiro. As idades obtidas confirmam relações geológicas observadas com outros corpos coevos, ou unidades adjacentes: o quartzo-diorito do Brito corta, sob a forma de diques, o gabro São Sebastião da Vitória (Dutra, 2001), que possui idade U/Pb (zircão) de 2220 ± 3 Ma (Valença *et al.*, 2000), admitindo-se, desta forma, que esta seria a idade limite (inferior) dos corpos da suíte Serrinha. Os baixos valores de $\varepsilon_{Nd(2,2)}$ (entre - 0,5 e - 0,8) obtidos para as amostras investigadas, em conjunto com as idades modelo Sm/Nd T_{DM} (2,52 a 2,64 Ga) e as baixas razões iniciais $^{87}Sr/^{86}Sr_{(2,2)}$ (0,700 - 0,703) permitem inferir que os corpos da suíte Serrinha apresentam gênese relacionada a magmas predominantemente juvenis paleoproterozóicos, com escassa contaminação crustal. Essas evidências isotópicas são, portanto, compatíveis com um ambiente tectônico de arco intraoceânico para uma das fases evolutivas do cinturão Mineiro. Dentro deste contexto, Teixeira *et al.* (2005) propuseram ambiente geológico com importante acresção juvenil (dele fazendo parte à geração do *greenstone* Rio das Mortes), porém com maior contribuição de componentes crustais, para a região ao norte da zona de cisalhamento do Lenheiro, onde os corpos plutônicos (de níveis crustais mais profundos) exibem idades de cristalização relativamente mais novas (2191 ± 9 Ma a 2121 ± 7 Ma), idades T_{DM} heterogêneas (entre 2,47 e 2,72 Ga), bem como valores de $\varepsilon_{Nd(T)}$ com tendência mais negativa (-1,3 a -5,1) quando comparados com os corpos da suíte Serrinha. Apesar destes dados apontarem uma derivação juvenil paleoproterozóica para o plutonismo no compartimento norte da falha do Lenheiro houve participação mais pronunciada de protolitos arqueanos e da própria litosfera oceânica paleoproterozóica no processo petrogenético.

Finalmente, quando comparamos o ambiente de formação dos corpos da suíte Serrinha (ao sul da Zona de Cisalhamento do Lenheiro), com aquele dos corpos plutônicos mais jovens distribuídos ao norte desta mesma zona de cisalhamento, configura-se um cenário tectônico com ruptura da litosfera oceânica paleoproterozóica, desenvolvimento de um arco intra-oceânico e, pouco mais tarde, a evolução de arco tipo andino. Isto sugere uma colagem sucessiva de pelo menos dois arcos magmáticos, cujo traço estrutural estaria representado pela zona de cisalhamento do Lenheiro. Ao mesmo tempo, revela o caráter proximal da subducção tipo A (mais jovem) perante o substrato continental primitivo do proto-cráton do São Francisco.

BIBLIOGRAFIA

Ávila, C.A. 2000. *Geologia, petrografia e geocronologia de corpos plutônicos Paleoproterozóicos da borda meridional do Cráton São Francisco, região de São João Del Rei, Minas Gerais*. Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 401 p.

Ávila, C.A., Barrueto, H.R., Valença, J.G., Ribeiro, A., Pereira, R.M. 2007. Petrografia e evolução magmática da Suíte Serrinha, porção meridional do Cráton São Francisco, Estado de Minas Gerais, Brasil. *Arquivos do Museu Nacional*, **65**(1): 93-111.

Cherman, A.F. & Valença, J.G. 2005. Geologia e geocronologia dos ortognaisses paleoproterozóicos da borda meridional do Cráton do São Francisco, entre as cidades de Nazareno e Lavras, sul de Minas Gerais. In: SBG, Simp. Cráton São Francisco, 3, Anais, p. 147-150.

Dutra, D.C. 2001. *Geologia e petrografia de rochas metavulcânicas e metaplutônicas do embasamento das bacias meso-neoproterozóicas, a oeste de São João Del Rei (Minas Gerais).* Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 401 p.

Ebert, H., Gomes, F.A., Hembold, R., Barbosa, O., Guedes, S.V., Evans, A. 1958. Levantamento geológico-geofísico da região de São João del Rei, Estado de Minas Gerais, Brasil. Relatório interno, PROSPEC, 144 p. (não publicado).

Nunes, L.C., Teixeira, T., Ávila, C.A. 2006. The Fé Granitic gneiss, in the central part of the Paleoproterozoic Mineiro Belt, SW São Francisco Craton: U-Pb geochronology, Sm-Nd isotopic geochemistry and tectonic implications. In: South American Symposium on Isotope Geology, 5, short papers, p. 131-134.

Teixeira, W., Ávila, C.A., Cordani, U.G., Martins, V.T.S., Valença. J.G. 2005. Dados isotópicos (U/Pb, Pb/Pb, Sm/Nd, Rb/Sr) do plutonismo paleoproterozóico do Cinturão Mineiro, porção meridional do Cráton São Francisco: implicações tectônicas. In: SBG, Simp. Cráton São Francisco, 3, Anais, p. 174-177.

Valladares, C.S., Machado, N., Heilbron, M.L., Gauthier, G. 2004. Ages of detrital zircon from siliciclastic successions of the São Francisco Craton, Brazil: implications for the evolution of proterozoic basins. Gondwana Research, **7**(4): 913-921

Valença, J.G., Silva, M.A., Schimitt, R.S., Trouw, R.A.J., Noce, C.M. 2000. Transamazonian gabbronoritic intrusive rocks from the southernmost São Francisco Craton (Brazil). In: Intern. Geol. Congress, 31, Abstracts (Published in CD-ROOM).

Impregnações de veios e diques graníticos em anfibolitos da Unidade Gentileza, Domínio Canindé da Faixa Sergipana, Nordeste do Brasil, e implicações para a origem de granitos por fusão de crosta máfica

Patrícia Piaia[1] (patricia.piaia@ige.unicamp.br), Elson Paiva de Oliveira[1] (elson@ige.unicamp.br),
[1]Departamento de Geologia e Recursos Naturais - Instituto de Geociências - UNICAMP
Caixa Postal 6152, CEP 13083-970, Campinas, SP, BRAZIL

Abstract: Modal and whole-rock geochemical data are discussed to constrain the origin of granite veins and dykes intrusive into amphibolites of the Gentileza Unit, Canindé domain, Sergipano Belt. The veins and dykes are composed of granites, trondhjemites and tonalites, possibly emplaced in the middle crust. Geochemical modeling suggests plagioclase fractionation but less likely that the granitic veins are all partial melts of the host Gentileza amphibolites.

Keywords: Sergipano belt, granite, partial melting of amphibolites

Introdução

Anfibolitos da Unidade Gentileza, domínio Canindé da Faixa Sergipana, estão localmente cortados por diques e veios félsicos graníticos. Experimentos com rochas anfibolíticas e basálticas mostram que a origem de rochas félsicas similares é geralmente atribuída à (1) cristalização fracionada de olivina, piroxênio e plagioclásio a partir de magma basáltico tholeiítico (e.g. Coleman Peterman, 1975; Kanaris-Sotiriuo & Gibb, 1989), (2) anatexia de gabros, basaltos ou anfibolitos saturados em H_2O (e.g. Beard & Lofgren, 1989; Flagler & Spray, 1991; Beard, 1995; Foley et al., 2002), (3) anatexia de (quartzo) eclogito (e.g. Martin, 1986; Drummond & Defant, 1990; Defant & Drummond, 1990), e (4) fusão por desidratação de anfibolitos (Beard & Lofgren, 1991; Wolf & Wyllie, 1991; 1994). Esses processos em geral ocorrem durante a acresção de arcos vulcânicos ou de platôs oceânicos e respaldam modelos amplamente aceitos para o crescimento da crosta continental (e.g. White et al. 1999, Foley et al. 2002). No domínio Canindé, os anfibolitos da unidade Gentileza foram interpretados como originados em contexto de rifte continental (Oliveira & Tarney 1990; Nascimento et al. 2005, Nascimento 2005) e, portanto, caracterizar o enxame de diques e veios félsico alojados nos anfibolitos como possível fusão parcial destas rochas constitui contribuição interessante para o debate sobre o crescimento de crosta continental.

Neste trabalho, um conjunto de amostras representativas dos diques e veios da unidade Gentileza foi estudado com o objetivo de testar a possibilidade delas terem se originado a partir da fusão dos anfibolitos hospedeiros.

A Faixa Sergipana

A Faixa Sergipana localiza-se na região Nordeste do Brasil, entre o Maciço Pernambuco- Alagoas e o Cráton do São Francisco e pode ser separada nos domínios lito-estruturais Canindé, Poço Redondo, Marancó, Macururé, Vaza Barris e Estância (Davison & Santos, 1989; D'el-Rey Silva, 1995), os quais estão separados um do outro por zonas de cisalhamento.

Geologia do domínio Canindé

O Domínio Canindé é formado por uma seqüência de rochas metassedimentares e metavulcânicas (unidade Mulungú-Novo Gosto) e subvulcânicas (unidade Gentileza) que são truncadas pelos granitóides Lajedinho, Serrota, Boa Esperança, Sítios Novos e Xingó (cf. Seixas & Moraes, 2000), e pela Suíte Gabróica de Canindé, a qual exibe relações de campo de aparente contemporaneidade com a unidade Gentileza.

A Suíte Gabróica Canindé apresenta composição variada, incluindo peridotito, norito, gabronorito, gabro, troctolito e anortosito, com feições de diferenciação magmática (bandamento e textura cumulática). Os granitos Lajedinho, Serrota e Boa Esperança invadem principalmente a unidade Gentileza. Há também corpos intrusivos menores que cortam claramente os gabros da Suíte Gabróica de Canindé.

Diques e veios em anfibolitos da Unidade Gentileza

Diques e veios graníticos são intrusivos em anfibolitos da unidade Gentileza ao longo do Riacho Jacaré (coordenadas 646994 e 8927664), estado de Sergipe, cerca de 3 km do Rio São Francisco. Ocorrem principalmente como veios irregulares, contínuos a descontínuos, de pequena espessura e freqüentemente sem conexões entre si (**Fig. 1**). Às vezes, diques um pouco mais espessos (alguns centímetros) truncam os veios mais estreitos.

Materiais e métodos

Foram feitas lâminas delgadas em oito amostras de veios graníticos e três dos anfibolitos encaixantes para descrições petrográficas e quantificação dos minerais, objetivando a classificação das mesmas uma vez que estudos experimentais de fusão de rochas basálticas hidratadas (e.g. Beard & Lofgren, 1991; Wolf & Wyllie, 1994) revelaram que a composição do fundido é dominantemente trondhjemítica (rica em quartzo e plagioclásio) a tonalítica (quartzo, plagioclásio e anfibólio). Posteriormente, foram feitas análises químicas por fluorescência de raios-X para elementos maiores, menores e traços em amostras selecionadas dos diques e veios graníticos e de alguns anfibolitos encaixantes.

Fig. 1. Aspectos de campo dos diques e veios graníticos em anfibolitos da Unidade Gentileza,

Com os dados obtidos foram desenvolvidas duas atividades: (i) comparação dos resultados para elementos maiores dos diques e veios com os resultados obtidos em experimentos na literatura (e.g. Beard & Lofgren, 1991; Holz et al. 1992; Beard, 1995) – os dados foram lançados em diagramas binários e ternários e definidos campos representativos dos dados da literatura; e (ii) os resultados para elementos traço dos veios e diques graníticos foram utilizados para testar a possibilidade de fusão a partir dos anfibolitos da unidade Gentileza – para tanto foi feita modelagem geoquímica para fusão parcial, tendo como fonte os anfibolitos e como fundidos resultantes os diques e veios graníticos. A equação de fusão parcial em equilíbrio foi utilizada e os coeficientes de partição mineral/líquido foram extraídos de Rollinson (1993).

Resultados e discussão

Os resultados de contagem modal dos minerais dos veios félsicos foram plotados em diagrama QAP (**Fig.2**), sendo que das oito amostras dos veios félsicos, cinco situam-se no campo do tonalito e três no campo do granodiorito. A abundância dos minerais máficos nessas rochas revela que das cinco amostras de tonalito, três possuem conteúdo de minerais máficos inferior a 15%, o que permite classificá-las como trondhjemitos.

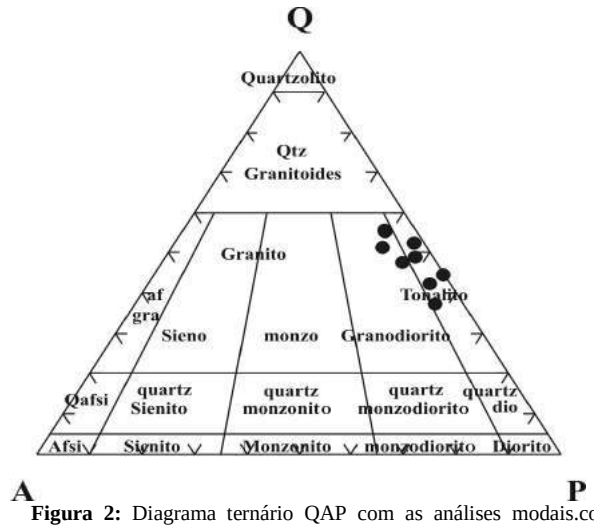


Figura 2: Diagrama ternário QAP com as análises modais.com a plotagem das amostras segundo a sua classificação petrográfica.

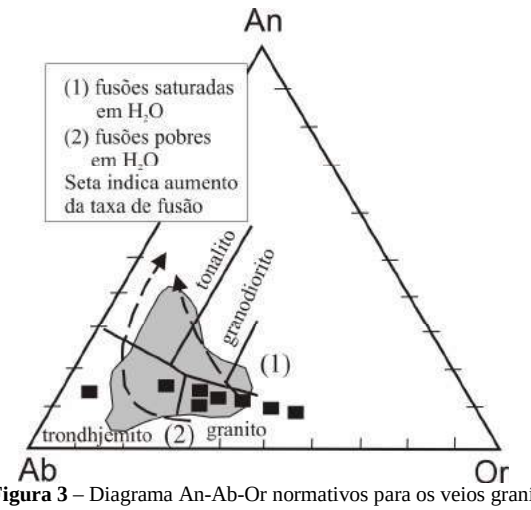


Figura 3 – Diagrama An-Ab-Or normativos para os veios graníticos (quadrados preenchidos) comparados com fusões experimentais de basaltos (campo ornamentado; Best & Christiansen , 2001).

No diagrama Na-Ab-Or normativos (**Fig.3**), duas das amostras situam no campo dos trondhjemitos e o restante no campo dos granitos, seguindo uma tendência semelhante àquela para fusões de rochas máficas pobres em água.

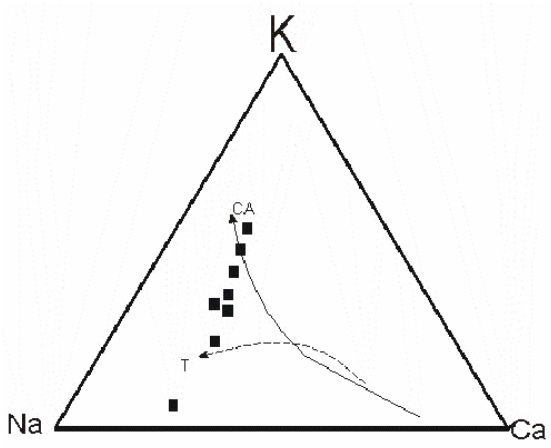


Figura 4– Diagrama triangular K-Na-Ca para as amostras da Unidade Gentileza, mostrando as tendências cálcio-alcalina (CA) e trondhjemítica (T) de Barker & Arth (1976).

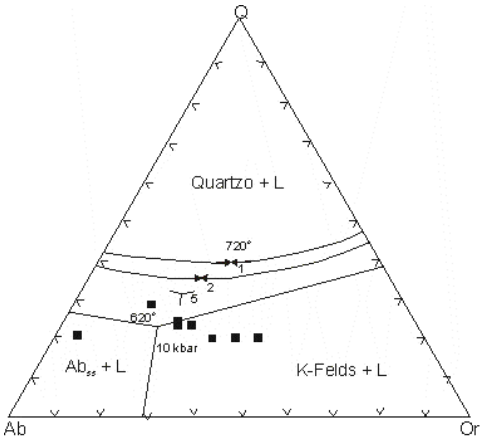


Figura 5 – Diagrama Q-Ab-Or normativo com os pontos mínimos de fusão de granitos (Johannes & Holtz, 1996).

No diagrama K-Na-Ca (**Fig.4**), duas amostras apresentam tendência trondhjemítica e as demais tendência cálcio-alcalina, sendo enriquecidas gradualmente em potássio. No diagrama Quartzo-Albita-K-feldspato normativo (**Fig.5**) os granitos distribuem-se próximo ao eutético a 10 kbar de pressão.

Das três amostras dos anfibolitos encaixantes, duas delas ainda preservam características ígneas e apresentam alteração anfibólio resultante da alteração hidrotermal de piroxênio cálcico, sendo improvável que sejam a fonte a fundir. Todavia outra amostra é quase inteiramente constituída por hornblenda e plagioclásio, havendo a possibilidade de representar a fonte que foi fundida. Para testar essa hipótese realizou-se a modelagem geoquímica para a fusão parcial em equilíbrio dos anfibolitos (**Fig.6**).

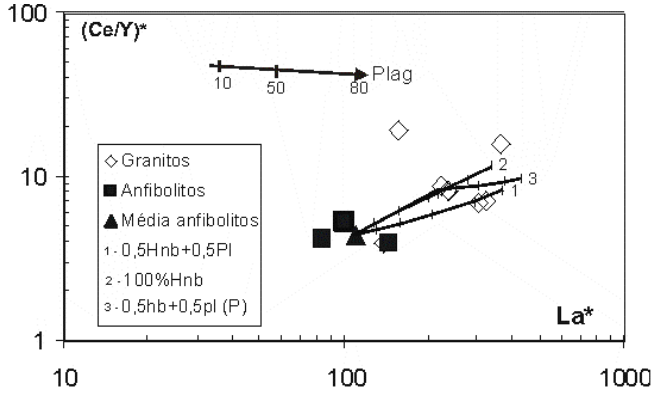


Figura 6: Modelagem geoquímica para a fusão parcial dos anfibolitos (normalizado aos condritos carbonáceos C1 de Taylor & McLennan, 1985)

Foram testadas fusões a partir de fonte com 50% hornblenda (Hbl) e 50% plagioclásio (Plg), com 100% anfibólio (caso extremo) e 50% hbl e 50% plg, considerando um resíduo com coeficiente de partição total (P). Os resultados para 10%, 20%, 40%, 60% e 80% de fusão parcial em equilíbrio revelaram que uma fonte com 100% de anfibólio ou com 50% Hbl e 50% Plag e considerando o resíduo, seriam as mais adequadas para explicar o conjunto de amostras com valores mais baixos na razão Ce/Y*. Todavia, nenhum dos anfibolitos encaixantes é constituído inteiramente por anfibólio, de modo que o primeiro modelo é implausível. O segundo modelo é mais adequado, porém não é suficiente para explicar também o outro conjunto de dados com razões Ce/Y* mais elevados. Na figura 6, é apresentado também um vetor de cristalização fracionada de plagioclásio (as rochas graníticas têm fenocristais de plagioclásio, e portanto este mineral pode ter fracionado) que possivelmente explica o aumento de La para razões Ce/Y mais ou menos constantes.

Admite-se que as variações observadas nos granitos com razões Ce/Y diferentes podem ser atribuídas à cristalização fracionada de plagioclásio, porém é pouco provável que os anfibolitos encaixantes tenham sido as fontes fundidas para originar os granitos. Essa hipótese também é corroborada pelo diagrama An-Ab-Or (Fig. 3), no qual algumas amostras não situam no campo das fusões experimentais de anfibolitos. Logo, os veios e diques félsicos são provavelmente injeções graníticas nos anfibolitos gentileza e não necessariamente resultado da fusão dos mesmos. Dados geocronológicos e de isótopos de Nd podem auxiliar a elucidar esta questão.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de uma bolsa de Iniciação Científica à Patrícia Piaia.

Referências Bibliográficas

Barker, F. & Arth, J.G.,(1976). Generation of trondhjemitic-tonalitic liquids and Archean bimodal trondhjemite basalt suites. *Geology*, (4) :596-600.

Beard, J.S. (1995) Experimental, geological, and geochemical constraints on the origin of low-K silicic magmas in

Beard, J.S.; Lofgren, G.E. (1991) Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstone and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb. Journal of Petrology 32: 365-401.

Beard, J.S.; Lofgren,G.E. (1989) Effect of water on the composition of partial melting of greenstone and amphibolite. Science 244: 195-19.

Best, M.G.; Christiansen, E.H. (2001) Igneous petrology. Blackwell Science.

Coleman, R.G.; Peterman, Z.E. (1975) Oceanic plagiogranite. Journal of Geophysical Research 80: 1099-1108.

D'el-Rey Silva, L.J.H., (1995). Tectonic evolution of the Sergipe Belt, NE Brazil. Revista Brasileira de Geociências, 25: 315- 332.

Davison, I. & Santos, R.A., (1989). Tectonic evolution of the Sergipe Fold Belt, NE Brazil, during the Brasiliano Orogeny. Precambrian Res., 45: 319-342.

Defant, M.J.; Drummond, M.S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. Nature 347: 662-665.

Drummond, M.S,; Defant, M.J. (1990) A model for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. Journal of Geophysical Research 95 (B13): 21503-21521.

Flagler, P.A.; Spray, J.G. (1991) Generation of plagiogranite by amphibolite anatexis in oceanic shear zones. Geology 19: 70-73.

Foley, S., Tiepolo, M., Vannucci, R. (2002) Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones. Nature 417: 837-840.

Holz, F.; Pichavant, M.; Barbey, P.; Johannes, W. (1992) Effects of H2O liquidus phase in the haplogranitic system at 2 and 5 kbars. American Mineralogist 77: 1223-1241.

Johannes W., Holtz F., (1996). Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. New York, Springer-Verlag.

Kanaris-Sotiriuo, R.; Gibb, F.G.F. (1989) Plagiogranite differentiates in MORB-type sills of the Faeroe-Shetland basin. Journal of Geological Society of London 146: 607-610.

Martin, H. (1986) Effect of steeper Archean geothermal gradient on geochemistry of subductionzone magmas. Geology 14: 753-756.

Nascimento, R.S. (2005). Domínio Canindé, Faixa Sergipana, Nordeste do Brasil: um estudo geoquímico e isotópico de uma seqüência de rifte continental neoproterozóica. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências da Unicamp.

Nascimento, R.S., Oliveira, E.P., Carvalho, M.J., McNaughton, N. (2005). Evolução Tectônica do Domínio Canindé, Faixa Sergipana, NE do Brasil. Anais III Simpósio sobre o Cráton do São Francisco, Salvador, Bahia, 18 agosto de 2005, p. 239-242.

Oliveira, E.P. & Tarney, J. (1990). The Canindé de São Francisco Complex: a major late Proterozoic gabbroic body in the Sergipe foldbelt, NE Brazil. Journal of South American Earth Sciences 3 (2/3), 125-140.

Rollinson,H. (1993). Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK Limited

Seixas, S.R.M. e Moraes, L.C., (2000). Geological Map of Canindé Área – escala 1:250.000 (Folha SC.24-X-C-VI

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

White R.V., Tarney J., Kerr A.C., Saunders A.D., Kempton P.D., Pringle M.S., Klaver G.T. (1999) Modification of an oceanic plateau, Aruba, Dutch Caribbean: Implications for the generation of continental crust. Lithos 46: 43-68.

Wolf, M.B.; Wyllie, P.J. (1991) Dehydration-melting of solid amphibolite at 10 kbar: textural development, liquid interconnectivity and applications to the segregation of magmas. Mineralogy and Petrology 44: 151-179.

Wolf, M.B.; Wyllie, P.J. (1994) Dehydration-melting of amphibolite at 10 kbar: the effects of temperature and time. Contribution to Mineralogy and Petrology 115: 369-383.

Minas Gerais: Scorzalite and souzalite, two new phosphate minerals. Am. Mineral., 34, 83-93.

Pough, F.H. and Henderson, E.P., 1945. Brazilianite, a new phosphate mineral: Am. Mineral., 30, 572-582.

Scholz, R., Karfunkel, J., Poellmann, H., Wegner, R.R., Costa, M.L. and Keck, E. (2003). O Pegmatito do Gentil : Mineralogia fosfática primaria e seus produtos de alteração. XLI Cong. Bras. Geologia. Res., 607.

Tavora, E., (1945). Constantes cristalograficas da brasilianita: Min. e Met.,17, 23-24.

References

Cassedanne, J., Guillemin, Cl. and Johan, Z., 1971. Nota sobre jazidas brasileiras de eosforita e «childrenita». Min. e Metalurgia, LIV, (321), 107-109.

Frondel, C. and Lindberg, M.L., 1948. Second occurrence of brazilianite: Am. Mineral., 33, 135-141.

Godoy, M.P., (1945). Occurrencias de brasilianite do Córrego Frio: Min. e Metalurgia, VIII, (48), 385-387.

Lindberg, M.L., 1957a. Leucophosphite from the Sapucaia Pegmatite Mine, Minas Gerais, Brazil. Am. Mineral., 42, 214-221.

Lindberg, M.L., 1957b. Relationship of the minerals avelinoite, cyrilovite, and wardite; Am. Mineral., 42, 204-213.

Lindberg, M.L. and Murata, K.J., 1953. Faheyite, a new phosphate mineral from the Sapucaia Pegmatite Mine, Minas Gerais, Brazil. Am. Mineral., 38, 263-270.

Lindberg, M.L. and Pecora, W.T., 1953. Moraesite, a new Hydrous Beryllium phosphate from Minas Gerais, Brazil. Am. Mineral., 38, 1126-1133.

Lindberg, M.L. and Pecora, W.T., 1954a. Tavorite and barbosalite: Two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil.Science, 119, 739.

Lindberg, M.L. and Pecora, W.T., 1954b. Avelinoite, a new hydrous sodium phosphate from Minas Gerais, Brazil. Science, 120, 1074-1075.

Lindberg, M.L. and Pecora, W.T., 1955. Tavorite and barbosalite: Two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil. Am. Mineral., 40, 952-966.

Lindberg, M.L. and Pecora, W.T., 1958. Phosphate Minerals from the Sapucaia Pegmatite Mine, Minas Gerais. Bol. Soc. Bras. Geol., 7, (2), 5-14.

Neves, J.M.C., Dutra,C.V., Karfunkel,J., Karfunkel, B., Schmidt, J.C., Quemeneur,J.G. and Soares, A.C.P., (1980). Mineralogia e Geoquimica do Pegmatito Ênio (Geliléia)-Minas Gerais). An. Acad. Brasil. Ciênc., 52, 603-616.

Paiva, G.. 1946. Provincias Pegmatiticas do Brasil. DFPM/DNPM Bol. 78, 13-21.

Pecora, W.T. and Fahey, J.J., 1949. The Córrego Frio Pegmatite,

F-Scorzalite-strengite-tavorite-dufrénite-frondelite-cyrilovite-heterosite-vivianite-laueite.
G-Scorzalite-strengite-strunzite-beraunite-dufrénite-cyrilovite-heterosite-vivianite-laueite.
H-Scorzalite-strengite-strunzite-ferrostrunzite-tavorite-heterosite-vivianite-laueite.

From the nine qualitative, isobaric, μH_2O-μH^+ diagrams built for the Sapucaia phosphates by us, only one has been presented (Fig. 2).

Conclusion

The phosphate minerals from the Galiléia pegmatite district were formed in the last stages of crystallization, initially under more reducing conditions, characterized by the presence of sulphide minerals, formed mostly scorzalite. During the course of crystallization, oxidation conditions prevailed, resulting in the formation of more oxidized and hydrated phosphate minerals. Considering the Sapucaia and Córrego Frio pegmatite data it can be concluded that six distinct fields may be separated in the chemical potential diagrams:

1. Primary phosphate phases; 2. A less acid and moderately oxidized field; 3. A less acid and less hydrated field dominated by Be-rich assemblages; 4. Moderately acid and hydrated, transitional field; 5. Al-bearing phosphates; 6. The most hydrated phosphates.

Acknowledgments

We thank to the numerous garimpeiros who showed us the pegmatites and their minerals, CNPq for the ESN-Grant 20.0360/2006-20 for FP at the Universitè de Liege, Progemas Project, Fapemig for their support in the field and laboratory works. To Mr. Onesio of UnB for microprobe analyses and Mr. Tarcisio Abreu for the excellent polished thin section preparations.

evolution, mineral associations in disequilibrium, and to discuss the oxidation and hydration states of the systems.

The **Córrego Frio** pegmatite field, known since the middle of the last century (Pecora and Fahey, 1949) contains quartz, muscovite, albite, cleavelandite, tourmaline, apatite, beryl, some primary phosphate minerals such as apatite and amblygonite, and a suite of secondary phosphate minerals distributed in isolate pockets within the pegmatite field, according to the following mineral associations:

A–Beryl-beryllonite-moraesite-herderite with veinlets of faheyite and roscherite.
B–Scorzalite-barbosalite-gormanite-vivianite-variscite-wardite-alluaudite.
C–Beryl-beryllonite-brazilianite-herderite-moraesite.
D–Barbosalite-scorzalite-vivianite-wicksite-whiteite-variscite-wardite.
E–Wyllieite-brazilianite-beryllonite-apatite-variscite-wardite (Cruzeiro).
F–Amblygonite-apatite-brazilianite-childrenite-frondelite-vivianite-heterosite-ferrisicklerite (Telirio).

A roscherite with high refractive index has been reported from this pegmatite (Cassedanne and Cassedanne, 1982 ; Cassedanne, 1983). Beraunite, dufrénite, frondelite, jahnsite, strunzite and wyllieite have also been described by the latter authors.

It is interesting to notice the almost complete absence of triphylite and amblygonite scarceness in this pegmatite, reflecting its low Li-contents. High initial Be-Al contents respond for the initial concentrations of beryl. The Be-rich fluids resulted, by hydrothermal activity the crystallization of moraesite, beryllonite and herderite. Eight qualitative, isobaric, univariant reactions and four invariant points, built in μH_2O-μH^+ diagram express beryl instability under increasing a_{H^+}, favoring beryllonite and brazilianite crystallizations (Fig. 1). Herderite is stable and commonly associated with all minerals.

The **Sapucaia** pegmatite field, including the famous Sapucaia pegmatite, also known as Proberyl, contains tens of phosphate minerals, some described for the first time, such as frondelite, faheyite, moraesite, tavorite, barbosalite, souzalite, lipscombite, scorzalite and Mn-lipscombite through Lindberg and collaborators in the period 1957 to 1962. The following phosphate associations can be found at Sapucacia:

A-Apatite-triphylite-montebrasite-roscherite-gordonite-moraesite-vivianite-bermanite-childrenite.
B-Scorzalite-triphylite-barbosalite-hureaulite-phosphoferrite-leucophosphite-frondelite.
C-Scorzalite-eosphorite-whitmoreite-barbosalite-cyrilovite-beraunite-frondelite-ferrostrunzite-heterosite-variscite-vivianite.
D-Scorzalite-triphylite-hureaulite-leucophosphite-strengite-lipscombite-frondelite-vivianite-laueite-cyrilovite.
E-Scorzalite-johnsomervilleite-frondelite-childrenite-wardite-bermanite-cyrilovite-laueite.

reactions during the waning stages of the pegmatite crystallization. Studying the way of occurrence of the phosphates, we could observe that there are several different mineralogical and geochemical sytems within a particular pegmatite body, thanks to several factors: 1. Pegmatite structure and deformation ; 2. Differential solubility of the elements ; 3. Chemical potential and 4. Fluid characteristics and contents, as previously suggested (Moore, 1973). Variations of oxygen fugacity also affected the pegmatites and defined mineralogical compositions. It is relatively common to find pockets in the same pegmatite containing phosphates with significantly different compositions.

Those aspects mark within the pegmatite, the existence of several sub-systems, reflecting variations in chemical compositions, chemical potential and oxidation conditions. Consequently we applied the topological study in order to figure out, besides the equilibrium conditons, the metasomatic reactions that have taken place and also to observe the relative stability of the minerals in the systems. It has been constructed several qualitative, isobaric, chemical potential diagrams using the criterias mentioned above, and by considering that some elements such as Mn, Fe, Mg, Ca, Na, Be and Li, due to their higher mobility in given conditions were not obviously considered in the stoichiometric equilibrations. However, most of the reactions equilibrated. Field mesoscopic and microscopic, textural, optical, XRD, chemical analyses supported the mineral identifications. Previous works constitute certainly an important research document to support our work.

Textural observations were fundamental in order to establish the succession of the phosphate formations in the parageneses. The $(PO^{3-})_4$ activity governed by the initial concentrations in the pegmatites and expressed in the apatite, amblygonite and triphylite was transferred to the new formed phosphates. Triplite, sarcopsite, beusite and kingsmountite and perhaps alluaudite, were also considered as primary phases. Apparently some elements, Fe, Mn, Mg and Ca have been furnished from the enclosing biotite schist, because in some pegmatites those elements are more concentrated along the wall and border zones within tourmaline and phosphate minerals. Albite, muscovite, beryl and spodumene, to a certain extent, participated in the mineral reactions and provided Al for some phosphates and also resulted in the quartz depositions.

The varying extent of the hydrothermal process, more appropriately defined as H-metasomatism (Hemley and Jones, 1964), is reflected in the various mineral assemblages, which may be visualized in the diagrams. The sulphide minerals (pyrite, sphalerite, galena, arsenopyrite, etc.) within the pegmatites are distributed in a regional pattern, to keep reduced the conditions during the pegmatite crystallization, through a general a_{H^+} increase during the initial stage of phosphate crystallization. The existence of legrandite in some pegmatites from Galiléia (Cassedanne and Cassedanne, 1982) reflects the oxidation process. It has also been prepared a (H_2O)-$(Fe^{2+}+Mn^{2+})$-$(Fe^{3+}+Mn^{3+})$ diagram aiming to compare with the observed and described parageneses, its

TOPOLOGICAL RELATIONS IN THE P-RICH SYSTEMS APPLIED TO THE STUDY OF THE GALILÉIA PEGMATITE FIELDS - ORIENTAL PROVINCE OF MINAS GERAIS, BRAZIL

F.R.M. Pires (Dept. de Geologia-UFRJ,Ilha do Fundão, Rio, RJ,21949-900, frmpires@yahoo.com, M.A. Fonseca (Degeo,UFOP,Ouro Preto,MG,35000-000, and M. Echternach TNO, Dutch Geol. Surv, Utrecht,Holland.

Abstract

The Oriental Pegmatite Province of Minas Gerais (Paiva, 1946), is world wide famous by its aquamarine, tourmaline, brazilianite and mica deposits (Pecora et al., 1950), and recently, by its large variety of phosphate minerals

In the Galiléia pegmatite field about 150 pegmatite bodies have been explored by garimpeiro works and reported by CPRM. The famous Sapucaia pegmatite pertains to this area and at least 35 different phosphate minerals have been described, including several new phophates (Lindberg and Murata, 1953 ; Lindberg and Pecora, 1953a, 1953b, 1954a, 1954b, 1955, 1958 ; Lindberg, 1957a, 1957b). We chose some representative pegmatite bodies of Galileia to study under the viewpoint of topological relations, in terms of μH_2O and μH^+ in order to understand the thermodynamic equilibrium conditions of the phosphates in the pegmatites. In order to construct the univariant curves and to assemble those in chemographic diagrams a pair of phosphate minerals, one product and one reactant, have been considered in view of the textural work and their oxidation states.

Galiléia Pegmatite Field

The pegmatites of Galiléia District may be subdivided into two fields: The Córrego Frio and Sapucaia. The Córrego Frio comprehends the Córrego Frio, Telirio, Cruzeiro Velho ou Morro do Cruzeiro, Militão, Pomaroli, Afrânio, João Sabino, Sebastião Cristino, Derino, Mãe Boa, Ildefonso, Nono Américo, Luiz Um e Luiz Dois, Cirilo, Eurico, Aço, Barbosa João Modesto, Gentil, João Teodoro, Boa Esperança and Robério situated in the northern portion. Sapucaia fields includes the Sapucaia-Proberyl, Ênio, Abelha, Boca Rica, Ganha Pão, Mineração Alfa, Berilo Branco, Campo Alegre, Orozimbo, Cigana, Boa Vista, Barra do Cuieté, Levindo, Pitorra e Alto da Pitorra, Venâncio, Macaco Seco, Rapa, Urucum, Sapo, Formiga, Mario Santos, Segredo, Wallace, Palmital and Tião Bicalho.

The phosphate minerals present significant variations in the chemical compositions, particularly in Fe, Mn, Mg, Ca, Be, Al, Na and Li components, mostly relatively mobile under the acid hydrothermal ambient and oxidation states of Fe and Mn. The total amount of phosphate minerals in the area is probably over than 100, most of them, considered in this study.

The majority of the phosphates occur as hydrothermal replacements and fissure and cavities fillings in the pegmatite, resulting from metasomatic

DIAGNÓSTICO GEOQUÍMICO DO SISTEMA SOLO-ROCHA DA ÁREA COM ANOMALIA RADIOATIVA NATURAL EM SÃO JOSÉ DE ESPINHARAS (PB): RADIACAO GAMA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATOS TOTAIS

Christianne Torres de Paiva Barbosa[1], João Adauto de Souza Neto[1,2], Eliane Valentim Honorato[3] e Gilberto Nascimento de Arruda[3]

[1] Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: christiannetorres@gmail.com
[2] Departamento de Geologia da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: adauto@ufpe.br
[3] Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN) – CNEN, Av. Prof. Luís Freire, 200, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-540, e-mail: valentim@cnen.gov.br

ABSTRACT

The soil geochemistry allows important information for understanding soil behavior as an environmental reservoir, and so interacting with different geochemistry reservoirs surround it. Besides it, soil study offers base information that allow defining its potentialities as a natural resources, either in local or regional terms. In this context, this work aims to evaluate the distribution and geochemistry behavior of U, Th, K, Ra and Rn in the soil-rock system in the area of the São José de Espinharas U-REE deposit, in Paraíba state, Northeastern Brazil. In order to carry out this study, seven stations of soil-rock profiles were sampled. These stations were located according to representative geological and soil units, as well as radiometric anomalies in the investigated area. Twenty-one soil and seven rock samples were collected in these stations. In the field, the morphological properties of soil and in situ radiometric measurements were done in each one of the sampling stations. Soil found in the area is Neossolo Litólico and Neossolo Regolítico, which are common to occur in such arid climate of the region. Preliminary results obtained in the soil-rock profiles have shown that total gamma radiation varies between 100 the 7000 cps, being higher in soil horizons close to the bedrock, and in the Neossolo Litólico originated from the U-REE-mineralized rock. Concentrations of organic matter in soil samples vary between 0 and 3%, and increase upward the studied profiles. Total carbonate amounts found in the soil samples 0 and 7 %, and show no significant variations to along each investigated profiles. The results obtained have demonstrated the importance of a detailed study concerning the concentrations of the main radioactive elements in the area, such as U, Th and K, as well as their naturally derived nuclides (e.g. Ra and Rn) in the soil-rock profiles investigated. This study can provide important information for understanding the geochemical behavior of radioactive elements in the soil-rock system, particularly in arid climate conditions. The results could be useful to obtain prognostic models of natural radioactivity dispersion in similar soil and climate conditions as those found in the investigated region, which could be used to prevent human exposure.

Key words: *radioactive elements, natural radioactivity, human health*

1. INTRODUÇÃO

A geoquímica dos solos traz informações importantes para a compreensão do solo como um compartimento do meio ambiente que interage com as diferentes esferas geoquímicas que o cercam. Além disso, oferece uma base de informações que permitem definir as potencialidades e limitações deste recurso natural, tanto em termos locais quanto em termos regionais.

A ocorrência de elementos radioativos naturais é bastante ampla, podendo ser encontrados em rochas, solos e sedimentos em concentrações variadas (Pereira & Neves, 2003). Tais concentrações podem determinar áreas com anomalias radioativas naturais uma vez que estes elementos podem se dispersar ou concentrar-se no ambiente dependendo das suas características químicas e sua mobilidade, além de características locais relacionadas à litologia, relevo, condições físico-químicas e clima (Aieta, 1987; Rebello *et al.*, 2003). Os principais radionuclídeos que contribuem para a radioatividade do meio ambiente são os elementos: urânio, tório e potássio, que são litófilos e se concentram preferencialmente nas rochas ígneas ácidas (Bonotto, 2004).

De modo geral, as coberturas pedológicas residuais refletem a contribuição das litologias subjacentes, da geomorfologia e dos elementos climáticos e florísticos de uma área. Em regiões tropicais, a transformação de rochas com teores normais dos radionuclídeos U e Th – pela atuação dos processos supergênicos, sobretudo processos pedogeoquímicos – pode resultar em materiais de alteração com diferente distribuição e concentrações desses elementos, que podem ser consideravelmente mais elevadas que as existentes nas rochas inalteradas. Isto decorre do fato de que durante as transformações pedogeoquímicas, a concentração e a fase mineral hospedeira inicial do U e do Th, no caso de granitos, principalmente em minerais acessórios e em grande parte resistatos, são profundamente modificadas. Estas modificações resultam em novas fases hospedeiras e concentrações anômalas, associadas com os diferentes solos residuais nas paisagens elementares de uma vertente (Rebello *et al.*, 2002).

A constituição de radioanomalias nos materiais de alteração depende, inicialmente, do tipo de rocha, teores e características das fases minerais hospedeiras primárias do U e do Th. A abundância de U e de Th em uma rocha ígnea,

por exemplo, varia de acordo com o seu grau de diferenciação magmática, em uma relação direta com os teores em sílica e álcalis, e inversa com os teores de FeO, MgO e CaO. Em granitos, teores normais são da ordem de 4 ppm de U e 12 a 16 ppm de Th, em geral distribuídos por diferentes fases minerais. A distribuição de U em granitos pode ser classificada como U *background*, U resistato, e U intersticial (Tieh *et al.*, 1980; Guthrie & Kleeman, 1986). O U *background* associa-se aos principais minerais formadores de rochas e sua proporção no total da rocha é mínima, ocorrendo o mesmo com o Th. A contribuição mais importante é do U resistato, contido em minerais acessórios, juntamente com o Th. O U intersticial associa-se às fases intersticiais nos últimos estágios da alteração deutérica e também no início do intemperismo. Sua participação é variável, porém mais significativa que a do U *background* (Rebello *et al.*, 2002).Em solos, padrões de anomalias podem ser reconhecidos pela presença de minerais primários diagnósticos e pela relação entre metal solúvel, ou abundância parcial, e metal total contido (Ms/Mt), (Rose *et al*., 1979). Sob condições controladas, as razões Th/U e Us/Ut podem servir como indicadores da natureza e intensidade dos processos pedogenéticos condicionadores da intensidade dos processos geoquímicos de intemperismo (Vinogradov, 1959).Embora o comportamento geoquímico dos elementos fundamentalmente dependa do seu potencial iônico, além do Eh e pH do meio, sofre uma significativa influência da presença de elementos tipomórficos tais como íons, elementos ou compostos, cuja abundância e migração caracterizam um determinado processo epigenético, como por exemplo, a presença de óxidos de Fe e de Al, comuns em solos tropicais. Este fato pode significar mobilidades bastante diferenciadas (Rebello *et al*., 2002), uma vez que processos pedogenéticos conduzem à mobilização e transporte de radionuclídeos, sobretudo K e U (Dickson & Scott,1997; Wilford *et. al*., 1997).

Neste contexto, está sendo realizado um trabalho na área do depósito de U-ETR de São José de Espinharas (PB), com objetivo de avaliar a distribuição e comportamento geoquímico dos radionuclídeos U e Th, e seus filhos radiogênicos Ra e Rn, além do ^{40}K no sistema solo-rocha, a fim de fornecer subsídios para formulação de modelos prognósticos de radioatividade natural associada às condições pedogeológicas e climáticas de áreas semelhantes à região semi-árida investigada. Os dados contidos no presente estudo referem-se a dados preliminares de análises químicas e radiação gama total por espectometria gama *in situ*. Posteriormente, estes dados serão complementados com a determinação dos isótopos radioativos ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{222}Rn por HPGe.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo está localizada na região do sertão central paraibano, limitada pelas coordenadas 6º51’30’’ e 6º56’20’’ de latitude Sul, 37º19’20’’ e 37º25’45’’ de longitude Oeste, correspondente à área do depósito de U-ETR de São José de Espinharas (PB). A partir de dados geológicos oriundos do mapeamento de detalhe (escala 1:40.000; Cortez de Souza, 2004), integrados aos dados aerogeofísicos (magnéticos e radiométricos; disponibilizados pela CPRM) e geoquímicos em rocha total (Barbosa *et al.*, 2006), foram selecionadas 07 estações de amostragem (perfis solo-rocha) representativas das unidades geológicas, pedológicas e das anomalias radiométricas da área. Nestes perfis, foram coletadas 21 amostras de solos e 7 de rochas. A coleta foi feita de forma representativa e considerando-se cada horizonte existente no perfil, no sentido da superfície para a rocha matriz. As amostras foram devidamente identificadas e encaminhadas ao laboratório para análise. A descrição morfológica e a coleta das amostras do solo nos perfis obedeceram à metodologia adotada pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (Embrapa, 1999). As cores das amostras de solos foram determinadas por meio de comparação com as cores de *Munsell Soil Color Charts* (Munsell Color Company, 2000). Em campo, antes da realização do procedimento de coleta das amostras de solo, em cada um dos horizontes dos perfis estudados, foram feitas medições para determinação da atividade específica de radionuclídeos no solo e rocha, com auxílio de um cintilômetro, utilizando-se o método de espectometria gama *in situ* (Lauria *et al.*, 2003). As amostras de solo coletadas foram secas ao ar, destorroadas com martelo de borracha e peneiradas em abertura de malha de 2mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), para realização de análises físicas (teor de umidade e granulometria) e químicas (pH em água e em KCl 1N) seguindo as metodologias proposta por Embrapa (1997). Nesta fração também foram realizadas as análises para determinação de matéria orgânica e carbonatos totais pelo método de perda ao fogo a 360 e 1050^0, respectivamente, conforme Dean Júnior (1974). Nesta fração também serão determinados, em uma próxima etapa do trabalho, os teores dos radionuclídeos U, Th e ^{40}K e, indiretamente Ra e Rn, através do método de espectometria gama com detectores de germânio (Lauria *et al*, 2003).

3. RESULTADOS PRELIMINARES

A área de estudo, depósito de U-ETR de São José de Espinharas (PB), foi escolhida por tratar-se de depósito mineral e, portanto, com características intrínsecas de elevados teores das substâncias que compõem a mineralização, o que possibilita uma melhor avaliação das concentrações para o estudo proposto. A mineralização da área investigada está hospedada em granitos neoproterozóicos que foram alterados por processos metassomáticos (albitização e hematização), que lhes imprimiu uma coloração avermelhada intensa facilitando a identificação de suas porções mineralizadas (Grossi Sad, 1979; Santos & Anacleto, 1985; Grossi Sad & Dutra, 1989; Cortez de Souza, 2004). Estes granitos ocorrem como intrusões em gnaisses e xistos igualmente neoproterozóicos, porém um pouco mais antigos (Cortez de Souza 2004).

Os solos encontrados na área estudada correspondem ao Neossolo Litólico e Neossolo Regolítico, de ocorrência comum em áreas do semi-árido nordestino. São solos pouco evoluídos, sem horizonte diagnóstico (Zimback,

2003) e que apresentam baixa capacidade de armazenamento de água e alta susceptibilidade à erosão. Em geral, são solos rasos, especialmente os Neossolos Litólicos. No entanto, são solos bastante cultivados na região nordestina, principalmente em condições de relevo plano a suave ondulado (Oliveira, 2005). As características morfológicas dos perfis de solos analisados estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Características morfológicas dos perfis de solo estudados na área de São José de Espinharas (PB)

PERFIL	HORIZONTE	PROFUNDIDADE (cm)	CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS
CAE-01 NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico, A fraco, textura arenosa/média, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado.	A	0-20	Bruno avermelhado 5YR 4/5 (seco); Bruno avermelhado escuro 5YR 3/4 (úmido). Textura arenosa/média. Raízes comuns finas e grossas.
	RCr	20-26	Rocha muito fracamente alterada.
	R	26+	Granito fino metassomatizado composto por plagioclásio, biotita).
CAE-02 NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico, A fraco, textura arenosa/média, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado	A	0-10	Bruno avermelhado 5YR 4/5 (seco); vermelho amarelo escuro 5YR 3/4 (úmido). Textura arenosa/média. Raízes finas.
	Cr_3	10-15	Rocha bem alterada que pode ser quebrada com a mão em fragmentos pequenos (tamanho areia). Presença de raízes.
	Cr_2	15-40	Rocha moderadamente bem alterada, quebrada com as mãos em fragmentos pequenos ou lascas, com moderado esforço.
	R	40+	Granito fino metassomatizado composto por plagioclásio, biotita).
CAE-03 NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico, A fraco, textura arenosa/média, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado	A	0-15	Bruno acinzentado 10YR 3/2 (seco); Bruno 10YR 5/2 (úmido). Textura arenosa/média. Poucas raízes finas e médias.
	Cr_3	15-25	Rocha bem alterada que pode ser quebrada com a mão em fragmentos pequenos (tamanho areia).
	Cr_2	25-34	Rocha moderadamente bem alterada, quebrada com as mãos em fragmentos pequenos ou lascas, com moderado esforço.
	R	34+	Granito fino metassomatizado composto por plagioclásio, biotita).
CAE-04 NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico, A fraco, textura arenosa/média, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado	Ap	0-3	Bruno avermelhado 5YR 4/5 (seco); brno avermelhado escuro 5YR ¾ (úmido). Textura arenosa/média. Raízes comuns finas e médias.
	A	3-17	Vermelho amarelado 5YR 3/5 (seco); Bruno 5YR 4/3 (úmido). Textura arenosa/média. Poucas raízes finas e médias.
	Cr_2	17-40	Rocha moderadamente bem alterada, quebrada com as mãos em fragmentos pequenos ou lascas, com moderado esforço.
	R	40+	Granito fino metassomatizado composto por plagioclásio, biotita).
CAE-05 NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico, A fraco, textura arenosa/média, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado	A	0-10	Bruno avermelhado 5YR 4/5 (seco); Bruno avermelhado escuro 5YR 3/4 (úmido). Textura arenosa/média..
	AC	10-23	Bruno avermelhado 5YR 3/4 (seco) com pouco mosqueado bruno amarelado; Bruno avermelhado escuro 5YR 3/4 (úmido). Textura arenosa/média.
	CrR	23-44	Rocha fracamente alterada.
	R	44+	Granito fino metassomatizado composto por plagioclásio, biotita).
CAE-06 NEOSSOLO REGOLÍTICO Eutrófico léptico, A fraco, textura arenosa, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado	A	0-10	Cinzento brunado claro 2,5YR 5/2 (seco) e Bruno 10YR 4/3(úmico). Textura arenosa. Poucas raízes finas e médias.
	C_1	10-53	Bruno acinzentado claro 2,5Y 5/2 (seco); Bruno acinzentado 10YR 5/3. Textura arenosa.
	C_{2x}	53-70	Bruno acinzentado claro 2,5 YR 5/2 (seco); Bruno acinzentado 10YR 5/4 com mosqueado vermelho amarelado 5YR 4/8. Textura arenosa.
	R	70+	Augen gnaisse com xenólitos de gnaisse bandado e diques de granitóide equigranular.
CAE-07 NEOSSOLO REGOLÍTICO Eutrófico léptico, A fraco, textura arenosa, fase caatinga hipoxerófila, relevo suave ondulado	A	0-12	Bruno pálido 2,5Y 6/4 (seco); Bruno acinzentado 10YR 4/2 (úmido). Textura arenosa. Raízes finas, médias e grossas.
	AC	12-32	Cinzento brunado claro 2,5Y 5/2 (seco); Bruno acinzentado 10YR 5/3 (úmido). Textura arenosa. Raízes finas e médias.
	Cr_3	32-120	Rocha bem alterada que pode ser quebrada com a mão em fragmentos pequenos (tamanho areia).
	Cr_2	120-140	Rocha moderadamente bem alterada, quebrada com as mãos em fragmentos pequenos ou lascas, com moderado esforço
	R	140+	Granodiorito

Neste trabalho estão sendo apresentados os resultados preliminares do estudo, para radiação gama, matéria orgânica e carbonatos totais. As medidas de radiação gama realizadas *in situ*, demonstram uma variação de 100 a 7000 cps de radiação gama total emitida, nos vários horizontes dos perfis de solo-rocha investigados (Fig.1). Em geral, esses valores foram maiores nos horizontes mais próximos à rocha matriz. O perfil CAE-02 apresentou os maiores valores de radiação gama total emitida, especialmente na rocha (granito fino metassomatizado) mineralizada em urânio.

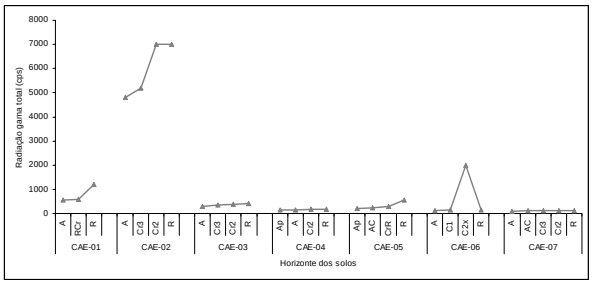


Figura 1: Radiação gama total emitida (cps) nos perfis solo-rocha estudados

As concentrações de matéria orgânica nos horizontes dos solos estudados, em geral, decresceram do horizonte superficial para os horizontes sub-superficiais (Fig. 2). Isto decorre do fato de que nos horizontes superficiais há, geralmente, uma maior concentração de atividade biológica.

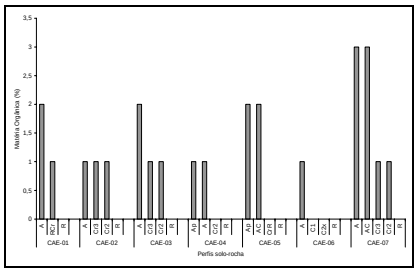


Figura 2: Concentração de matéria orgânica (%) nas amostras de solo dos perfis solo-rocha estudados

O conteúdo de carbonatos totais variou de 0 a 7% nas amostras estudadas, sendo que dentro de cada perfil estes valores não mostram variações significativas nos horizontes dos solos estudados (Fig.3).

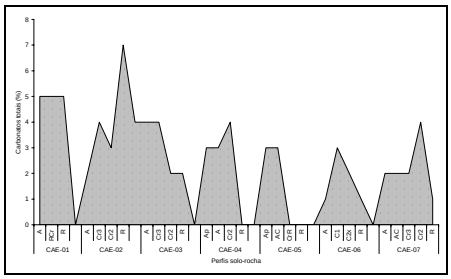


Figura 3: Concentração de carbonatos totais (%) nas amostras de solo dos perfis solo-rocha estudados

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados encontrados demonstraram a importância de estudos mais detalhados em cada perfil de solo, a fim de compreender melhor o sistema solo-rocha em questão, principalmente com relação ao comportamento geoquímico dos elementos radioativos U, Th (e os nuclídeos derivados do decaimento destes, e.g. Ra e Rn) e K, a fim de possibilitar modelos prognósticos de radioatividade natural associada às condições pedogeológicas e climáticas de áreas semelhantes à região semi-árida investigada. Estes estudos estão sendo desenvolvidos e, posteriormente, serão publicados.

5. AGRADECIMENTOS

A primeira autora agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado e recursos de taxa de bancada (Processo N° 142308/2004-8).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aieta, E.M., Singley,J.E., Trussel, A.R., Thorbjamarson, K.W., Mcguire, M.J. 1987. Radionuclides in drinking water: an overview. **Journ. Amer. Water Works Association**, 79: 144-152.

Barbosa, C.T.P., Honorato, E.V. & Souza Neto, J.A. 2006. Integração de dados geológicos, geofísicos e geoquímicos para caracterização de anomalias radioativas naturais em São José de Espinharas (PB) e suas implicações ambientais. **Resumo do 43º Congresso Brasileiro de Geologia**, Aracaju – SE.

Bonotto, D.M. 2004. **Radioatividade nas águas:da Inglaterra ao Guarani**, Campinas: UNESP. 251p.

Cortez de Souza, S.R. 2004. Mapeamento geológico na Área da Mineralização de U-ETR de São José de Espinharas (PB). Recife, DGEO/UFPE. **Relatório final de graduação,** mapas e anexos. 107 p.

Dean Júnior, W.E.1974. Determination of carbonate and organic matter in calcateous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition; comparison with other methods. **Journal of Sedimentary Research**, 44(1): 242-248.

Dickson, B.L. & Scott, K.M. 1997. Interpretation of aerial gamma-ray surveys – adding the geochemical factors. In: AIRBORNE MAGNETIC AND RADIOMETRIC SURVEYS, **Journal of Australian Geology & Geophysics**, 17: 187-200.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. 1997. **Manual de métodos de análise de solo.** 2. ed., Rio de Janeiro: CNPS. 212 p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. 1999. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**, Brasília: CNPS. 412 p.

Grossi Sad, J. H. 1979. Albititos e estrutura geológica de Espinharas (PB), Brasil. Relatório interno, GEOSOL-NUCLAN, I-II.

Grossi Sad, J. H.; Dutra, C.V. 1989. Fracionamento dos elementos terras raras e suas aplicações em metalogênese: comportamento geoquímico em sistemas diversos. In: FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. **A. Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil**. Rio de Janeiro: CPRM, DNPM: p. 123-141.

Guthrie, V.A., Kleeman, J.D. 1986. Changing uranum distributions during weathering of granite. **Chemical Geology**, 54: 113-26.

Lauria, D.C, Falcão Martins, N.S., Zenaro, R. 2003. **Monitoração ambiental**, Rio de Janeiro: IRD/CNEN.

Munsell Color Company. 2000. **Munsell soil colors charts.** Baltimore.

Oliveira, J.B. 2005. **Pedologia aplicada**, Piracicaba: FEALQ. 574p.

Pereira, A., Neves, L. 2003. Geologia e radioactividade natural na região das Beiras. In: **XXII Curso de actualização de professores de Geociências.** Coimbra: Associação Portuguesa de Geólogos. 6 p.

Rebello, A.M.A., Bittencourt, A.V.L., Mantovani, L.E. 2002. Anomalias geoquímicas de U e Th, solos residuais e geoformas em paisagens tropicais úmidas sobre granito. **Boletim Paranaense de Geociências**, Paraná : UFPR, 51: 33-34.

Rebello, A.M.A., Bittencourt, A.V.L., Mantovani, L.E., Rossi, T.B. 2003. Pedogeochemical models on prognosis and control of radon fluxes from humid tropical landscapes over granite. **Environmental Geology**, 44:158-168.

Rose, A.W., Hawkes, H, E., Webb, J.S. 1979. **Geochemistry in mineral exploration**, 2.ed., London: Academic Press. 657p.

Santos, L.C.S. & Anacleto, R. 1985. Jazida de urânio de Espinharas - Paraíba. In: BRASIL DNPM. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília, v.1, cap. 10: p.143-165.

Tieh, T.T., Ledger, E.B., Rower, M.W. 1980. Release of uranium from granitic rocks during in situ weathering and initial erosion (central Texas), **Chemical Geology**, 29: 227-248.

Wilford, J.R.; Bierwirth, P.N.; Craig, M.A. 1997. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. In: Airborne Magnetic and Radiometric Surveys, **Journal of Australian Geology & Geophysics**, 17(2): 201-216.

Vinogradov, A.P. 1959. **The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils**, New York: Consultants Bureau. 187 p.

Zimback, C.R.L. 2003. **Classificação de solos**, Campinas: UNESP. 13p.

Aspectos hidrogeoquímicos de águas naturais e afetadas pela mineração e beneficiamento de carvão na região de Figueira, Paraná

André Virmond Lima Bittencourt [1,2]
Eduardo Chemas Hindi[2]

Abstract

The hydrochemical composition of water bodies related to the system of coal mine and ore treatment at Figueira region in Paraná State, South Brazil, are the aim of this study. The region is settled over a Paleozoic sedimentary rocks sequence cutted by dolerite dykes intruded in a jurocretacic tectonic and magmatic event composing a mosaic of blocks, confining some sandstone aquifers. The coal ore has been explored over the last 50 years. The ore bearing unit is the Triunfo member, Rio Bonito Formation in Guatá Group of Permian age. The coal composition contains 7% of sulfur and 35 % of ash. A thermoelectric power plant burns the coal and the ash produced is partially disposed in the neighborhoods.

The region is composed by eluvial, aqual, super-aqual and neo-aqual environments strongly affected by acid mine drainage. The pH range of the water bodies vary from 2.51 to 7.03 and the conductivity from 63 $\mu S.cm^{-1}$ to 12420 $\mu S.cm^{-1}$. The higher pH is obtained in a lake formed upstream the mining and mine waste disposal, and the lower in a pool excavated directly in the soil to catch the free aquifer acid water affected by mining activities, for treatment.

In the water system the solutions composition varies from calcium-bicarbonated in the large river to sulfated with no dominant cation in the pyrite rich sterile lechate affected by low pH water bodies and acid mine drainage.

Was detected potential acidity storing sources in hydrated iron or aluminum minerals like halotrichite, szomolnokite, aluminumcopiapite, and apjohnite. Was also identified in water, uranium (0,15 $mg.L^{-1}$), Cd (0,013$mg.L^{-1}$), Co (0,07$mg.L^{-1}$), B (0,11), Mn (4,51 $mg.L^{-1}$), Ni (0,05$mg.L^{-1}$) and Zn (2,8$mg.L^{-1}$).

The deleterious environmental effects of DAM waters may be naturally mitigated by induced recharge of the sandstone aquifer Rio Bonito present in the region.

Introdução

A área geográfica onde se insere este estudo é no Município de Figueira que se situa na Microrregião Norte Pioneiro do Estado do Paraná ou Microrregião Geográfica de Ibaiti, entre as coordenadas 24º 25’ a 24º75’ W e 50º25’ a 50º40’ N. O clima dominante é o subtropical CFa e a drenagem superficial da região é estabelecida pelo sistema da bacia hidrográfica do rio Laranjinha, afluente do rio das Cinzas tributário do rio Paranapanema (Paraná, 1998). O afluentes do rio Laranjinha que ocorrem no local são: Rio das Pedras, o Rio das Corredeiras e o Córrego do Veado.

O embasamento geológico é composto pela formações Palermo e Rio Bonito do Grupo Guatá e pela Formação Taciba do Grupo Itararé, seccionadas por diques de diabásio da Formação Serra Geral do Grupo São Bento (Schneider *et al*. ,1974). A região está diretamente afetada pelo Arco de Ponta Grossa onde foi desenvolvido um arcabouço estrutural formando sistemas de horst e graben onde blocos estruturais estabelecem aqüíferos compartimentados.

A Formação Rio Bonito contém em seu membro Triunfo leitos de carvão que têm sido minerado e beneficiado desde cerca de 50 anos, sobretudo para abastecimento de uma usina termelétrica que opera na cidade de Figueira. O carvão da região possui alto poder calorífico, um teor de cinzas no entorno de 35% e de enxofre , na ordem de 7% (CPRM, 1983) o que lhe confere um elevado potencial de geração de soluções ácidas. Depósitos de cinzas gerados pela queima do carvão na termelétrica são parcialmente depositados na região, com conseqüências na composição das águas locais.

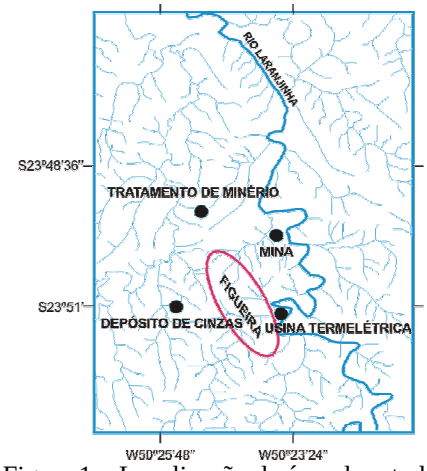


Figura 1 – Localização da área de estudo

[1] Centro Universitário Positivo (UNICENP) Curitiba
[2] Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas – LPH (UFPR)

Paisagem geoquímica local

Na região de Figueira diretamente afetada pelo empreendimento, adotando-se a classificação geoquímica das paisagens de Polinov (apud. Fortescue, 1980) modificada, ocorrem: a) ambientes eluviais na maior parte do terreno; b) ambientes aquais nos rios**;** c) ambientes neo-aquais atuais nas regiões de antigos sítios de mineração; d) ambientes neo-aquais formados visando o tratamento de drenagens ácidas ; d) ambientes neo-aquais formados por barragens de drenagens naturais; e) ambientes supra-aquais em várzeas de rios margens de lago ou outras situações de afloramento do freático, naturais ou não . Em face deste panorama são muitos os comportamentos possíveis dos elementos químicos em termos de fixação ou movimentação em solução.

As zonas de descarga do aqüífero livre e pequenas drenagens, quando veiculando lixiviados ácidos oriundos de antigos sítios de mineração ou depósitos de rejeitos, têm seu caráter evidenciado pela presença de intensa deposição de hidróxidos de ferro na superfície.

A cinza sendo depositada sobre uma área com aqüífero livre extremamente ácido, exerce sua ação alcalinizante quando o fluxo é da superfície em direção ao freático em épocas de excedente hídrico e no sentido inverso por ocasião de déficit hídrico. Neste último caso, o fluxo ácido ascendente por capilaridade também se enriquece com solutos liberados pelas cinzas, porém o aumento do pH também favorece a precipitação de sais, potencializada pela concentração do soluto por evaporação da água.

Em sítios de surgência de lixiviados ácidos oriundos da drenagem do depósito de rejeitos foi identificada através de difração de raios-X a presença de sulfatos hidratados complexos, tais como halotriquita, apjohnita, szomolnokite, aluminiumcopiapita, e apjohnita. Estes minerais possuem a capacidade de estocar acidez (Blowes et. al, 2005), que é liberada com a dissolução do composto.

Aspectos geoquímicos das águas superficiais

Para uma primeira idéia das características hidroquímicas dos corpos de água, foram tomados no campo medidas de pH, condutividade e temperatura da água, nos dias 18 e 19 de novembro de 2006. Na oportunidade foi constata a grande gama de condutividade e pH dos corpos hídricos da região. A condutividade varia em várias ordens de grandeza, ou seja: de 63 $\mu S.cm^{-1}$ a 12420 $\mu S.cm^{-1}$.

A condutividade mais baixa corresponde a um lago formado pelo barramento por uma estrada de uma vertente formada a montante de área profundamente afetada pelas atividades mineras (FG-9). Por outro lado, a condutividade mais elevada foi anotada no efluente da mina em operação.

O pH variou entre 7,03 e 2,51. Assim como a condutividade, o valor praticamente neutro também destaca a condição de não interferência das atividades mineras no quimismo das águas da lagoa do ponto FG-9. O pH 2,51 foi medido no ponto L FAS-11, correspondente a uma cava de água de cor avermelhada, escavada para captação de lixiviados fugitivos do sítio de beneficiamento de carvão. Verifica-se que as variáveis pH e condutividade são excelentes indicadores de corpos hídricos afetados mais ou menos pelas atividades de mineração. Os valores de pH inferiores a 5 indicam diretamente a interferência das soluções ácidas oriundas da mineração ou de seus rejeitos, todavia em efluentes neutralizados, o pH pode subir até valores próximos à neutralidade e mesmo alcalinos. A condutividade, por seu lado, se mantém elevada, mesmo nos efluentes tratados, pois se a elevação do pH promove a precipitação de muitos componentes dissolvidos, coloca em solução outros como o Ca e o Mg, presentes na cal ($Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ ou no calcário ($Ca,Mg(CO_3)_2$).

O maior contraste observado entre as variáveis hidroquímicas analisadas nos rios, ocorre entre as águas do rio Laranjinha e o Rio das Pedras, cuja bacia hidrográfica drena a área do empreendimento. No rio Laranjinha o bicarbonato é o íon dominante, que no Rio das Pedras e drenagens locais é substituído pelo sulfato, em função das atividades de mineração e beneficiamento do carvão em Figueira. A relação de volume entre os rios mencionados impede que as características do afluente alterem mais intensamente o quimismo dos componentes majoritários no rio Laranjinha. A despeito do rio Laranjinha não perder seu caráter nitidamente bicarbonatado, observa-se no diagrama da figura 01**,** que há uma tendência de mudança da composição, cada vez menos bicarbonatada e mais sulfatada, de montante para jusante. A mesma feição se observa no Rio das Pedras, entre os pontos situados à montante das atividades principais de mineração e à jusante das mesmas. No entanto, a migração de uma composição menos sulfatada para outra mais sulfatada é mais intensa para este rio de menor vazão. O teor do sulfato dentre os ânions varia de 53% para 85%. Já com respeito aos cátions majoritários, o percentual de Ca^{2+}, Na^{+} e K^{+} diminui em relação ao Mg^{2+}, Fe e Al^{3+}.

Quanto aos metais dominantes na solução, o cálcio contrasta pelos teores relativos mais elevados nas águas locais em relação ao rio Laranjinha, aspecto originário provavelmente na presença de níveis contendo cimento calcítico nas rochas paleozóicas e também pela contribuição das intrusivas mesozóicas básicas, diabásio, abundantes na área.

---

[1] Centro Universitário Positivo (UNICENP) Curitiba
[2] Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas – LPH (UFPR)

Outro conjunto importante de águas consideradas, corresponde às lagoas relacionadas a antigas áreas mineradas (amostras FG-6, FG-7 e FG-8), todas com pH abaixo de 4. Estas lagoas, contendo águas sulfatadas ferruginosas, contrastam com a lagoa de águas escuras (FG-9), a montante de áreas afetadas pela mineração, que corresponde a águas não impactadas, com caráter bicarbonatado-cálcico, baixa condutividade e pH 7,4.

A salinidade, expressa pela condutividade iônica, tem uma boa correlação com os ânions, sendo sulfatadas as águas mais condutivas. A correlação entre a condutividade e os cátions é menos nítida, porém também evidente. São formados dois conjuntos, sendo um composto pelas águas do rio Laranjinha (FG-1, FG-2 e FG-14), rio das Pedras (FG-4, FG-5) e a lagoa escura (FG-9) com outro conjunto formado pelas amostras das outras lagoas (FG-6, FG-7 e FG-8) mais as águas da drenagem ácida da mina. A correlação dos cátions é pior do que a dos ânions com a condutividade, pelo fato das águas mais condutivas poderem ser tanto mais cálcicas como contendo menos cálcio, porém mais Fe e Al, principalmente.

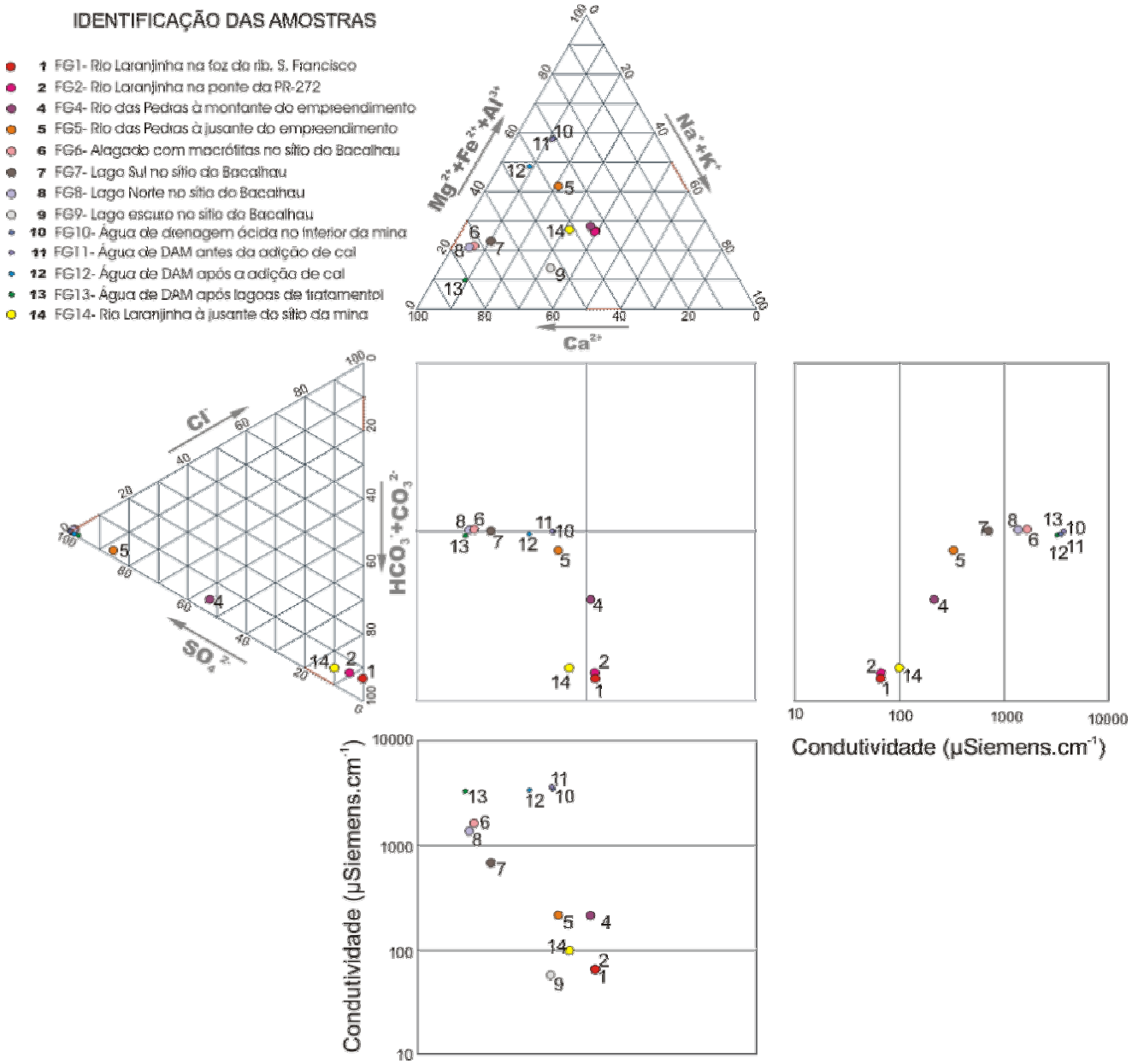


Figura.2 – Caracterização hidroquímica das águas superficiais na região de Figueira - Pr, através da proporção entre os íons majoritários em um diagrama de Durov modificado.

---

[1] Centro Universitário Positivo (UNICENP) Curitiba

[2] Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas – LPH (UFPR)

As águas mais cálcicas são aquelas do efluente da drenagem ácida da mina em operação, após a atenuação da acidez e as águas do Lago Norte (FG-8). A primeira em função da adição de hidróxido de cálcio e a segunda possivelmente pela dissolução de rochas carbonáticas. No caso do Lago Norte, o pH 3,4 indica que possivelmente houve grande consumo de carbonato, porém ainda insuficiente para levar a concentração do íon hidrogênio até um nível compatível com o equilíbrio água-carbonato.

Uma característica marcante das águas superficiais da região é sua grande diferença de composição com as águas dos aqüíferos profundos. Enquanto as primeiras são cálcicas ou cálcio-ferruginosas a mistas, as segundas são predominantemente mais sódicas.

A avaliação do nível de saturação das águas com minerais foi procedida através de um programa computacional (Parkhurst, 2007). Nota-se que, nas águas da drenagem ácida da mina (FG-11) e nos lagos (FG-6, FG-7 e FG-8) em função, de sua composição e especialmente, da alta concentração de íons hidrogênio, muito poucos minerais estão em equilíbrio. Estas águas são muito agressivas, sendo que o quartzo e a calcedônia, espécies minerais de muito baixa solubilidade são os únicos estáveis.

Após o tratamento da água de drenagem ácida com cal (FG-12), ocorre elevação do pH de 3,0 até 4,9 e a conseqüente saturação em relação a vários minerais como muitos silicatos magnesianos e também em relação à gipsita, sulfato de cálcio hidratado. Esta condição pode variar, dependendo da taxa de adição de cal e do volume de água de drenagem ácida vertido.

Na água do efluente da lagoa de tratamento da água de drenagem ácida da mina em operação (FG-13), ocorre saturação em relação ao quartzo, carbonatos de Ca e Mg e sulfatos, sendo que o pH medido foi de 9,5

No rio Laranjinha (FG-14) ocorre saturação em relação ao quartzo, a minerais de argilas, gibbsita, ferrihidrita, e conseqüentemente, das espécies mais cristalizadas de Fe que são a goethita e a hematita. Este rio, no ponto estudado mais à montante das atividades da UTE e mina Cambuí (FG-1), apresentou saturação apenas com respeito aos óxidos e hidróxido e oxihidróxido de ferro e ao quartzo. As atividades da mineração na região estudada são as prováveis responsáveis por esta mudança no ambiente hidrogeoquímico, uma vez que a UTE diretamente pouco alterou a composição do rio Laranjinha.

Foram também analisados constituintes menores, dentre os quais, no rio Laranjinha à jusante da área de mineração foi detectado urânio em teores de 0,15 $mg.L^{-1}$, além de outros elementos, como 0,013$mg.L^{-1}$ de cádmio, 0,07$mg.L^{-1}$ de cobalto, 0,11 de boro, 4,51 $mg.L^{-1}$ de manganês, 0,05$mg.L^{-1}$ de níquel e 2,8$mg.L^{-1}$ de zinco.

Considerações finais

As atividades minero-industriais ligadas ao carvão no Norte Pioneiro do Paraná, têm um grande potencial deletério am meio ambiente, em função, dentre outros fatores da geração de soluções ácidas. Este último efeito, todavia poderá ser mitigado através da recarga artificial do aqüífero estabelecido nos níveis arenosos da Formação Rio Bonito. A solução ácida poderia ser neutralizada por reações naturais envolvendo os aluminossilicatos presentes ou mesmo os carbonatos presentes localmente na matriz.

Referências

BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J.; JAMBOR, J.L.;WEISENER, C.J. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. **ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY** ed. Barbara Sherwood Lollar, Elsevier,2005.

CPRM Companhia de Pesquisas de Recurso Minerais. **Relatório de Pesquisa da Jazida de carvão de Sapopema, PR**. Brasília, 1983.

FORTESCUE, J.A.C. **Environmental Geochemistry**: A Holistic Approach. Springer-Verlag New York Inc. 1980.

PARANÁ. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Atlas de recursos hídricos do Estado do Paraná**. Curitiba, 1998.

PARKHURST, D.A. *PHREEQEC* 2007 website (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqec/)

SCHNEIDER, R.L; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974, v. 1, p. 41-65.

[1] Centro Universitário Positivo (UNICENP) Curitiba

[2] Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas – LPH (UFPR)

AGRICULTURAL WATER REUSE AND SUGARCANE BIOENERGY PRODUCTION: PERSPECTIVES AND POSSIBILITIES

Rafael Marques Pereira Leal [(1)], Célia Regina Montes [(2)], Adolpho José Melfi [(3)] & Lilian Pittol Firme[(4)],

(1) Mestrando - Solos e Nutrição de Plantas - NUPEGEL/ESALQ-USP; (2) Profa Dra - NUPEGEL/CENA-USP; (3) Prof Dr - NUPEGEL/ESALQ-USP (4) Doutoranda - Solos e Nutrição de Plantas - NUPEGEL/ESALQ-USP

ABSTRACT

Water reuse is becoming increasingly important due to the scarcity of fresh water resources occurring in many regions of the world. Water reuse for agricultural purpose is one of the most attractive alternatives, representing a valuable nutrient and water source to a sector responsible for 70% of the water consumptive use in Brazil. Sugarcane plantations represent one of the most interesting possibilities expected to directly benefit from wastewater irrigation technology. Main reasons for this expectation are: (i) the crop importance for Brazilian agro-economical context; (ii) the substantial increases of crop production projected for the near future; (iii) the predominance of cultivated areas with no use of irrigation. In this context, irrigation comes up as one of the most promising perspectives for supporting higher production levels. Illustrating these possibilities, a preliminary field study reports average crop first cycle yield of 227 t ha^{1}, obtained for experimental plots irrigated with different quantities of secondary-treated sewage effluent, while Brazilian average crop first cycle yield in the agricultural year of 2005/2006 was approximately 107.50 t ha^{-1}. Irrigation of sugarcane fields with wastewater represents a concrete opportunity for Brazilian agriculture, demanding however the evaluation and consideration of all involved risks in order to assure the sustainability of the agricultural water reuse.

KEY WORDS: Water Reuse, Sugarcane Production, Wastewater Irrigation

INTRODUCTION

In a world where humanity became the major ecological force, with enormous growth on population, individual consumption levels, and changing technologies, it is not surprising the ongoing diversity of problems facing humanity – global warming, tropical deforestation, overexploitation of marine fisheries; among these problems, water scarcity is, specially in developing countries, one of the questions with a higher priority (Montaigne, 2002).

Different from other important natural resources, such as oil and minerals, water resources do not possess substitutes for most of its uses. The scarcity of water resources in many regions of the world threatens the ecological integrity of ecosystems, the agricultural and industrial production and also the human healthy, exposing society to an increasing risk of emergency of international conflicts related to the human appropriation of the fresh water resources (Postel et al., 1996).

About half of the present world population lives in urban areas, a percentage that is project to increase to 60% till 2030. Actually, 16 of the 20 world "mega cities", those with a population higher than 10 million, are located in developing countries (Mastny & Cincotta, 2005). Although urban water demand represents less than 10% of the total consumptive use, its concentrated use requires a complex infra-structure that exerts a great pressure on the superficial and subterranean water resources (Postel & Vickers, 2004).

In this context, due to the growing competition for different water uses as well as the seriousness of future expected scarcity of fresh water resources, the reuse of wastewaters in different human activities has become, each time more, an interesting and desirable alternative.

Considering that: (i) Brazilian sugarcane agro-industry is projected to increase substantially in the next few years, demanding increased production areas and mainly higher productivity levels; (ii) most plantations are still cultivated with no use of irrigation, a technique that can support much higher production levels in the same extension of land; (iii) an increasing production and availability of marginal quality waters such as treated sewage effluents will be reality all around Brazil; the aim of this work was to explore potentialities and perspectives of the use of treated sewage effluent for irrigating sugarcane production areas.

The possibilities of promoting, at the same time, a reduction of environmental impacts through agricultural disposal of wastewaters and, at other hand, the use of a beneficial resource suitable for supporting higher sugarcane productivity and, in consequence, higher bioenergy (ethanol) production are also discussed throughout this work. Moreover, some preliminary results obtained in an experimental field cultivated with sugarcane and irrigated with secondary-treated sewage effluent are given.

WATER REUSE

As exposed above, the scale and the rhythm of the human impact on the fresh water resources accelerated in the last half century. More recently, the continuous population growth and the urban sprawling have been responsible for a considerable increase in the demands of good quality municipal water destined to public supplying. At the same time, the public opinion has gained increased political force, exercising a growing pressure and influence on Brazilian municipalities in order to promote an adequate treatment of their residues. As a consequence, plants for domestic sewage treatment are increasingly adopted in many small to medium size towns within the whole country.

Focusing specifically on effluents generated by domestic sewage treatment plants, its agricultural use contributes not simply to preserve the quality of fresh water resources, been a complementary treatment method avoiding the disposal of a residue rich in N and P that could cause eutrophication once released in the water courses, but it also represents a valuable nutrient and water source to a sector responsible for 70% of the water consumptive use in Brazil (Hespanhol, 2002).

Feigin et al. (1991) consider agricultural irrigation with treated sewage effluent one of the most practicable and reasonable alternative for water reuse, as it consists on a simple and low cost technology for the tertiary treatment of the sewage. Since well planed and monitored, it has showed to be beneficial.

Although the agricultural use of treated sewage effluents is already an old and popular practice throughout the world, in the Brazilian context it is still a recent method, lacking enough scientific-technical background supplying reliable information related to the diversity and magnitude of its effects in tropical environments (Fonseca et al., 2007).

SUGARCANE IMPORTANCE FOR BRAZILIAN AGRICULTURE

Due to a singular combination of weather, territorial extension and natural resources, Brazilian sugarcane agro-industry is one of the most productive and competitive in the world. The crop also plays a major role in Brazilian agricultural scenario, been the main agricultural commodity, with a total production more than 3 times bigger than the total grain production (Table 1). The country itself is responsible for approximately 30% of the whole world sugarcane production, with 60% of its production coming from São Paulo State (Agrianual, 2006)

Table 1. Overview on Brazilian Sugarcane Production Trends

	Grains	*Sugarcane*		*Sugar*		*Alcohol*	
Year	2005/2006	2005/2006	2014/2015	2005/2006	2014/2015	2005/2006	2014/2015
Area (million ha)	47.1	5.5	9.3	-	-	-	-
Production (million tons or liters)	121.1	436.8	768.7	27.2	42.7	18.5	41.1
Exportation (million tons or liters)	-	-	-	17.5	31.0	2.8	14.0

Source: AgriAnual. 2006 and Conab. 2006.

The recent implementation of the flex-fuel technology for light vehicles in the Brazilian internal market, the worldwide decreasing of international oil reservoirs, as well as the flourishing of concerns about fossil fuels burning and greenhouse gases emissions, are all raising the demands for cleaner energy sources, which include the bioenergy (ethanol) derived from sugarcane production. In the same direction, a significant increment of the production and exportation of Brazilian sugar is expected to occur, mainly related to: (i) the increasing access of Brazilian products to the European market due to the expected reduction of local subsides to beetroot sugar production; (ii) the growing sugar demands of China, that is expected to gradually become the major world sugar importer (Agrianual, 2006).

As a consequence, crop (sugarcane) production is estimated to increase substantially in the near future, moving up from the actual 423 million tons in the agricultural year of 2005/2006 to 768 million tons in 2014/2015 (Table 1). Plantations will remain mostly concentrated in the Center-South Region with an increased proportion of the production been destined to ethanol production (Agrianual, 2006).

Illustrating the impact of future ethanol demands Salomão & Onaga (2006) present an estimate from United Stated Department of Agriculture projecting that till 2030 alcohol will respond for 30% of the America's vehicles fuel market, against 2,5% at the present moment, generating an impressive consumption of 230 billion liters of ethanol, which represents 14 times the actual Brazilian vehicles alcohol production.

Furtado & Scandiffio (2006) point out another study conducted by Unicamp in 2005 which suggest that Brazil has conditions to supply half of the world alcohol demand by 2025, in the case it will be added to all gasoline consumed in a proportion of 10%. Achieving this goal would require a production level of 102.5 billion liters, about 6.5 times what was produced in 2005 (15.8 billion liters). Sugarcane production would then need to increase from 380 million tons in 2005 to 1.7 billion tons in 2025.

In any case, the sugarcane production is expected to increase continuously and substantially. In this context, advances will directly depend on the country's ability to substantially improve yields, demanding, among other things,

the development of new crop varieties, more efficiency in crop management practices, and concentrated efforts for promoting innovations and improvements in the industrial processes.

Focusing on the crop management practices, irrigation come up as one of the most promising perspectives for supporting higher production levels. Brazilian sugarcane crop fields are still predominantly cultivated without irrigation, with an average yield ranging from 75 to 90 t ha^{-1} on the Center-South Region. The lack of irrigation use can be attributed to the sugarcane historical cropping tradition allied with favorable climate, low costs and wide land availability (Aguiar, 2006).

Concerning the future possibilities of sugarcane irrigation, Aguiar (2006) emphasizes the potential of irrigation systems that may reveal to be more efficient and more economical in practice, such as subterranean drip, particularly in areas of expensive and competitive agricultural land as is the case in São Paulo State.

Exemplifying, the author presents an experiment with subterranean drip irrigation conducted in Pradópolis-SP by Netafim Company, which resulted in average yields of 155 t ha^{-1} along 8 productive cycles.

CROP PRODUCTION WITH TREATED SEWAGE EFFLUENT

Agricultural irrigation has represented one of the main technologies that were responsible for the considerable increases in food supply along the Green Revolution. Actually, the 16% of the worldwide irrigated agricultural land responds for ~ 40% of the whole world food production (Tilman et al., 2002). The continuous growth of the world food demand associated with the increasing scarcity of available land for agriculture are, in turn, pressing up the consumption and the demands of water for agricultural activities. Considering that agriculture is, actually, already responsible for 70% of the whole water consumption level (Postel & Vickers, 2004), agricultural reuse emerges as an desirable alternative, either in order to establish a more efficient use of water resources, or to assure the safety and the improvement of the world food production.

According to Segarra et al. (1996), agricultural crops suitable for disposing wastewater should satisfy all or most part of the following criteria:

(i) high water and nitrogen demands
(ii) potential use in the processing
(iii) national and international market potential
(iv) high economical return

Considering the present and the future prominent role of sugarcane production in Brazilian agro-economical scenario, the industrial use of the crop, the important economical incomes generated with sugar and alcohol exportations, the crop high demands of nutrients and water; the crop attends criteria given by Segarra et al. (1996), possessing a high potential to receive irrigation with treated sewage effluent.

In a pilot field experiment irrigating sugarcane with secondary-treated sewage effluent (STSE), Leal (2007) presented some preliminary results for the field first cycle sugarcane yields. The author obtained an average yield of 227 t ha^{-1} for all STSE irrigated plots (16 plots, originated from 4 STSE different treatments with 4 replicates for each treatment) when compared to the average yield of 152 t ha^{-1} of the STSE non-irrigated plots (control).

According to the author, higher yields obtained for irrigated plots (approximately 50% higher than non-irrigated ones) can be related to an optimized combination of: (i) mineral fertilization; (ii) low occurrence of pests, diseases and weed competition; (iii) irrigation. Brazilian average yield of sugarcane first cycle for the 2005/2006 agricultural year was approximately 107.50 t ha^{-1} (Agrianual, 2006). Supposing that this value implies, at least partially, the adoption of general recommended agricultural management practices such as fertilization and pest control, it is reasonable to attribute significant part of the obtained crop yield to the irrigation with STSE.

Naturally, the use of treated sewage effluent for irrigating sugarcane will require careful management and constant monitoring to adequately evaluate possible negative impacts, as such residues represent not only advantages (supplying crops with water and mineral nutrients) but also potential risks (for example adding salts, pathogens and trace contaminants to the soil system).

CONCLUDING REMARKS

The strategy of replacing water sources appears as one of the most reasonable alternatives to satisfy less restrictive water consumption demands, as is the case with agriculture, making possible to improve the availability of higher quality water resources destined to more restrictive types of use, such as public supplying. In this context, agricultural wastewater recycling through crop irrigation represents a valuable instrument in order to minimize conflicting water demands, avoiding possible consumption restrictions that could in turn negatively impact economical development and life quality (Hespanhol, 2002).

The growth of Brazilian sugarcane production will necessarily require the use of appropriated technologies that succeed to sustain higher crop yields, among which irrigation is included. The elevate outflows involved in agricultural irrigation will directly stimulate the growth of wastewater (as is the case with the treated domestic sewage effluent) use for irrigation purposes. In this context, the perspectives for sugarcane irrigation with marginal quality waters are

promising, representing a concrete opportunity for Brazilian agriculture to significantly improve its sugarcane derived bioenergy production without necessarily incorporating new agricultural land to the productive chain.

The future higher use of more marginal quality waters for agricultural irrigation, despite its relevance, brings out an imperative necessity for a constant monitoring of the soil-plant system, aiming to preserve the soil integrity and quality, keeping its ability to sustain crop yields at high levels. In these terms, all involved risks will need to be adequately known and considered, guaranteeing in last instance the sustainability of the agricultural water reuse.

REFERENCES

Aguiar F.L. 2006. Cana-de-açúcar: de gota em gota. *In*: Fnp consultoria & comércio. *Agrianual, 2006*: Anuário da Agricultura Brasileira, São Paulo, pp.: 227-248.

Feigin A., Ravina I., Shalhevet J. 1991. *Irrigation with treated sewage effluent***:** management for environmental protection. Berlin: Springer-Verlag, 224 pp.

Fnp cosultoria & comércio. 2006. *Agrianual, 2006*: Anuário da Agricultura Brasileira, São Paulo, pp.: 227-248.

Fonseca A. F., Herpin U., Paula A. M., Victoria R. L., Melfi A. J. 2007. Agricultural Use of Treated Sewage Effluents: Agronomical-Environmental Implications and Perspectives for Brazil. *Scientia Agricola*, **64**. In press.

Furtado A. T. & Scandiffio M.I.G. 2006 Álcool no Brasil: uma longa história. *Scientific American Brasil*, **55**: 66-71.

Hespanhol I. 2002. Potencial de reuso de água no Brasil – agricultura, indústria, municípios e recarga de aqüíferos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, **7**:75-95.

Leal R.M.P. 2007. Efeito da irrigação com efluente de esgoto tratado em propriedades químicas de um Latossolo cultivado com cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Esalq, 109p. In press.

Mastny L. & Cincotta R.P. 2005. Analisando ligação entre população e segurança. *In*: H Mallet & C Mallet (tradutores) *Estado do Mundo, 2005*: estado do consumo e o consumo sustentável. Salvador:UMA Ed, pp.: 25-49.

Montaigne F. 2002 Água sob pressão. *National Geographic Brasil*, São Paulo, **29**:50-80.

Postel S. L., Daily G.C., Ehrlich P.R. 1996. Human appropriation of renewable fresh water. *Science*, **271**:785-788.

Postel S. & Vickers A. 2004. Incrementando a produtividade hídrica. In: H Mallet & C Mallet (tradutores) *Estado do mundo, 2004*: estado do consumo e o consumo sustentável. Salvador: Uma Ed, pp.:55-78.

Salomão A. & Onaga M. 2006. Etanol. *Revista Exame*, **870**:18-24.

Segarra E., Darwish M.R., Ethridge D.E. 1996. Returns to municipalities from integrating crop production with wastewater disposal. *Resources, Conservation & Recycling*, **17**:97-107.

Tilman D., Cassman K.G., Matson P.A., Naylor R., Polasky S. 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature*, **418**: 671-677.

CLORITIZAÇÃO DE ANFIBÓLIOS EM ZONA DE ALTERAÇÃO PROPILÍTICA NA MINA DE OURO BLOCO DO BUTIÁ, LAVRAS GRANITIC COMPLEX, RS

André Mexias*, Everton Bongiolo**, Márcia E.B. Gomes*
*Instituto e Geociências – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
**CPRM – Serviço Geológico Brasileiro

Abstract
The Bloco do Butiá Area is situated in the perthite granite located in the western border of the Lavras Granitic Complex/RS. The quantification of the amphibole chloritization reaction was performed in propylitized rocks. Propylitic alteration is characterized by the isovolumetric chloritization of amphibole (Fe-chlorite) and envelopes highly altered zones. The fluid flow occurred through the grain contacts, microfractures and intracrystaline defects of the low-permeable rock, promoting dissolution and increasing gradually the interconnected pore network. Mass balance of the reaction showed that the main chemical characteristics are the influx of solutions with Al_2O_3, H_2O and, less intense, TiO_2 e CO_2; and the availability in solution of SiO_2, CaO, FeO, Na_2O and, less intense, MgO, K_2O, MnO.

Palavras Chave: Cloritização do anfibólio, propilitização, alteração hidrotermal

Introdução

Uma das principais transformações mineralógicas observadas nas rochas ígneas propilitizadas é a cloritização dos minerais máficos ferro-magnesianos (biotita e anfibólio, principalmente). Nesta alteração, são gerados produtos intermediários como óxidos de ferro e titânio, quartzo, calcita, epidoto, minerais de ETR (elementos terras raras), entre outros (Titley, 1994). Estudos semelhantes, porém com metodologia diferentes daquela que é aqui é apresentada, foram realizados por Ferry, 1979; Parry & Downey, 1985 e Parneix, 1987.

O estudo foi realizado em anfibólios cloritizados das amostras da sondagem BB0184, entre 100-120m de profundidade, por se encontrar uma grande extensão da propilitização registrada nessas rochas, já que envelopam a estrutura principal da alteração e mineralização na mina Bloco do Butiá, localizada na borda oeste do Complexo Granítico de Lavras (pertita granito) em Lavras do Sul/RS (Mexias, 2000).

Materiais e Métodos

A alteração do anfibólio envolve principalmente a formação de clorita e mais secundariamente de quartzo, calcita e anatásio. Foram identificadas quantidades reduzidas de um mineral com ETR.

A avaliação quantitativa e qualitativa dos produtos de alteração por microssonda eletrônica foi realizada em três grãos pseudomorficamente transformados que guardam aproximadamente a forma original do anfibólio primário. Foram desconsideradas as análises que apresentaram os valores de $Na_2O + K_2O + CaO > 0,5\%$, octaédrica > 0,2 por fórmula unitária, $\sum$ da % em peso dos óxidos > 90.

As cloritas analisadas caem no campo da Thuringita de Foster (1962), sendo ricas em ferro e com pouco silício. A fórmula média é a seguinte:

$$(Fe_{3,85}\ Mg_{0,63}\ Mn_{0,08}\ Al_{1,39\quad 0,04})\ (Si_{2,66}\ Al_{1,34})\ O_{10}(OH)_8$$

O carbonato presente é calcita. Anatásio ocorre em quantidades reduzidas e com formas bastante irregulares, assim como quartzo e a calcita. O mineral de ETR, identificado como monazita, apresenta ETR (principalmente Ce e La, identificados qualitativamente através de análises por EDS), Ca (15-17% em peso de CaO) e Th (17.700 ppm).

O Balanço Geoquímico da Reação

As transformações químicas envolvidas no processo de desestabilização do anfibólio e formação dos produtos secundários representam o processo geoquímico de propilitização. Desta forma, foi realizado o balanço geoquímico desta reação na tentativa de quantificação do processo.

Para o estudo da reação, foi necessário avaliar quantitativamente as proporções dos minerais que constituem o produto da alteração do anfibólio ferro-edenítico primário. Ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), foram realizadas análises de mapeamento dos elementos químicos em 9 grãos. A distribuição dos elementos químicos resultou em um mapa composicional representativo das diversas ocorrências das fases minerais secundárias. Assim, considerou-se que a distribuição de Fe^{2+}_{total} é representativa da ocorrência da clorita; Si^{4+} representa o quartzo; Ca^{2+} a calcita e Ti^{4+} marca a localização do anatásio. A monazita (cheralita?) não foi considerada em razão da sua baixa porcentagem.

A partir das imagens cromatizadas, obtidas no MEV, foram digitalizados os contornos do grão, bem como os contornos de cada mapa dos elementos Ca, Ti, Si e Fe, com o uso do software AutoCadMap®; a seguir, todas as imagens foram integradas e representadas em uma única imagem. A posição de cada elemento químico, na área total da seção do grão, foi identificada através de diferentes tons de cinza. A partir da imagem em tons de cinza foi possível

isolar a área ocupada por cada elemento químico dentro da área total. Produziu-se assim, uma imagem *boleana* ou do tipo preto e branco em que as unidades de imagem (*pixels*) que contém cada elemento assumem a cor branca e as regiões da seção mineral sem o elemento químico assumem a cor preta. Por fim, através de uma rotina digital, contou-se o número de *pixels* de cor branca destas imagens que, relacionados com a área total do grão, permitiram estabelecer a porcentagem em área de cada elemento químico que aparece no mapa digital. Os resultados desta quantificação encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 - Proporções dos minerais de alteração do anfibólio obtidas ao MEV a partir dos mapas da concentração dos respectivos elementos selecionadores para os oito grãos estudados.

GRÃOS	**1**	**2**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
MINERAIS								
Clorita (%Fe)	85	79	86	91	80	67	56	73
Quartzo (%Si)	11	16	8	5	16	20	18	20
Anatásio (%Ti)	2	2	4	2	3	3	3	1
Calcita (%Ca)	2	3	2	2	1	10	23	6
Total	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*	*100*

Os resultados mostraram que o produto da alteração predominante é a clorita, ocorrendo subordinadamente o quartzo. A calcita ocorre em quantidades mais importantes no grão 7; neste caso, a porcentagem de clorita decresce. Anatásio sempre está presente em proporções que não ultrapassam a 4%.

De posse destes dados, procedeu-se ao balanço geoquímico de massa da reação, utilizando os cálculos de composição-volume de Gresens (1967), assumindo-se que 100g de anfibólio foram transformados em uma quantidade de clorita, que passa a ser o fator de volume (Fv) para a reação. A partir das composições químicas médias da clorita e do anfibólio, obtidas por microssonda eletrônica, foram calculadas as densidades destes minerais (2,75 e 3,41 g/cm^3, respectivamente). As densidades do quartzo, calcita e anatásio foram obtidas a partir de valores teóricos (2,67; 2,7 e 3,9g/cm^3, respectivamente). Foram obtidos os valores de perdas e ganhos em g/100g de anfibólio. O mesmo cálculo é feito para o quartzo e para o anatásio, o restante SiO_2 e TiO_2 é adicionado ou retirado em função da necessidade para o balanceamento da reação, procedendo-se da mesma forma para os outros componentes. A perda ao fogo (PF) foi assumida como o valor para completar 100% do somatório dos óxidos nas análises do anfibólio e da clorita e foi considerada como H_2O^+. CO_2 foi inserido para equilibrar a ocorrência de calcita. Utilizando o grão 7 da Tabela 1 como exemplo, a equação fica assim balanceada:

$$100g_{\textbf{(anfibólio)}} + 4{,}4gAl_2O_3 + 2{,}2gTiO_2 + 1{,}5gCaO + 8{,}1gCO_2 + 2{,}3gH_2O \Rightarrow 45{,}2g_{\textbf{(clorita)}} + 14{,}1g_{\textbf{(quartzo)}} + 18{,}3g_{\textbf{(calcita)}} + 3{,}4g_{\textbf{(anatásio)}} + 19{,}5gSiO_2 + 12{,}7gFeO_{\textbf{total}} + 1{,}3gMgO + 2{,}2gNa_2O + 1gK_2O + 0{,}7gMnO$$

Salienta-se que é assumida a reação da cloritização do anfibólio como isovolumétrica, ou seja, anfibólio = clorita + quartzo + calcita + anatásio preenchendo o volume do anfibólio, apesar das medidas terem sido feitas em duas dimensões e extrapoladas para três (volume). Os cálculos, utilizando-se a fórmula de Gresens (1967), foram simplificados para dois minerais (anf $\Rightarrow$ clo) com variação de *n* componentes, sendo o Fv igual a % de clorita e as perdas e ganhos obtidas para os componentes equilibrados com as proporções a partir dos dados dos minerais produzidos.

O grão 7 é o que mais variações apresenta em relação aos outros, em função da alta porcentagem de calcita. Como consequência, altos valores de CO_2 devem ser adicionados e o cálcio do anfibólio não é suficiente para a formação de calcita sendo necessário admitir a entrada externa deste elemento. No entanto os resultados mostam que para a reação ocorrer é necessária a entrada de alumínio em quantidades apreciáveis e que o quartzo formado não é suficiente para justificar toda a sílica liberada, havendo a saída de ~15-25g de SiO_2/100g de anfibólio do sistema. Apesar da clorita ser rica em ferro, este deve ser liberado para haver o equilíbrio da equação. A saída de ferro será tanto maior quanto maior for a porcentagem de calcita, indicando que este mineral dissolva a clorita secundária pré-existente. Também, considerando os grãos 6 e 7, a alta concentração de calcita não influi na porcentagem do quartzo, e sim diminui a proporção de clorita, reforçando a idéia da calcita atacar seletivamente a clorita. H_2O e TiO_2 devem ser adicionados ao sistema para complementar as necessidades da clorita e anatásio, respectivamente. Excluindo-se o grão 7, os demais mostram a necessidade de liberar o cálcio. O mesmo acontece com as pequenas quantidades de sódio e potássio presentes no anfibólio, que não são admitidos por nenhum mineral de alteração identificado, sendo igualmente liberados do sistema. O mesmo comportamento é mostrado para MnO e MgO.

Pode-se sintetizar as perdas e ganhos, desconsiderando-se o grão 7, como sendo as seguintes (em ordem decrescente de concentração):

⇨ Entrada de soluções com Al_2O_3, H_2O e, mais subordinadamente, TiO_2 e CO_2;
⇨ Saída em solução de SiO_2, CaO, FeO, Na_2O e, mais subordinadamente, MgO, K_2O, MnO.

Discussão e Conclusões

Ao avaliar-se os resultados das transformações químicas para os elementos maiores e PF que ocorrem em nível de rocha total, através do balanço geoquímico de massa (Mexias, 2000), com aqueles resultantes da reação de cloritização do anfibólio, nota-se que a entrada de H_2O e a saída de Na_2O ocorrem em ambas as escalas de observação. O comportamento do FeO, na cloritização do anfibólio, também pode ser considerado semelhante ao que ocorre na rocha total. Al_2O_3, Cão e TiO_2 são praticamente invariáveis em rocha total, diferindo da reação de cloritização do anfibólio. K_2O tem comportamento inverso e MgO é comparável positivamente com o comportamento deste componente na cloritização do anfibólio. MnO não pode ser comparado por não ocorrer em quantidades favoráveis em nível de rocha total.

O silício e o alumínio, principalmente, podem ter os seus comportamentos avaliados à luz de microssistemas. A entrada de Al_2O_3 e saída de SiO_2 podem ser associadas à transformação da albita próxima em quartzo, liberando Al^{3+} e Na^+ e retendo Si^{4+}. A reação abaixo serve para ilustrar a distribuição dos componentes:

$$2NaAlSi_3O_8^{\textbf{ALBITA}} \Rightarrow 6SiO_2^{\textbf{QUARTZO}} + Al_2O_3 + Na_2O,$$

K_2O parece ser todo disponibilizado para as micas brancas adjacentes, tanto proveniente de fontes externas (rocha total) como da cloritização do anfibólio. A água (ou perda ao fogo) é um ingrediente adicionado externamente ao sistema com influência direta nas reações das transformações dos minerais, como no caso da cloritização dos anfibólios. TiO_2 e CaO apresentam seus comportamentos apenas condicionados pelos microssistemas, provavelmente sem muita influência do macrossitema. Salienta-se que o cálcio pode ter o seu comportamento geoquímico mal dimensionado na reação de cloritização do anfibólio, pela não consideração da influência da titanita e apatita primárias, que ocorrem no pertita granito. Isto explicaria a fonte de titânio no microssistema.

Considerando a mineralogia acessória no processo de alteração propilítica, poder-se-ia qualificar a seguinte equação das transformações minerais:

$$CaTiSiO_5^{\textbf{Titanita}} + Ca_5(PO_4)_3(OH, F)^{\textbf{Apatita}} + CaF_2^{\textbf{Fluorita}} + ZrSiO_4^{\textbf{Zircão}} + \text{Anfibólio} + H_2O + CO_2 \Rightarrow (Ce, La, Th)PO_4^{\textbf{Monazita}} + CaCO_3^{\textbf{Calcita}} + TiO_2^{\textbf{Anatásio}} + SiO_2^{\textbf{Quartzo}} + ZrSiO_4^{\textbf{Zircão}} + F^- + H^+$$

Zircão não se altera, permanecendo no produto final. O F^- e o H^+ poderiam ser consumidos na formação de mica branca. Portanto, como hipótese alternativa para a origem do cálcio das calcitas, é que este poderia ser proveniente das titanitas e apatitas primárias, como também das fluoritas tardi-magmáticas.

A alteração propilítica, na área do Bloco do Butiá, gera na rocha um avermelhamento dos feldspatos, um embranqueçimento do quartzo e a transformação do anfibólio ferro-edenítico em clorita (+ quartzo + calcita + anatásio), conforme já salientado anteriormente. O avermelhamento dos feldspatos se dá ao longo das descontinuidades dos planos das pertitas, principalmente nas bordas do feldspato alcalino, até tomar o grão totalmente. É gerado pela circulação dos fluidos inter e intragranulares. Conforme já demonstrado (p. e.: Sammartino et al., 1999 & Sardini et al. 1999), os fluidos podem percolar pelas rochas graníticas, aparentemente impermeáveis, tornando-as levemente alteradas. O avermelhamento dos feldspatos é devido a oxidação do ferro que ocorre em microinclusões, cristalizando hematitas submicroscópicas. Também as infiltrações intergranulares dos fluidos que depositaram mica branca podem ter contribuído no processo de avermelhamento destes minerais.

O embranqueçimento do quartzo é gerado pelas inúmeras imperfeições nos grãos, principalmente geradas pelas centenas de trilhas de inclusões fluidas, que são microestruturas em tons de cinza nos cristais. Stenina (1991), salienta que podem ocorrer aqua-complexos do tipo $2SiO_3$-H_2O-$2MeO_4$, associados a estas imperfeições. Em recente estudo Bongiolo et al. (2007) mostrou que as rochas levemente hidrotermlisadas apresentam a sua porosidade aumentada em ~1% em relação ao granito sem alteração.

Portanto, na propilitização, a percolação dos fluidos se dá na forma de discretas dissoluções e alterações, associadas à passagem dos fluidos em meio à rocha com baixa permeabilidade. O fluido atravessa contatos de grãos, microfraturas e descontinuidades intracristalinas. À medida que o fluido percola discretamente pela rocha granítica, dissoluções discretas vão ocorrer aumentando gradativamente a rede aleatória de poros interconectados.

Referências Bibliográficas

Bongiolo, E.M; Bongiolo, D.M.; Sardini, P.; Mexias, A.S.; Siitari-Kauppi, M.; Gomes, M.E.B. and Formoso, M.L.L. 2007. Quantification of Porosity Evolution from Unaltered to Propylitic-Altered Granites: The 14C-PMMA Method Applied on the Hydrothermal System of Lavras do Sul, Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências. No Prelo.

Ferry, J. M. 1979. Reaction Mechanisms, Physical Conditions and Mass Transfer During Hydrothermal Alteration of Mica and Feldspar in Granitic Rocks from South-Central Maine, USA. **Contributions to Mineralogy and**

Petrology, 68:125-139.
Foster, M. D. 1962. Interpretation of the Composition and a Classification of the Chlorites. **Geological Survey Professional Paper, 414-A**: A1-A33.
Gresens, R. L. 1967. Composition-volume Relationships of Metasomatism. **Chemical Geology, 2**:47-55.
Mexias, A.S. 2000. Alteração Hidrotermal e Minealização de Ouro Associada no Distrito Aurífero de Lavras do Sul/RS – A Área do Bloco do Butiá. Tese de Doutoramento. Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, 357p.
Parry, W. T. & Downey, L. M. 1982. Geochemistry of Hydrothermal Chlorite Replacing Igneous Biotite. **Clays and Clay Minerals, 30**(2):81-90.
Parniex, J. C. 1987; **Mécanisme de L'altération Hidrotermale des Granites. Implications pour le Stockage des Déchets Radioactifs de Haute Activité**. Paris. 200p. These de Doctorat d'état. Université Pierre et Marie Curie. Paris 6.
Sammartino, S.; Patrier, P.; Sardini, P. & Tévissen, E. 1999. Evolution of Fluid Pathways of Charroux-Civary Tonalite (part I): Alteration Effects an Anlytical Approach. **Phys Chem. Earth (A), 24**(7):601-606.
Sardini, P.; Sammartino, S.; Meunier, A. & Tévissen, E. 1999. Evolution of Fluid Pathways of Charroux-Civray Tonalite (part II): Numerical Study of Microcrak Networks. **Phys. Chem. Earth(A), 24**(7):621-625.
Stenina, N. G. 1991. Quartz as an Indicator of the Structure of a Mineral-forming Medium Containing ore Elements. In: Pagel, M. & Leroy, J. L. (eds). **Source, Transport and Deposition Metals**, Rotterdam, Bakema. p.227-230.
Titley, S. R. 1994. Evolucionary Habits of Hidrotermal and Supergene Alteration in Intrusion-Centred Ore Systems, Southwestern North America. In: **Alteration and Alteration processes associated with Ore-Forming Systems. Short Course Notes**. Geol. Association of Canada. v. 11.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE XENÓLITOS ULTRAMÁFICOS DO CERRO AZNARES, PATAGÔNIA ARGENTINA – EVIDÊNCIAS DE METASSOMATISMO

L. F. Pressi[1], R. V. Conceição[1], T. L. R. Jalowitzki[1]

[1]Universidade 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.
leonardo.pressi@gmail.com - rommulo.conceicao@ufrgs.br - tiago.jalowitzki@ufrgs.br

ABSTRACT

In the present work, we studied ultamafic xenoliths hosted in alkali-basalts from the Aznares volcano, Patagonia, Argentine. These xenoliths are mostly of crustal origin, with only one being from the lithospheric mantle. This mantle derived xenolith exhibits evidence of partial melting, which was estimated in 3% from the primitive mantle. Together with the other xenoliths, different processes of metasomatism can be identified: one related to silicatic melts, and another related to aqueous fluids originated from the dehydration of the subdcting slab.

Key words: ultramafic xenoliths, Patagonia, mantle metassomatism

INTRODUÇÃO

O estudo da heterogeneidade química e evolução do manto litosférico é fundamental para o melhor entendimento dos processos tectono-magmáticos terrestres. 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 dos Andes, que, por sua vez, foi classificada em quatro zonas com atividade vulcânica de arco recente, controladas pela geometria das placas subductadas (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 55ºS). Durante o Cenozóico, ocorreu a erupção de grandes volumes de lava basáltica na margem oriental da Cordilheira dos Andes, originando a extensos platôs, centenas de cones de rochas piroclásticas monogenéticos e outras estruturas vulcânicas em um ambiente geotectônico de retro-arco continental. Os produtos vulcânicos aflorantes no setor austral da região de retro-arco (34º a 46º30’ S) correspondem a basaltos alcalinos supersaturados em sílica e basaltos toleíticos (Skewes & Stern, 1979; Kay *et al*., 2004; Jalowitzki *et al.*, 2006; Orihashi *et al.*, 2006 e Mibe *et al.*, 2006). Estes basaltos hospedam xenólitos oriundos do manto litosférico, de natureza máfica e ultramáfica (Bertotto, G.W., 2002; Jalowitzki *et al.*, 2004; Rivalenti, G., 2004; Pressi *et al.*, 2005; Conceição *et al*., 2005 e Schilling *et al*., 2005).

Xenólitos mantélicos em zonas de convergência tectônica frequentemente apresentam evidências de processos metassomáticos, causados pela desestabilização de fases minerais mantélicas hidratadas, percolação de fluídos relacionados à desidratação da placa subductada, e à infiltração de líquidos silicáticos oriundos do manto inferior, ou mesmo relacionados a uma possível fusão da placa subductada (Hermann e Green, 2001)

Os xenólitos estudados estão inclusos em basaltos alcalinos e foram coletados na porção sudoeste do vulcão Aznares (Fig. 1) nas coordenadas 41º01’S - 67º34'W. Situado na Província de Rio Negro, o vulcão localiza-se à margem centro-norte do Maciço de Somuncura, que por sua vez possui embasamento ígneo e metamórfico, pobremente exposto, meso a neoproterozóico, assim como granitóides paleozóicos a triássicos, e rochas vulcânicas do Triássico superior ao Jurássico médio. Os xenólitos estudados são de composição ultramáfica, geralmente classificados como websterito, com proporções variáveis de clino e ortopiroxênios, e harzbugito. Apresentam tamanho entre 0,2 a 9 cm de diâmetro e o contato com a rocha encaixante geralmente é reto.

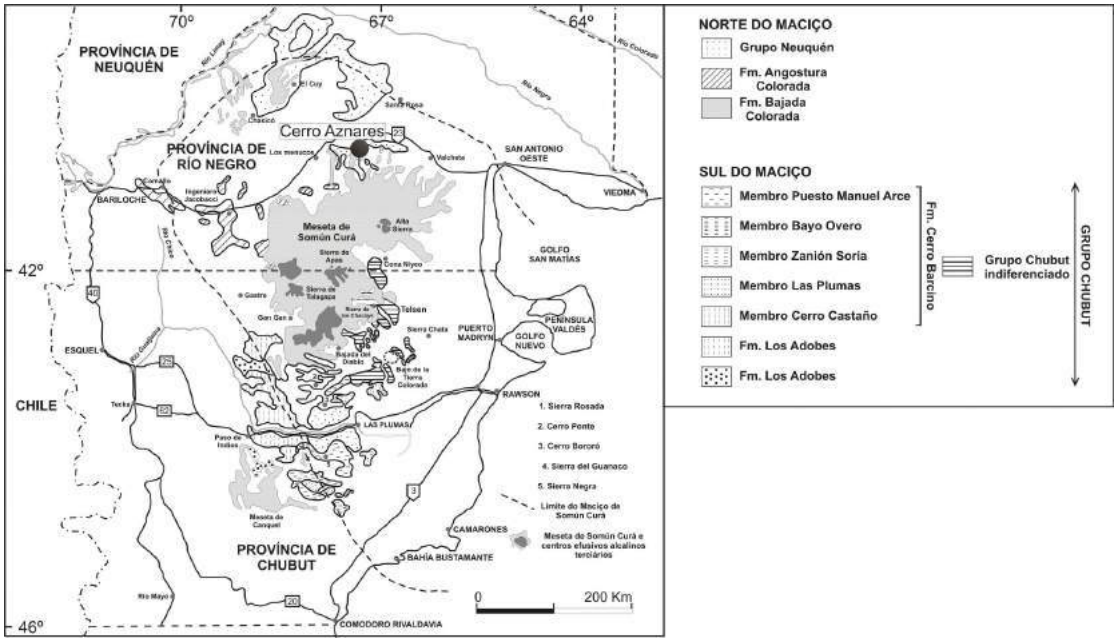


Figura 1. Mapa de localização da área.

METODOLOGIA

Análises de elementos maiores, menores, traços e isótopos foram realizadas nas amostras visando à identificação e quantificação de heterogeneidades químicas nos xenólitos em estudo. As análises de elementos maiores foram realizadas através de fluorescência de raios-X (Rigaku RIX 2000), no laboratório do CPGq do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises de elementos menores e traços foram obtidas através do método ICP-AES, na Universidade Paul Sabatier, em Toulouse, França e também na Universidade de Tóquio, Japão. Os dados de isótopos de $^{87}Sr/^{86}Sr$ foram gerados no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS através do espectrômetro de massa do tipo TIMS (VG SECTOR 54).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Elementos maiores foram analisados em sete amostras. Os teores de SiO_2 Al_2O_3 e CaO variam de 41,18% a 52,54%; 0,94% a 13,06% e 0,38% a 13,74%; respectivamente. Os valores de Mg# variam de 76,32 a 91,21. O gráfico de Mg# *vs.* Al_2O_3 é condizente com o esperado, com aumento do teor de Al com a diminuição do Mg#. O mesmo vale para o teor de álcalis ($Na_2O + K_2O$), que é menor para maiores Mg# e cujas concentrações variam de 0,04 a 0,96. Já a concentração de CaO aumenta quanto mais alto o Mg#, à exceção das amostras PM6-C3 e PM6-C10.

Os teores de Al_2O_3, SiO_2, e Mg# destes xenólitos, juntamente com a ausência de espinélio em 3 amostras, sugerem que a amostra PM6-C10 é a única de origem mantélica, sendo todos os demais xenólitos de origem crustal.

Os teores de elementos traços foram normalizados para o manto primitivo de Sun and Mc Donought (1989) e o diagrama multielementar foi gerado (Fig.2). As nove amostras analisadas neste diagrama apresentam anomalias positivas de elementos calcófilos (W, Pb, Sn, Sb), evidenciando processos metassomáticos relacionados à fluídos aquosos oriundos da desidratação da placa subductada.

O comportamento dos elementos terras raras (ETR) normalizados para o manto primitivo de Sun and Mc Donought (1989), mostra que à exceção da amostra PM6-C3, todos os xenólitos apresentam fracionamento de ETR leves em relação aos ETR pesados. É evidente também o empobrecimento de ETR em relação ao manto primitivo, à exceção da amostra PM6-C10, que apresenta enriquecimento de ETR leves.

Ainda com relação aos padrões de ETR apresentados, podemos dividir os xenólitos em dois grandes grupos. O primeiro, que inclui sete das nove amostras analisadas, inclusive a amostra PM6-C10, apresenta alto fracionamento de ETR. Três dessas amostras apresentam também anomalias negativas de Ce em relação aos demais xenólitos, que podem caracterizar processos magmáticos com ambientes com diferentes fO_2. O segundo grupo, que compreende apenas duas amostras (PM6-C2 e PM6-C3), apresenta baixo fracionamento de ETR.

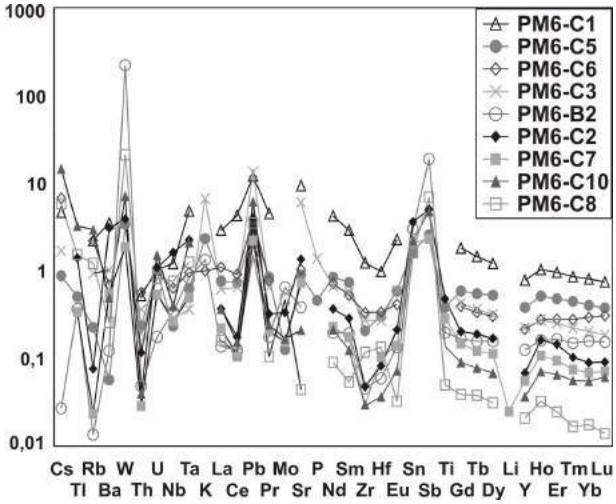


Figura 2. Diagrama multielementar, normalizado para o manto primitivo de Sun and Mc Donought (1989).

A fim de estimar o grau de fusão necessário para se gerar um resíduo de fusão equivalente à amostra (PM6-C10) a partir do manto primitivo de Sun e Mc Donought (1989), utilizou-se os teores dos ETR, Nb, Ta, Zr e Hf (Fig.3). Nossos cálculos demonstram que é necessária uma taxa em torno de 3% de fusão para gerar os teores de ETR pesados observados naquela amostra. Contudo, o alto fracionamento dos ETR, com anomalias muito positivas de ETR leves, juntamente com anomalias positivas de Nb e Ta em relação ao manto primitivo, evidenciam a necessidade da percolação de um líquido silicático metassomatisante, para explicar as anomalias positivas de Nb e Ta; e de fluídos aquosos característicos de ambientes compressivos para gerar a anomalia de Pb e dos outros elementos calcófilos observados no diagrama multielementar.

As razões isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ de variam de 0,702247 a 0,714940, sendo 0,706507 a razão apresentada para a amostra PM6-C10. Esta razão é considerada levemente elevada para rochas mantélicas (Hart e Zindler, 1989), o que admite algum evento de enriquecimento. As razões isotópicas mais elevadas observadas em alguns xenólitos, em torno de 0,714 não podem ser explicadas por contaminação com o basalto hospedeiro, visto que as suas razões são baixas (0,704230 e 0,704146)(Jalowitzki *et al.*, 2006).

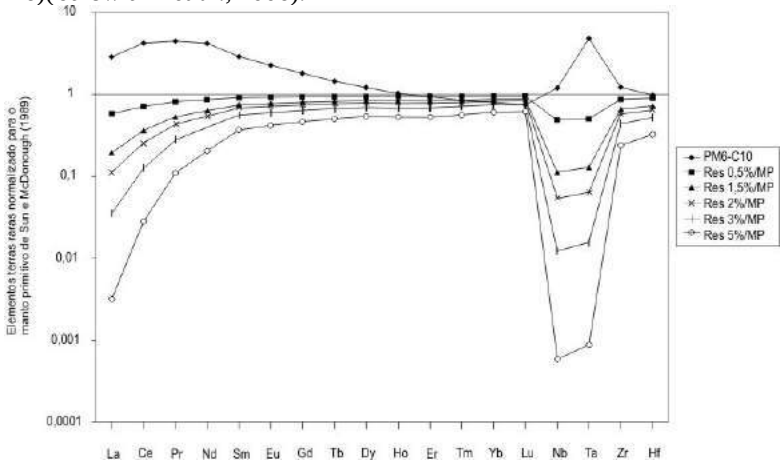


Figura 3 – Comparação da amostra PM6-C10 com resíduos de fusão fracionada a partir do manto primitivo.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as análises químicas de elementos maiores, menores, traço e isótopos dos xenólitos ultramáficos do cerro Aznares indica que apenas uma das nove amostras analisadas é de origem mantélica. A comparação de sua composição química com estimativas de fusão fracionada para o manto primitivo indica que a

porção do manto litosférico continental de onde este xenólito foi extraído foi submetida a taxas de fusão parcial em torno de 3%. O alto fracionamento dos ETR desta amostra, com anomalias muito positivas de ETR leves em relação ao manto primitivo, juntamente com anomalias positivas de Nb e Ta, evidenciam que este manto foi posteriormente enriquecido por um líquido de composição silicática. As anomalias positivas de elementos calcófilos presentes em todos os xenólitos representam um outro evento metassomático, causado pela percolação de um fluido aquoso relacionado à um processo de subducção, em decorrência da desidratação da placa subductada. As elevadas razões isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ também são evidência de eventos metassomáticos, sendo possível apenas determinar que este enriquecimento não é decorrente da interação com o basalto hospedeiro.

AGRADECIMENTOS: Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), projeto nº 4755990/2004-8, e também ao Prof. Edinei Koester.

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*.

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*.

Hart, S., Zindler, A. 1989. Constraints on the nature and development of chemical heterogeneities in the mantle. In: Peltier WR (ed.) *Mantle Convenction: Plate Tectonics and Global Dynamics. 261-387*.

Hermann J., Green D. H., 2001. Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth and Planetary Science Letters 188: 149-168.*

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.*

Mibe, K., Orihashi, Y., Nakai, S., and Fujii, T., 2006. Element partitioning between transition-zone minerals and ultramafic melt under hydrous conditions. *Geophisical Research Letters, vol. 33, L16307*.

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.*

Pressi, L. F., Rieck Jr., N., Koester, E., 2005. Reações de desestabilização mineral em xenólitos mantélicos da região de Pali-Aike, Patagônia Chilena. *XVII Salão de Iniciação Científica, 2005, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.

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., Kawashita, 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. 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. & 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*.

AVALIAÇÃO DOS TEORES DE MERCÚRIO TOTAL EM SEDIMENTOS DE DOIS SISTEMAS ESTUARINOS DO ESTADO DE SÃO PAULO, SUBMETIDOS A DIFERENTES AÇÕES ANTRÓPICAS

Azevedo, J. S.[1]; Braga, E. S.[1]; Chiozzini, V. G.[1]; Souza, M.C. [2] ;Rezende,C. E.[2] & Souza, C. M. M. [2]

[1] *Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos (LABNUT) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo - Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-900.*
[2] *Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) - Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alberto Lamego 2000 - Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ,* ***28013-602****.*
e-*mail: Juliana@io.usp.br*

ABSTRACT
The aim of this work was to study the total mercury (Hg) concentration in sediments considering the fraction smaller than 63 μm, as well as, its relation with the total organic matter. Two estuarine systems at São Paulo (Brazil) were evaluated, the Santos/São Vicente estuarine system (high antropic influence) and Cananéia estuarine-lagoon complex (low human influence). The organic matter was obtained by 4h at 450ºC ignition. Mercury concentration was performed by ICP-AES (VGA,77). In Santos/São Vicente estuarine system, the inner areas showed the greatest values of organic matter and total mercury (area 1 – organic matter: 19.3%; Hg: 255 $ng.g^{-1}$ / area 3 – organic matter: 22,0%; Hg: 221 $ng.g^{-1}$). The highest values of mercury were observed near Cubatão city where an industrial pole is situated. The lowest mercury values were observed in Cananéia estuarine-lagoon complex as an evidence of the low antropic influence. High values observed in Santos/São Vicente estuary show a necessity of monitoring program.

Key words: mercury, estuarine systems, contamination

INTRODUÇÃO

O mercúrio ocorre naturalmente no ambiente nos estados de oxidação Hg^0, Hg^{+1} e Hg^{+2}. Atividades antrópicas, como queima de combustível fóssil, mineração, incineração de esgoto e produtos consumíveis como baterias, lâmpadas fluorescentes, termômetros, termostatos, amalgama dentária, tintas e pesticidas, liberam este metal para o ambiente, causando um aumento significativo de suas concentrações (Jackson, 1997). O sedimento, devido às suas propriedades físicas, químicas e granulométricas, se torna sorvedouro, retendo as espécies químicas no meio (Lodenius & Malm, 1998). Devido a estas características, é possível refletir um longo período de influência de poluentes no meio através da análise desta matriz.

Ao longo dos anos, em conseqüência ao lançamento de dejetos domésticos e industriais nos canais de drenagem, do despejo de lixo químico e urbano, e da limpeza de tanques de navios, as águas do Estuário e da Baía de Santos vêm sofrendo um processo intensivo de contaminação. Entre os resultados deste processo, evidencia-se uma maior ocorrência de metais traço, hidrocarbonetos derivados do petróleo, dentre outros contaminantes. O Complexo estuarino-lagunar de Cananéia apresenta características de ambiente com baixo impacto antrópico. Embora ambos sistemas estuarino apresentem um padrão de circulação hidrodinâmica dominado pelo fluxo de marés, os mesmos se tornam propícios para estudo s diferenciados quanto ao grau de influência antrópica.

O presente trabalho avaliou o impacto de mercúrio no sedimento (< 63μm) e sua relação com a matéria orgânica de dois sistemas estuarinos sob diferentes padrões de influência antrópica: o sistema estuarino-lagunar de Cananéia (baixo impacto antrópico) e o sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (forte influência de contaminação antrópica).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragens

A malha amostral do presente trabalho, consiste de 15 estações no Sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (Fig. 1), e 14 estações no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia (Fig. 2). As coletas foram realizadas sazonalmente, durante o inverno de 2005 e o verão de 2006.

Em Santos/São Vicente e Baía de Santos os setores foram identificados de acordo com os processos de impactação antrópica: **Setor 1 -** Canal de Santos, se estendendo até a porção mais interna do sistema, próxima ao Pólo Industrial de Cubatão. **Setor 2 -** Baía de Santos, onde os processos de depuração tendem a ser mais acentuados, devido a maior circulação dos compostos químicos. **Setor 3 -** Canal de São Vicente, se estendendo até a região do Casqueiro, área

caracterizada pela intensa vegetação de mangue e por apresentar um povoamento urbano com pouca estrutura de saneamento.

No Complexo estuarino-lagunar de Cananéia, os setores foram identificados de acordo com as características hidrodinâmicas: **Setor 1 -** Mar de Cananéia. **Setor 2 -** Mar de Cubatão. **Setor 3 -** Baía de Trapandé, onde a influência marinha é mais acentuada.

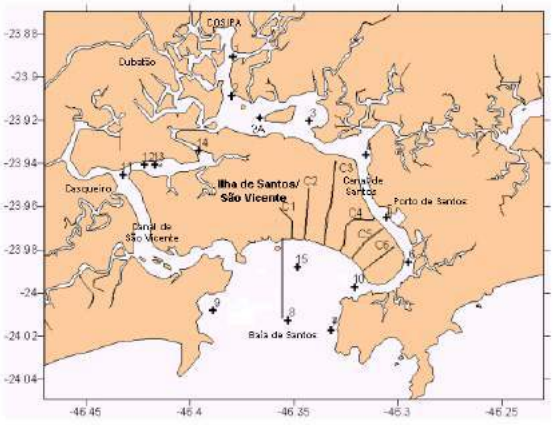


Figura 1: Sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos com a representação dos pontos de coleta. As indicações C1, C2, C3, C4, C5 e C6 referem-se aos canais com saída para Baía de Santos.

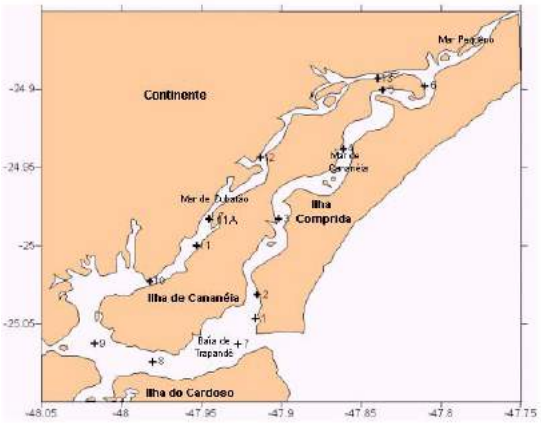


Figura 2: Complexo estuarino-lagunar de Cananéia com a representação dos pontos de coleta.

Coleta e Preparo das Amostras

A amostragem do sedimento superficial (até 5cm de profundidade) foi realizada em cada ponto de coleta, utilizando-se um pegador em aço tipo van Veen. Os sedimentos foram identificados e armazenados em sacos plásticos, resfriados em gelo e posteriormente armazenados a -4°C até o momento de seu processamento. Em laboratório, a fração silte-argilosa foi separada à úmido (água do local de amostragem) utilizando-se uma peneira (Granutest) com abertura de 63 μm. Em seguida as amostras foram liofilizadas até atingirem massa constante, homogeneizadas e estocadas até o momento da análise.

Determinação de Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica sedimentar foi realizada utilizando-se o método descrito em Byers *et al.* (1978), modificado para menor massa de sedimento. Cerca de 500±0,05mg de sedimento previamente peneirado e liofilizado foi calcinado em mufla por 4h à 450ºC e novamente pesado para o cálculo da matéria orgânica. As análises foram feitas em duplicata e os valores expressos em porcentagem de matéria orgânica, sendo o desvio médio das determinações inferior a 1%.

Determinação de Mercúrio Total

A metodologia química para a determinação de mercúrio total em sedimentos, descrita por Bastos *et al.* (1998) foi realizada em triplicata com coeficiente de variação abaixo de 10%. À uma alíquota de 1,0g de amostra adiciona-se 2 mL de água grau reagente (Milli-Q) e 5 mL de água régia (3 HCl: 1 HNO_3). Aquece-se em banho-maria a 60°C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adicona-se 5 mL de água grau reagente e 10 mL de solução de $KMnO_4$ à 5%, e aquece-se novamente em banho-maria a 60°C durante 15 minutos. Espera-se esfriar e titula-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina à 12%. Filtra-se em papel Whatman 40 e finalmente, afere-se com água grau reagente até 25 mL.

A determinação da concentração de Hg nos extratos obtidos foi realizada por ICP-AES (Varian. Modelo Liberty Series II) com gerador de vapor de hidretos (VGA-77p). O limite de detecção da técnica utilizada foi de 16 $ng.g^{-1}$. O cálculo seguiu a metodologia descrita por Skoog & Leary (1992). Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). De forma a manter o controle analítico das amostras, foram utilizados sedimentos de referência interna (RM: sedimento de manguezal, fração <2mm; APSL: sedimento da plataforma do Amapá), cuja recuperação média foi de 94% e 78%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matéria orgânica é um importante suporte geoquímico e conseqüentemente afeta a distribuição de mercúrio e outros metais traço, no sedimento de fundo ou em suspensão (Sanei & Goodarzi, 2006). A tabela a seguir apresenta os teores de matéria orgânica e mercúrio total nas amostras analisadas. Não foi observado um padrão entre os teores de matéria orgânica e a sazonalidade para os setores estudados. Comparativamente, os teores de matéria orgânica representativa da região de Cananéia mostram valores ligeiramente mais elevados daqueles observados para Santos.

Tabela 1: Valores médios, mínimos e máximos da matéria orgânica e dos teores de mercúrio total (Hg) na fração sedimentar menor que 63 μm, para os 3 setores amostrados sazonalmente no sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (SI: Santos inverno; SV: Santos verão) e no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia (CI: Cananéia inverno; CV: Cananéia verão).

	Setor 1		**Setor 2**		**Setor 3**	
	% MO	**Hg (ng.g^{-1})**	**% MO**	**Hg (ng.g^{-1})**	**% MO**	**Hg (ng.g^{-1})**
SI/05	19,059	262	18,217	65	20,003	192
	(18,624-20,438)	(79-413)	(17,712-20,069)	(53-91)	(18,293-22,484)	(43-533)
SV/06	19,400	247	17,803	55	22,951	249
	(17,925-21,695)	(185-372)	(15,790-19,344)	(27-83)	(21,003-24,898)	(88-532)
CI/05	20,198	* < 16	23,834	* < 16	20,783	44
	(19,812-20,426)		(22,232-25,435)			(21-78)
CV/06	20,116	38	21,884	43	22,715	27
	(17,028-21,394)	(30-49)	(15,801-25,132)	(29-51)	(20,732-24,568)	(21-31)

* Limite de detecção: 16 ng.g^{-1}

Siqueira *et al.* (2003) observaram valores de matéria orgânica nos sedimentos do estuário de Santos/São Vicente entre 0,16 e 9,94 %, sendo os valores referentes à Baía de Santos inferiores a 1,5%. Aguiar (2005) observou valores de matéria orgânica sedimentar entre 0,77 e 18,40% na mesma região e de 1,69 a 20,40% no estuário de Cananéia na fração menor que 2mm. A presença de importante fração pelítica nos sedimentos mais internos do sistema estuarino de Santos /São Vicente é observada por vários autores. Perretti (2006), na mesma época de amostragem, apresenta a composição granulométrica com grande participação da fração pelítica (sillte e argila) nos setores mais internos do estuário de Santos/São Vicente, com valor médio de 35,67% e com fração mais representativa nos pontos localizados na Baía de Santos, já no complexo estuarino-lagunar de Cananéia a maior contribuição foi da fração areia (82,43%).

Em ambos estuários considerados no presente estudo, a avaliação dos teores de mercúrio total foi realizada na fração fina pelo fato da mesma apresentar maior afinidade dos metais e estar associada à matéria orgânica, como já referendado por outros autores. Pode-se observar que no sistema estuarino de Santos/São Vicente, os setores mais internos, onde há predominância da fração pelítica, mostraram os maiores valores de matéria orgânica e de mercúrio total quando comparados à Baía de Santos (setor 2). No complexo estuarino-lagunar de Cananéia, os valores de matéria orgânica foram mais altos na Baía de Trapandé. Embora tenha sido observada uma correlação positiva entre os valores de matéria orgânica sedimentar e os teores de mercúrio total, apenas para o período de inverno no sistema estuarino de Santos/São Vicente foi observado uma correlação positiva e significativa entre os valores de matéria orgânica e mercúrio total (rs: 0,58).

A análise da figura 3 mostra que no sistema estuarino de Santos/São Vicente, os setores mais internos apresentam uma maior concentração de mercúrio total, que tendem a diminuir em direção a Baía. Este padrão pode estar associado aos processos de deposição mais intensos nas áreas mais abrigadas e a uma maior remobilização dos elementos na Baía. Os maiores valores de mercúrio total foram obtidos nos pontos amostrados próximo ao pólo industrial de Cubatão e na região do Casqueiro, característica pela presença de área de manguezal que devido suas propriedades físico-químicas, pode atuar favorecendo a retenção deste metal no sedimento. Embora a estação 14 localiza-se no canal de São Vicente, a mesma encontra-se sob a influência do pólo Industrial de Cubatão. Esta disposição justifica os elevados valores de mercúrio total (~500 ng.g^{-1}) quando comparado aos demais pontos pertencentes ao setor 3 (~250 ng.g^{-1}). Teores elevados de mercúrio foram observados por Siqueira & Braga (2001) e Siqueira *et al.* (2003) na parte interna do sistema estuarino de Santos/São Vicente, próximo ao pólo industrial de Cubatão (0,504 μg g-1), junto ao lixão (atualmente desativado) e próximo à saída do emissário submarino de esgotos.

Em relação à qualidade dos sedimentos, o critério ambiental canadense (1999) estipula um nível máximo de 130 ng.g^{-1} (TEL). A cima destes valores pode-se verificar efeitos adversos à comunidade biológica. Enquanto teores acima de 696 ng.g^{-1} (PEL) freqüentemente ocasionam efeitos adversos. No sistema estuarino de Santos/São Vicente, todos os pontos amostrados nos setores mais internos (Canal de Santos – setor 1 e Canal de São Vicente – setor 3) estiveram com teores de mercúrio total acima de 130 ng.g^{-1}. Estes dados vêm reforçar a necessidade de um monitoramento contínuo deste ambiente. No complexo estuarino-lagunar de Cananéia, todos os valores de mercúrio total estiveram abaixo dos níveis estabelecidos e, portanto, os resultados mostram que o sistema possui uma baixa influência antrópica.

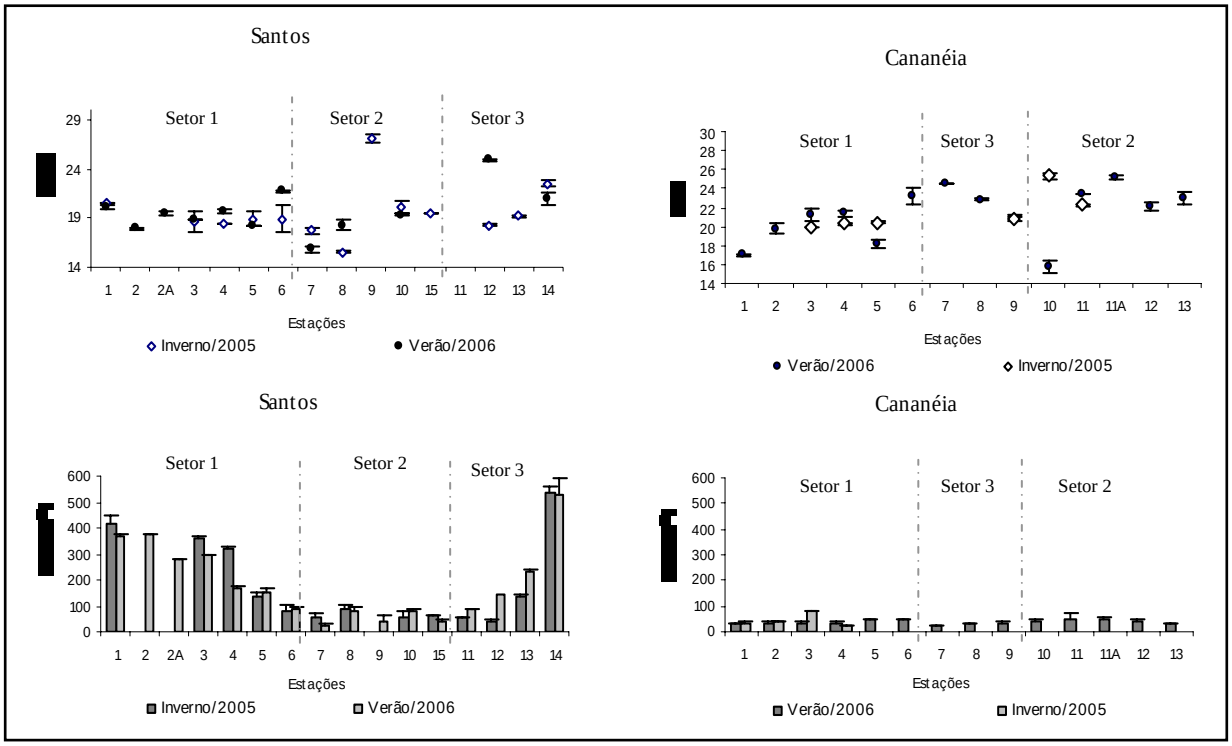


Figura 3: Valores de matéria orgânica sedimentar (%) e teores de mercúrio total (ng.g^{-1}), considerados sazonalmente (inverno/2005 e verão/2006) em pontos amostrados em diferentes setores no sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de santos e no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, V. M. C. 2005. Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos/São Vicente e na porção sul do Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo). Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 243p.

Bastos, W R.; Malm, O.; Pfeiffer, W.C. & Clearly, D. 1998. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological samples in the Amazon, Brazil. Ciência e Cultura, 50(4): 255-260.

Byers, C., Mills, E. L. & Stewart, P. L. 1978. Acomparison of methods of determinig organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard methodos. Hydrob. 58(1): 43-47.

GESAMP, 1980. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Reports and studies n.2. United Nation. Review of Harmful Substances, 80p.

Jackson, T. A. 1997. Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems and the importance of anthropogenic emissions – a critical review and evaluation of the published evidence. *Environ. Rev*. 5, 99-120.

Lodenius, M. & Malm, O. 1998. Mercury in the Amazon. Rev. Environ Contam Toxicol. 157, 25-52.

Sanei, H. & Goodarzi, F. 2006. Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: The physical-geochemical aspects. *Applied Geochemistry*. 21, 1900-1912.

Siqueira, G. W. & Braga, E. S., 2001. Estudo dos teores de Hg na fração fina do sedimento: uma visão ambiental com aplicação de normatizantes geoquímicos para as regiões estuarina de Santos/São Vicente e Baía de Santos. Congresso Brasileiro de Geoquímica. Anais, Cutitiba, 2001(CD-R).

Siqueira, G. W. 2003. Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos (baixada Santista – São Paulo) e da plataforma continental do Amazonas (margem continental norte). Tese de Doutorado. Instituto oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo, *327*p.

Siqueira, G. W., Aprile, F. M, Mahíques, M. M. & Braga, E. S., 2003. Determinação da matéria orgânica em sedimentos de fundo dos estuários de Santos/São Vicente e Baía de Santos – SP/Brasil. III Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde, Santos, 2003. livro de Resumo, p: 131-135.

Skoog, D. A. & Leary, J. L. (Eds.) 1992. Principles of instrumental analysis. Fourth Edition. Harcounnt Brave College Publishers. Fort Worth. 220pp.

Perretti, A. R. 2006. Estudo biogeoquímico das águas de fundo e da matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 106p.

LITOGEOQUÍMICA DA SUÍTE INTRUSIVA ALUMIADOR, MACIÇO RIO APA, SUL DO CRÁTON AMAZÔNICO - MS.

A.M.Godoy 1, J.C.Manzano 2, L.M.B. de Araújo-Ruiz 2, A.S.Ruiz 3, M.V.V. da Silva 4, J.A.Silva 2
1 Universidade Estadual Paulista, Depto de Petrologia e Metalogenia. mgodoy@rc.unesp.br
2 Pós- Graduação Universidade Estadual Paulista.
3 Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT.
4 Graduação, Universidade Estadual Paulista.

ABSTRACT

Rio Apa Massif corresponds to the southern portion of the Amazonian Craton. It is composed by an assembly of lithostratigraphic units that register lower and upper crustal segments whose tectonic evolution extends out from the Paleoproterozoic to the Neoproterozoic. In this article petrographic and lithogeochemical aspects of the Alumiador Plutonic Suite of Mesoproterozoic age will be focused, intruded into granitic orthogneisses of the Rio Apa Complex and in the Alto Tererê Metamorphic Association. Alumiador Intrusive Suite corresponds to a batholith elongated to the NS direction, isotropic to locally foliated, leucocratic, with coloration varying from grey to predominantly rose. It shows restrict compositional variation from sieno- to monzogranite and three petrographic facies was recognized: graphic biotie sienogranite facies, thick granulated biotite monzogranite facies and middle to fine hornblende-biotite monzogranite. They exhibit graphic inequigranular to porphyritic textures constituted essentially by alkaline feldspars, plagioclase and quartz, with biotite as the only primary mafic mineral in the two first facies, and biotite + hornblende in the third. They are calcium-alkaline rocks of the high potassium series in transition to the shoshonitic series, mostly metaluminous to peraluminous character and point to an intraplate sin-collisional tectonic environment, genetically associated to the evolution of theAlumiador Magmatic Arc.

Keywords: lithogeochemistry, granites, Amazon Craton, petrography

INTRODUÇÃO

O Cráton Amazônico ainda caracteriza-se por controvérsia, em torno dos modelos evolutivos e em torno da sua área de abrangência. Os primeiros esboços do cráton (Almeida, 1964; Hasui & Almeida, 1970) apresentam o Maciço Rio Apa como parte integrante dessa entidade geotectônica, entretanto, a partir das compartimentações tectônicas-geocronologicas apresentadas por Cordani *et al.* (1979), Litherland & Bloomfield (1981) e Litherland *et al.* (1986) o Maciço Rio Apa foi excluído das reconstruções cratonicas e a Faixa\Aulacógeno Tucavaca assume o *status* de cinturão marginal, ou seja, o limite meridional do Cráton Amazônico.

Litherland *et al.* (1986) difundem o desenho do Cráton Amazônico limitado a sul pela Faixa Tucavaca e a leste pelas Faixas Paraguai e Araguaia. Esta reconstrução sugere que os terrenos situados no Maciço do Rio Apa constituem um bloco crustal menor, acrescido à margem cratônica na consolidação da Faixa Tucavaca.

Ruiz *et al.* (2005) com base em dados geológicos e tectônicos propõem a extensão do Cráton Amazônico até a região do Maciço Rio Apa. Neste artigo será enfocado aspectos petrográficos e litogeoquímico das rochas plutônicas e vulcânicas ácidas do Grupo Amoguijá, subdivididas em Suíte Vulcânica Serra da Bocaina e Suíte Intrusiva do Alumiador, respectivamente, de idade Mesoproterozóica, intrudida em ortognaisses graníticos do Complexo Rio Apa e na associação Metamórfica do Alto Tererê.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

O Maciço Rio Apa é definido como Província Rio Apa, no sentido de província geocronológica empregado por Ruiz *et al.* (2005). A região é caracterizada pela exposição do extremo meridional do Cráton Amazônico, aqui composto, segundo Godoi *et al.* (2001), pelas rochas do Complexo Rio Apa, Associação Metamórfica do Alto Tererê e Suíte Plutono-Vulcânica Ácida do Grupo Amoguijá. Estas unidades são sobrepostas pelas unidades litoestratigráficas que compõem a Faixa de Dobramento Paraguai, neste caso, os Grupos Cuiabá, Corumbá e Jacadigo

A literatura geológica do Maciço Rio Apa (MS), refere-se a mapeamentos geológicos nas escalas de 1:1. 000.000 (Schobbenhaus & Soares 1979, Araújo *et al.* 1982 e Del'Arco *et al.* 1982) e 1:250.000 (Correa Filho *et al.* 1976, Godoi *et al*. 2001) e escassos trabalhos em escala de semi-detalhe (Silva 1998 e Godoy *et al*. 2006). Este trabalho tem o propósito de apresentar os dados preliminares da investigação geológica-geoquímica da região do Maciço Rio Apa, com enfoque às rochas plutônicas Grupo Amoguijá, subdivididas em Suítes Intrusiva do Alumiador e Vulcânica Serra da Bocaina, além da descrição das rochas encaixantes (Complexo Rio Apa e da Associação Metamórfica do Alto Tererê), além das rochas da Faixa de Dobramento Paraguai (grupos Cuiabá, Corumbá e Jacadigo (Formação Urucum) (Fig 1).

O Complexo Rio Apa é a unidade mais antiga, formada principalmente por moscovita-biotita gnaisses, hornblenda-biotita gnaisses e gnaisses graníticos a granodioritos e, em menor proporção, anfibolitos. Localmente intercalam-se xistos e paragnaisses, interpretados como remanescentes de um cinturão metamórfico. A Associação Metamórfica do Alto Tererê é constituída por xistos, biotita-moscovita gnaisses e quartzitos micáceos, comumente granatíferos.

O Grupo Amoguijá de idade Mesoproterozóica caracteriza-se pela Suíte Intrusiva Alumiador de caráter catazonal a mesozonal, intrusivo em ortognaisses migmatíticos em fácies anfibolito alto do Complexo Rio Apa, e em rochas metassedimentares em fácies xisto-verde alto a anfibolito médio da Associação Alto Tererê. Constitui um conjunto

plutono-vulcânico de natureza ácida constituído pelas suítes: A Suíte Intrusiva Plutônica Alumiador corresponde a um batólito alongado segundo a direção N-S, divididos em três segmentos principais. O segmento sul (Serra da Esperança) e a central (Serra Alumiador) apresentam variação composicional restrita, sieno a monzogranítica e é constituído por rochas isotrópicas a localmente foliadas, leucocráticas, de coloração variando de rosa a cinza claro. A Suíte Vulcânica Serra da Bocaina engloba as serras da Bocaina e de São Francisco e são compostas por vulcânicas ácidas, incluindo riólitos, dacitos e riodacitos, e rochas vulcanoclásticas, tais como: tufos, lapilitufos, brechas vulcânicas. È marcante a presença de estruturas ígneas primárias tais como: bombas vulcânicas imersas em matriz afanítica, estruturas de fluxo e acamamento ígneo. As rochas vulcanoclásticas ácidas são caracterizadas por álcali riólito a monzoriólitos e pela presença de variados produtos piroclásticos, dos quais, os cristaloclastos constituem os termos dominantes. São comuns também os fragmentos líticos, púmices, *fiammes*, *shards* e esferulitos dispostos em uma matriz tufácea, sendo distinto quartzo, feldspato, clorita, sericita, micrólitos de carbonato, esferulitos esparsos e vidro vulcânico.

A Faixa de Dobramento Paraguai tratada indistintamente neste trabalho é constituída pelos grupos: Cuiabá, constituido por filitos e xistos, quartzitos, metaconglomerados e mármores, além de metagrauvacas e metabasítos; Corumbá, constituído dominantemente por quartzitos, filitos e metacalcários e Jacadigo, presente pela Formação Urucum é constituída predominantemente por metarcóseos, metagrauvacas, metarenitos, metasiltitos e metacalcários.

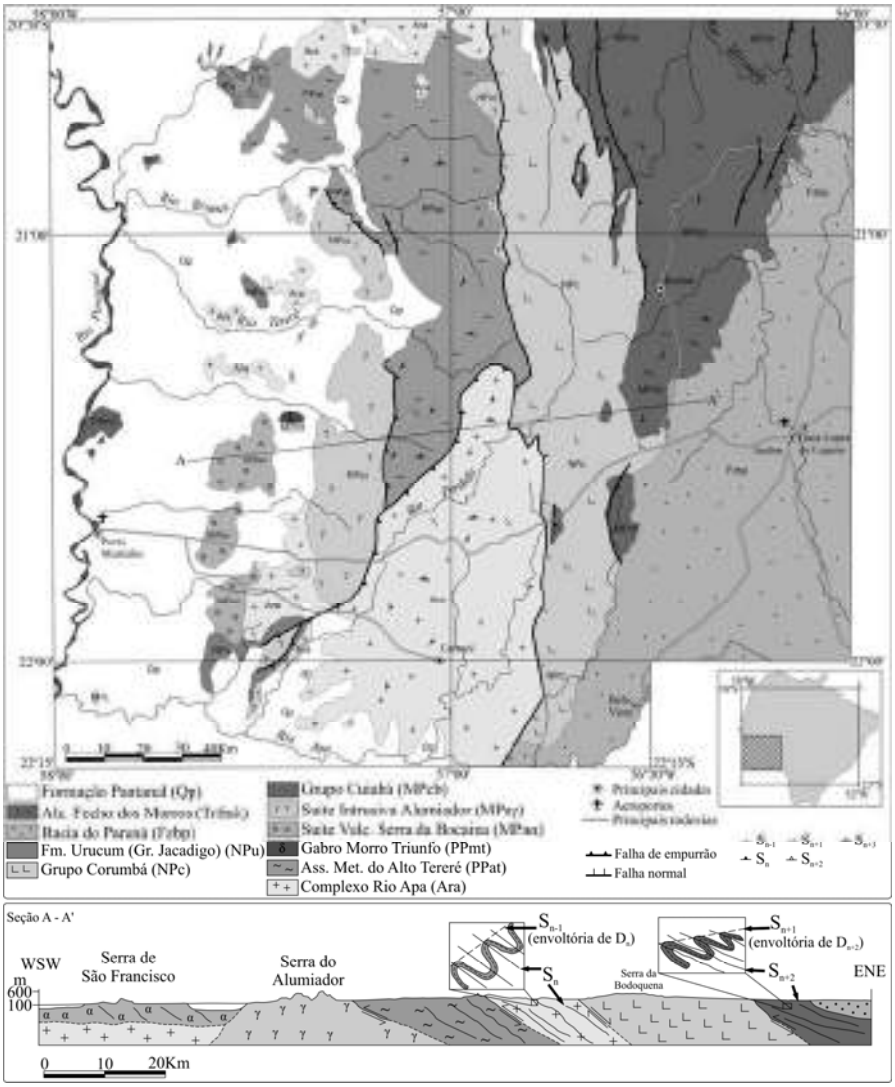


Figura 1. Mapa geológico das principais unidades litológicas da área (mod. Godoi *et al*. 2001), seção estrutural A-A'.

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

As rochas que constituem o Batólito Alumiador são isotrópicas a localmente foliadas, leucocráticas, de coloração variando de cinza a, predominantemente, rosa. O mapeamento deste corpo, os aspectos texturais, bem como, a composição mineralógica identificada permitiram a separação dessas rochas em quatro fácies petrográficas: Fácies Biotita Sienogranito Gráfico, Fácies Biotita Granito Grosso, Fácies Hornblenda-Biotita Granito Médio a Fino e a Fácies Moscovita Sienogranito de ocorrência restrita. Exibem texturas gráficas, inequigranulares a porfiríticas, constituídas, essencialmente, por feldspatos alcalinos, plagioclásio e quartzo, tendo biotita como único máfico primário, nas duas

primeiras, e biotita+hornblenda, na terceira. Apresentam titanita, zircão, rutilo, apatita, allanita e opacos como fases acessórias; e clorita, sericita, argilo-minerais, muscovita, epidoto, zoizita, calcita e opacos como minerais de alteração.

Independentemente do tipo faciológico, os litotipos estudados apresentam variação composicional restrita, sieno a monzogranítica. De acordo com os feldspatos alcalinos, podem ser caracterizados, pela presença de pertitas e oligoclásio como fase isolada.

O quadro estrutural-metamórfico (Fig. 1) identificado nas unidades litológicas pré-cambrianas encontra-se definido por 5 fases deformacionais, designadas como D_{n-1}, D_n, D_{n+1}, D_{n+2} e D_{n+3}, sendo as duas iniciais atribuídas a eventos Paleo a Mesoproterozóicos e as demais ao Meso a Neoproterozóica. As rochas mais antigas do Complexo Rio Apa, da Associação do Alto Tererê e do Grupo Amoguijá de idades Arqueana, Paleo e Mesoproterozóica, respectivamente, registram três fases deformacionais, sendo 2 fases antigas (D_{n-1} e D_n) e deformação mais jovem, principalmente observada pela (D_{n+3}).

CARACTERIZAÇÃO LITOGEOQUÍMICA

A distribuição dos elementos maiores apresenta uma seqüência rochas de ácidas e evoluídas, apresentando valores superiores a 73% SiO_2. No diagrama de classificação petrográfica de Le Maitre (1989) (Fig. 2A) os litotipos são caracterizados como monzogranitos e uma amostra como granodiorito. Middlemost (1985) (Fig. 2B) caracteriza os litotipos do complexo Alumiador predominantemente como granitos a álcali-granitos.

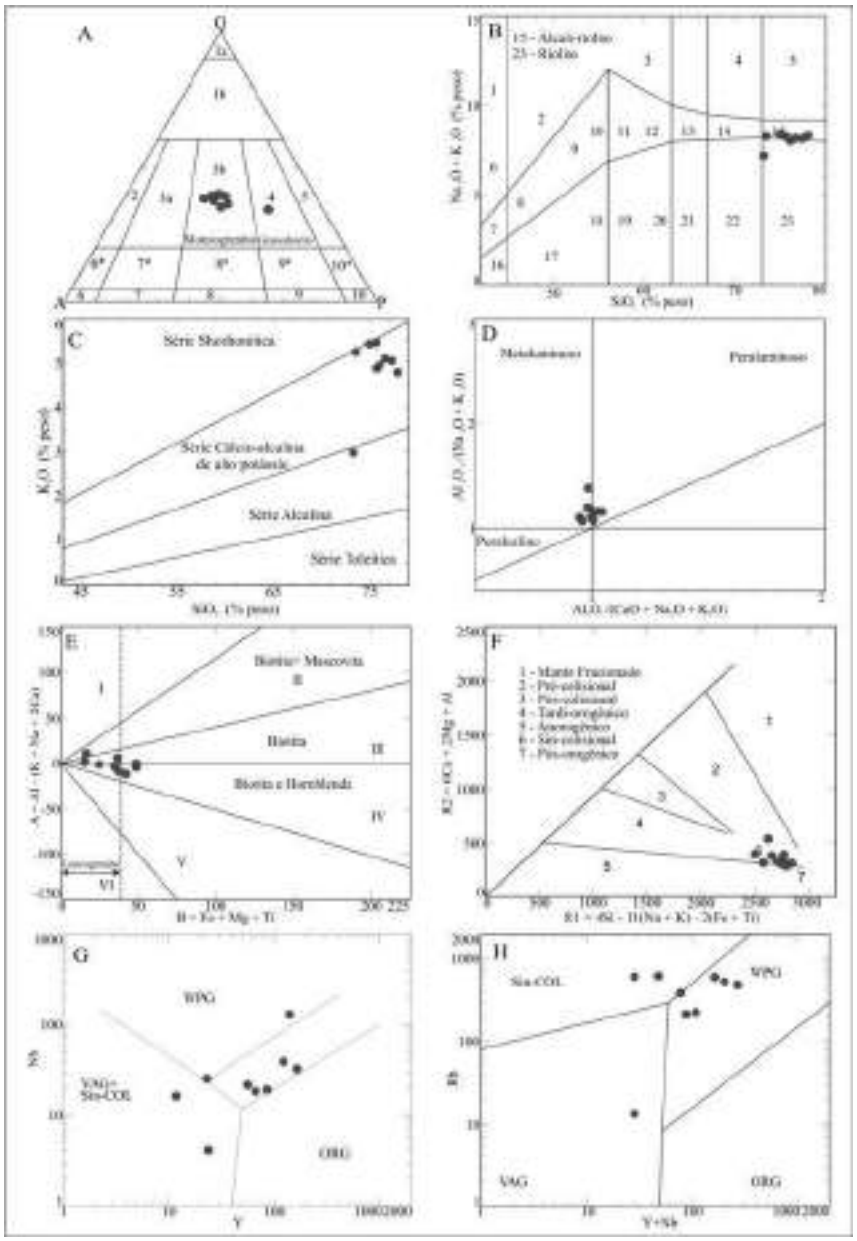


Figura 2. Diagramas de classificação geoquímica e ambiente tectônico. A-Le Maitre, 1989; B- Middlemost, 1985; C-Le Maitre, 1989; D-Maniar & Piccoli, 1989; E-Debon & Le Fort, 1983; F-Batchelor & Bowden, 1985; G, H-Pearce et al., 1984.

No diagrama de classificação com relação ao teor em potássio de Taylor (1976) (Fig. 2C), identificam o maior número de amostras como pertencentes a série cálcio-alcalino de alto potássio, com litotipos transicionando para série shoshonítica. Quanto à saturação em alumínio e álcalis no diagrama de por Maniar & Picolli 1989, (Fig. 2D) os litotipos evidenciam o caráter dominantemente metaluminoso a levemente peraluminoso. O diagrama de Debon & Le Fort (1988) (Fig. 2E), classifica as rochas estudadas como leucogranitos peraluminosos a biotita e leucogranitos metaluminosos com biotita e hornblenda. Nos diagramas quanto ao ambiente tectônico de Batchelor & Bowden (1985) (Fig. 2F), definem como granitos dominantemente sin-colisionais e o diagrama de Pearce *et al*. (1984) (Figs 2G, H), sugere que os granitos são sin-colisional formados em ambiente de intraplaca e constituindo o Arco Magmatico denominado Alumiador.

Agradecimentos: Ao apoio da FAPESP proc.n^{o}: 05/60371-6.

Referências Bibliográficas

Almeida F.F.M. 1964. *Geologia do centro-oeste matogrossense*. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, Boletim 215, 137 p.

Araújo H. J. T., Santos Neto A., Trindade C. A. H., Pinto J. C. A., Montalvão R. M. G., Dourado T. D. C.; Palmeira R. C. B., Tassinari C. C. G. 1982. *Folha SF. 21 – Campo Grande*. Rio de Janeiro, Min. das Minas e Energia-Secretaria Geral, Projeto RADAMBRASIL – Geologia, v. 28, p. 23-124.

Batchelor R. A. & Bowden P. 1985. Petrogenetic Interpretation of Granitc Rock Series Using Multicationic Parameters. Chemical Geology, **48**:43-55.

Cordani U. G., Tassinari C. C. G., Teixeira W., Basei M. A. S., Kawashita K. 1979. Evolução tectônica da Amazônia com base nos dados geocronológicos. *In*: Cong. Geol. Chileno,2, *Actas* 4, p. 137-148.

Côrrea, J.A., Neto, C., Correia Filho, F.C.L., Scislewski, G., Cavallon, L.A., Cerqueira, N.L.S., Nogueira, V.L. 1976. Projeto Bodoquena–Relatório Final, Convênio DNPM/CPRM–Goiânia.

Debon F. & Le Fort P. 1983. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences, **73**:135-149.

Del'Arco J. O., Silva R. H., Tarapanoff I., Freire F. A., Pereira L. G. M., Souza S. L., Luz D. S., Palmeira R. C. B., Tassinari C. C. G. 1982. Geologia. *In*: PROJETO RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais. Folha SE.21 Corumbá e parte Folha SE.20. MME/SG, Rio de Janeiro, v. 27, pp.: 25-160.

Godoi H. O., Martins E. G., Mello C. R., Scislewski G. 2001. *Folhas Corumbá (SE.21-Y-D), Aldeia Tomázia, (SF.21-V-B) e Porto Murtinho (SF.21-V-D), Estado de Mato Grosso do Sul*. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Escala 1:250.000. CPRM/DIEDIG/DEPAT, CD-ROM.

Godoy, A.M., Manzano, J.C., Araújo-Ruiz, L.M.B. de, Ruiz, A.S., Silva, M.V.V. da. 2006b. Contexto Geológico do Magmatismo do Grupo Amoguijá, Suítes Intrusiva Alumiador e Vulcânica Serra da Bocaina, Maciço Rio Apa, sul do Cráton Amazônico - MS. *In:* SBG: Simp. Nac. Est. Tec. 11, Anais, p. 277-281.

Godoy, A.M., Ruiz, A.S., Manzano, J.C., Araújo-Ruiz, L.M.B. de, Montano, L.F. de, Sousa, M.Z.A. de, Batata, M.E.F., Silva, M.V.V. da, Baldim, I., Lima, G.A. 2006a. Aspectos Petrográficos e Litogeoquímicos da Suíte Intrusiva Alumiador, Maciço Rio Apa, sul do Cráton Amazônico -MS. *In*: SBG: Congr. Brás. Geol., XLIII, *Anais*, p. 79.

Hasui Y. & Almeida F.F.M. 1970. *Geocronologia do centro-oeste brasileiro*. SBG, Boletim 19, pp.: 1-26.

Le Maitre R. W. et al. 1989. *Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms.* Blackwell, Oxford, 193 pp.

Litherland M. & Bloomfield K. 1981. The Proterozóic History of Eastern Bolívia, *Prec. Res*., **15**:157 - 179.

Litherland M., Annells R. N., Appleton J. D., Berrangé J. P., Bloomfield K., Burton C. C. J., Darbyshire D. P. F., Fletcher C. J. N., Hawkins M. P., Klinck B. A., Llanos A., Mithcell W. I., O' Connor E. A., Pitfield P. E. J., Power G., Webb B. C. 1986. The Geology and Mineral Resources of the Bolivian Precambrian Shield. British Geological Survey. Overseas Memoir 9. London, Her Majesty's Stationery Office. 140 p.

Maniar P. D., Picolli P. M. 1989. Tectonic Discrimination of Granitoids. Geological Society of America, Bulletin **101**:635-643.

Middlemost E. A. K. 1985. *Magmas and magmatics rocks. An Introduction to Igneous Petrology*. Longman, London, 206 pp.

Ruiz A. S., Simões L. S. A., Brito-Neves B. B. 2005. Maciço Rio Apa: extremo meridional do Cráton Amazônico. *In*: SBG, Simp. Estudos Tectônicos,10, *Anais*, pp.: 301-304.

Schobbenhaus Filho, C. & Soares, L.A. 1979. Carta geológica do Brasil ao milionésimo; Folha Corumbá (SF.21) Rio Apa. Brasília, DNPM.

Silva E.L. 1998. *Geologia da região da Serra da Alegria, extremo sul do Cráton Amazônico, município de Porto Murtinho-MS*. Dissertação de Mestrado, IG- USP, 147p.

Tassinari C. C. G., Bettenncourt J. S., Geraldes M. C., Macambira M. J. B., Lafon J. M. 2000. The Amazonian Craton. *In*: Cordani U. G., Milani E. J., Thomaz-Filho A., Campos D. A. (eds.) *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro, pp.: 41-95.

Tassinari C. G. C., Macambira M. J. B. 2004. A evolução tectônica do Cráton Amazônico. *In*: Neto-Mantesso V., Bartorelli A., Carneiro C. D. R., Brito-Neves B. B. B. (eds.) *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, pp. 471-486.

Taylor, W. P. 1976. Intrusion and differentiation of granitic magma at high level in the crust: the Puscao Pluton. Lima Province, Peru. *Jour. of Petrology*, 82-133.

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DO ESTUÁRIO DO RIO COCÓ, INSERIDO EM ÁREAS URBANAS: CIDADE DE FORTALEZA/CE.

ARAÚJO, Maria Valdirene; FREIRE, George Satander Sá & PORTELA, João Paulo
1 – Geógrafa, Mestranda em Geologia pela Universidade Federal do Ceará. Email: mmvvaall@hotmail.com ;
2 – Geólogo, Prof. Dr. do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará. Email: freire@ufc.br ;
3 – Geógrafo, Mestrando em Geologia pela Universidade Federal do Ceará. Email: portela_ce@hotmail.com.

ABSTRACT

The present research has the main objective of executing an environmental analysis with geotechnologies application in the Cocó river Basin, the area has approximately 517,1Km² and about 80% inserted in Fortaleza. The Cocó river is nascent in the Mountain of Aratanha traveling 45Km to your mouth in the Atlantic Ocean, coast of Fortaleza. This work is according to the General Theory of the Systems based on the nature components integration. The GIS (Geographic Information Systems) technology was used to elaborate the thematic cartography in a scale of 1:30.000. The GIS softwares Arcgis and also the Quickbird images were used a work tool. We verified in the environmental diagnosis that area of the Cocó river need recovery of your ciliary forest and of the growth of mangroves of the estuary, where we also verified the water pollution for domestic dejections and you elaborate that are thrown to the river and the preoccupying disordered occupation of your margins.
Keywords: Estuary, water pollution, environmental analysis.

INTRODUÇÃO

O Rio Cocó faz parte da bacia dos rios do litoral leste cearense tendo sua bacia hidrográfica uma área de aproximadamente 517,1 km², onde cerca de 80% está inserida na cidade de Fortaleza. Veja o mapa de localização na figura 1. A preservação do ambiente natural da área de influência do Rio Cocó tornou-se o objetivo de grupos da sociedade civil em geral e de governos estaduais e municipais, principalmente em seu trecho inserido no município de Fortaleza.

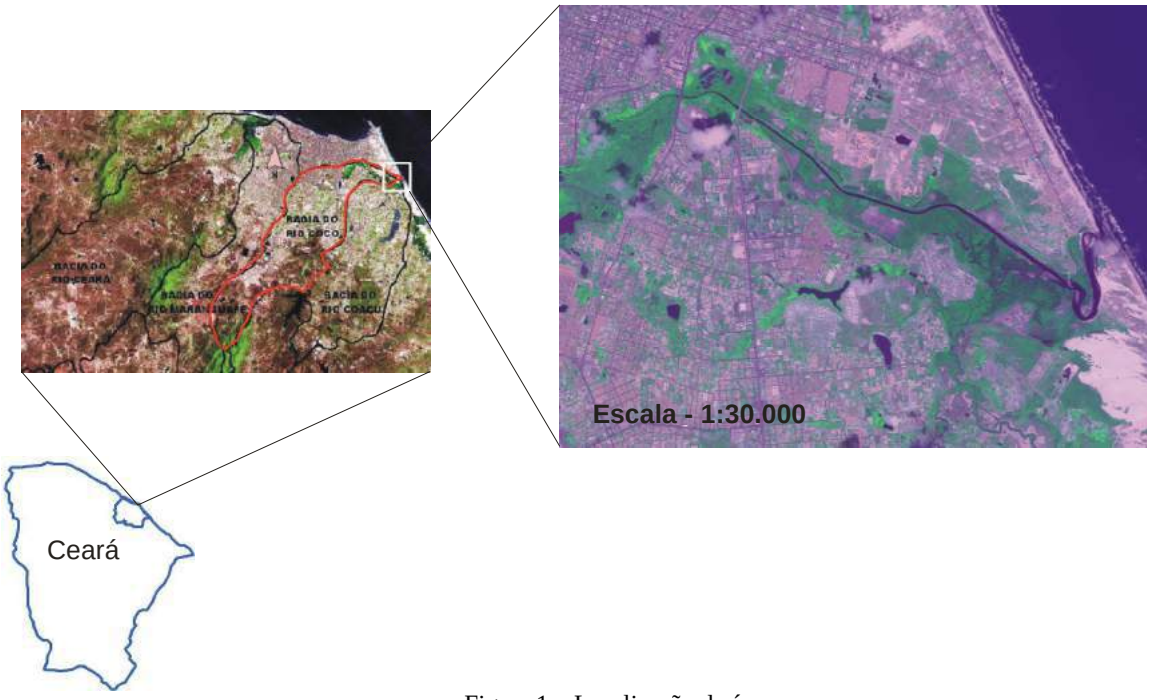


Figura 1 – Localização da área

O rio Cocó nasce na vertente oriental da Serra da Aratanha/CE e nos seus 45 km de percurso passa por três municípios, Pacatuba, Maracanaú e Fortaleza, para desaguar no Oceano Atlântico, nos limites das praias do Caça e Pesca e Sabiaguaba. No Município de Fortaleza foi criado o Parque Ecológico do rio Cocó localizado em área de manguezal, ecossistema de muita fragilidade e vulnerabilidade do ponto de vista ambiental.

O rio percorre por várias unidades geoambientais, tais como: planície litorânea, planície fluviomarinha e superfície dos tabuleiros litorâneos. A planície litorânea está caracterizada por duas feições geomorfológicas distintas, mas intrinsecamente relacionadas: as praias e as dunas fixas e móveis.

A planície fluviomarinha ocupa desde os trechos do rio localizados na BR-116 até a sua foz, onde forma um estuário. Nessas áreas, comumente apresentam características como a alta salinidade da água e do solo, níveis muito baixos de oxigênio no solo, freqüentes inundações pela maré alta, as espécies vegetais mais dominantes são os mangues *Rhizophora mangle* L, *Avicenia Schaveriana* Stapf e Leech, e *Laguncularia racemosa.* O manguezal do rio Cocó em seus trechos preservados forma uma mata de mangues de rara beleza, situado no coração de Fortaleza como mostra a Figura 02, onde várias espécies de moluscos, crustáceos, peixes, répteis, aves e mamíferos compõem cadeias alimentares com ambientes propícios para reprodução, desova, crescimento e abrigo natural.

Figura 2 – Na imagem A observamos o rio Cocó sendo cortado pela Av. Engenheiro Santana Júnior que dar acesso ao Shopping Iguatemi, localizado a oeste da imagem em área de manguezal. Na B verifica-se um ecossistema aparentemente ambientalmente equilibrado, mesmo localizado em áreas urbanas, como podemos verificar a presença de prédios ao fundo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse trabalho, tivemos como objetivo o diagnóstico ambiental do rio Cocó na cidade de Fortaleza, onde percorre diversos bairros como Jangurussu, Conjunto José Walter, Passaré, Barroso, Mata Galinha, Cajazeiras, Castelão, Dias Macedo, Aerolândia, Jardim das Oliveiras, Salinas, Alta da Balança, São João do Tauape, Cocó, Edson Queiroz, Dunas e Sabiaguaba onde deságua entre as praias de Caça e Pesca e Sabiaguaba. A poluição hídrica é notório em diversos pontos devido o acelerado crescimento da capital cearense. Esta área de manguezal necessita de conservação diante da grande pressão antrópica e da instalação de grandes empreendimentos nestas áreas, visto que são áreas de muita vulnerabilidade e fragilidade.

O Sensoriamento Remoto, através de fotos aéreas e imagens de satélite, o Sistema de Posicionamento Global (GPS) incorporados aos SIGs - Sistemas de Informações Geográficas, são ferramentas indispensáveis à obtenção e processamento de dados ambientais em escalas adequadas aos usuários dos ecossistemas costeiros. Em seguida foram realizados os procedimentos de análise e interpretação das assinaturas espectrais predominantes e a seleção das composições coloridas das bandas, para a geração de imagens com caráter multiespectral. Do conjunto de imagens coloridas, foram interpretadas aquelas que proporcionaram melhor distinção das unidades de paisagem, levando em consideração a morfologia costeira e o manguezal.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em Fortaleza parte dos ecossistemas do rio Cocó ganhou um Parque Ecológico onde são preservadas áreas de mangues, fauna e flora. Um dos objetivos é levar a educação ambiental para as populações que moram nas proximidades do Parque Ecológico do rio Cocó, criado pelo Órgão Estadual de Meio Ambiente do Ceará (SEMACE). Na região do Parque do Cocó o ecoturismo é muita importância, pois passa para a população o quanto é necessário utilizar os recursos naturais de forma consciente para manter e contribuir para a sustentabilidade ambiental. A SEMACE promove diversas atividades de ecoturismo na região do rio Cocó na cidade de Fortaleza, dentre os atrativos naturais estão: as trilhas ecológicas, passeio de barco, a bica das Andréas, e a praia da sabiaguaba.

Nas figuras 3 e 4 poderemos observar espacialmente a degradação do manguezal do rio Cocó e a expansão urbana de Fortaleza, ocasionando os mais diversos problemas ambientais como poluição dos recursos hídricos, poluição sonora, diminuição da fauna e da flora, dentre outros impactos ambientais.

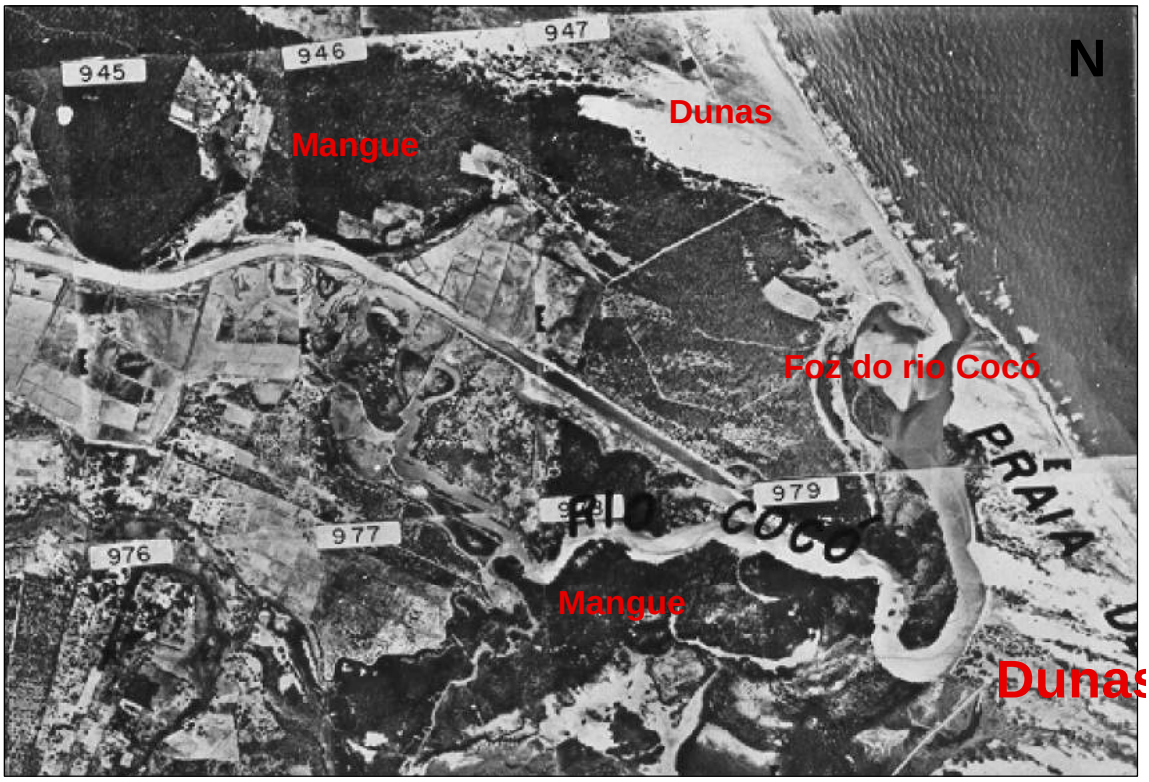


Figura 3 – Fotografia aérea do estuário do rio Cocó em 1972, observamos o manguezal, as dunas e as salinas.

Figura 4 – Imagem Quickbird (2003), observa-se a concentração urbana nas margens do rio.

CONCLUSÕES

Conforme Vasconcelos (2005) as mais graves formas de agressões ambientais na bacia hidrográfica do rio Cocó são: o aterramento de áreas inundação situados em suas margens que funcionavam como reservatório natural para as águas acumuladas nas enchentes que ocorrem anualmente entre janeiro e fevereiro; desmatamento de suas margens e conseqüente assoreamento do leito do rio, processo que contribui para a diminuição da vazão, aumentando as áreas inundáveis nos períodos de chuva e diminuindo a penetração da água do mar em sua zona estuarina. O estuário sofre com a diminuição de seu poder depurador, aumentando o tempo de permanência dos poluentes na zona estuarina; lançamento de esgotos domésticos provenientes das residências localizadas em suas margens, principalmente do elevado número de favelas existentes; contaminação, na forma de chorume, da água do rio Cocó, pelo escoamento de água pluvial sobre o aterro sanitário de Fortaleza, localizado às margens desse rio. A solução para os problemas do rio Cocó depende da realização de algumas ações: dragagem do excedente de sedimentos acumulados sobre o leito metropolitano do rio; coleta de lixo acumulado às margens do rio. O lixo constitui um problema de risco à saúde pública, além de potencial agente poluente no período das enchentes; saneamento do entorno do aterro sanitário de Fortaleza, canalizando o escoamento de chorume que é constituído de águas poluídas. A canalização do chorume poderia ter como destino final à rede de esgotos públicos da cidade.

Essa solução traria benefícios imediatos ao rio Cocó, porém teria uma duração limitada se duas outras medidas não fossem tomadas: a primeira seria a expansão da rede de saneamento básico para toda a área da bacia do rio e a segunda consistiria na aplicação de um vasto programa de educação ambiental, afim de que a população local mudasse suas relações com o rio, passando de agressores a protetores do meio ambiente.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

BRASIL. (1986). *Resolução do CONAMA n° 001/1986*. Dispõe sobre os impactos ambientais potencialmente poluidoras. Brasília.

BRITO, F. A; CÂMERA, J. B. D. (1998). *Democratização e Gestão Ambiental*. 3° Ed. Editora Vozes, p. 56 -59.

MACEDO. M. V. A. (1981). *Aproveitamento Hídrico das Bacias fluviais do Ceará*. Fortaleza: DNOCS, 58 p.

MENDES, B. V. (1997). *Biodiversidade e Desenvolvimento Sustentável do Semi-árido*. Fortaleza: SEMACE, 108 p.

SATO, M. 92004). *Educação Ambiental*. Editora Rima, 66p.

SEMACE. Site www.semace.ce.gov.br / parque ecológico do rio cocó. Em 16/01/2007.

SEMACE. (1992). *Classificação dos principais rios do Estado do Cea*rá. Fortaleza, 29p.

SOUZA, M.J.N. (2000). *Bases geoambientais e esboço do zoneamento geoambiental do Estado do Ceará***.** In: Compartimentação Territorial e Gestão Regional do Ceará. Fortaleza: Editora FUCEME, 6 a 98p.

VASCONCELOS, F. P. (2005). *Gestão Integrada da Zona Costeira*. Editora Premius. Fortaleza, 87p.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS PRIMÁRIOS DE UM DERRAME BASÁLTICO TABULAR DA FORMAÇÃO SERRA GERAL NA REGIÃO DO ALTO URUGUAI – RS.

Thiago M. Kersting[1], Márcia E. Boscato Gomes[1], Tiago de Vargas[1], André S. Mexias[1]

[1]Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

ABSTRACT

A tabular basaltic flow of Serra Geral Formation in the Alto Uruguai region (RS) shows mineralogical variations that can be related to differences in the cooling processes from the top to the base of the flow. The chemistry of the primary minerals is investigated according to the internal structures of the lava flow. In the external parts of the flow, olivine is preserved by the fast cooling rates. Pyroxene is more magnesian and plagioclase more calcic. In the central parts of the flow, olivine is destabilized with the formation of pigeonite associated with Fe- augite and plagioclase show the largest compositional fields. Ti – Fe oxides occur all along the flow, with ilmenite restricted to the central part. The cristalization history of the flow can be described by a conductive cooling model where the body can be considered as a flow unit.

Keywords: basalts, mineral chemistry, magmatic structures.

INTRODUÇÃO

Estudos de detalhe em derrames basálticos tabulares espessos da Formação Serra Geral revelam variações na mineralogia e nas relações intergranulares relacionadas à estruturação do derrame. O objetivo deste estudo é a caracterização química de cada fase mineral presente nos diferentes níveis estruturais de um derrame tabular, contribuindo assim para a compreensão da evolução da cristalização primária da rocha e dos processos pós-magmáticos e de alteração hidrotermal.

CONTEXTO GEOLÓGICO

O derrame de Frederico Westphalen ocorre na região do Alto Uruguai, na região centro-norte do Rio Grande do Sul. Possui, na região estudada, uma espessura em torno de 50 m, situando-se entre as cotas 485 e 535. Constitui um derrame espesso tabular e apresenta a seguinte estratificação interna (Fig.1):

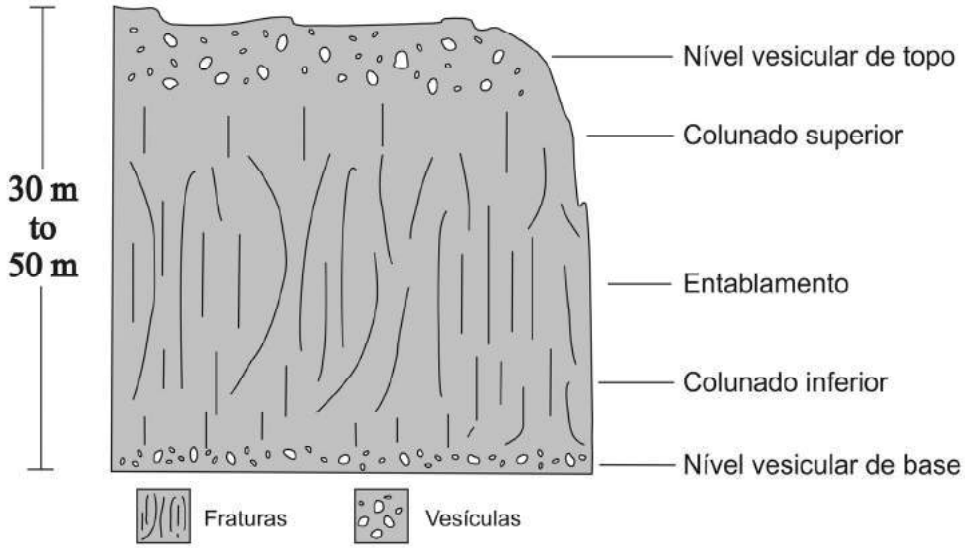


Figura 1. Perfil esquemático do derrame de Frederico Westphalen, mostrando suas estruturas internas.

Este derrame consiste predominantemente de uma rocha hipocristalina, afírica a subafírica de granulação fina, podendo conter esparsos microfenocristais de plagioclásio, piroxênio e de óxidos de Fe-Ti e Fe, imersos em uma matriz granular fina de mesma composição e em uma mesóstase intersticial.

AS FASES MINERAIS PRIMÁRIAS

PIROXÊNIOS

O clinopiroxênio representa a fase máfica mais abundante nestas rochas, ocorrendo como raros fenocristais e na forma de grãos menores na matriz em todos os níveis estruturais do derrame. São classificados como augitas e pigeonitas, segundo a proposição de Morimoto (1988). As augitas ocorrem em todos os níveis do derrame, enquanto as pigeonitas são restritas às porções internas do derrame (colunado inferior e entablamento). Os piroxênios nos níveis

vesiculares são exclusivamente augitas. Os fenocristais têm teores de Wo desde 40 até 29 e distinguem-se dois grupos com conteúdos diferentes de Fs, entre 15 e 18 e entre 33 e 36. Os grãos da matriz plotam no campo das augitas sub-cálcicas. Os teores de Wo são de 32 a 39 e Fs entre 27 e 40. No nível colunado inferior, e no topo do nível colunado superior, a augita é a única fase presente, como fenocristais e na matriz. No nível colunado superior, os fenocristais têm Wo entre 38 e 35 e os grãos da matriz têm Wo, entre 34 e 26. No nível colunado inferior, fenocristais e matriz apresentam uma variação mais restrita nos teores de Ca, com Wo variando de 31 a 36 e Fs entre 22 e 36. A pigeonita é restrita às porções internas do nível colunado superior, com Wo entre 9 e 10. Apresenta um aumento na quantidade de Fe nos grãos da matriz. No entablamento aparece augita e pigeonita como fenocristais e na matriz. Os fenocristais variam de augitas para augitas sub-cálcicas e de pigeonitas para Fe-pigeonitas. Os piroxênios da matriz são augitas sub-cálcicas e pigeonitas, com teores de Wo entre 7 e 19 e Fs entre 39 e 65.

Os teores de Al_2O_3 dos piroxênios variam de 0,3 a 3,5%. Os piroxênios dos níveis vesiculares são mais enriquecidos em Al_2O_3; no nível vesicular superior, os teores variam de 1,3 a 3,5% e, no nível vesicular da base, estão entre 1,8 e 2,8%. Na parte central do derrame, os piroxênios contêm entre 0,3 e 2,0% de Al_2O_3 (Fig.2b). O mesmo comportamento é observado em relação ao conteúdo de TiO_2. Nos níveis vesiculares os teores são de 0,8 a 1,6%, no nível vesicular de topo, e de 0,5 a 1,2% no nível vesicular da base. Na porção central, os valores situam-se entre 0,2 e 0,85% (Fig.2c).

PLAGIOCLÁSIO

O plagioclásio é o mineral mais abundante nestas rochas. Ocorrem em todos os níveis do derrame como: (1) fenocristais; (2) cristais tabulares da matriz; (3) cristais ripiformes da matriz.

Os fenocristais e os cristais tabulares da matriz são labradorita a andesina, com teores de An de 67 no centro dos grãos e An 38 nas bordas. Os cristais tabulares da matriz no entablamento têm An 20 - 25 (oligoclásio) na borda dos grãos. Os cristais ripiformes da matriz nos colunados e entablamento variam de An 62 a 47 e no nível vesicular do topo são mais sódicos, com An entre 49 e 42 (Fig.3a). O nível vesicular da base apresenta as composições mais cálcicas com An entre 65 e 56 para todas as populações (Fig.3b).

Os plagioclásios dos níveis vesiculares apresentam um aumento de K em direção às bordas dos grãos. Os teores de ortoclásio variam de Or1 no centro até Or3 nas bordas. Nos colunados e entablamento, os teores que vão de Or 1,5 no centro até Or 5 nas bordas. Entretanto, nos cristais da matriz há uma diminuição dos teores de Or na borda dos grãos. Nos níveis vesiculares, há um aumento de Fe com a diminuição do teor de An. Nas porções centrais do derrame, a diminuição de An é acompanhada pela diminuição de Fe.

ÓXIDOS

Ocorrem em todos os níveis estruturais do derrame e são classificados como Ti-magnetitas. A ilmenita é restrira às partes centrais do derrame. Nas partes mais centrais do derrame, entablamento e colunados, observa-se a transformação da Ti-magnetita em Ti-hematita. Nos níveis vesiculares, a substituição por hematita é total, praticamente não restando mais Ti-magnetita.

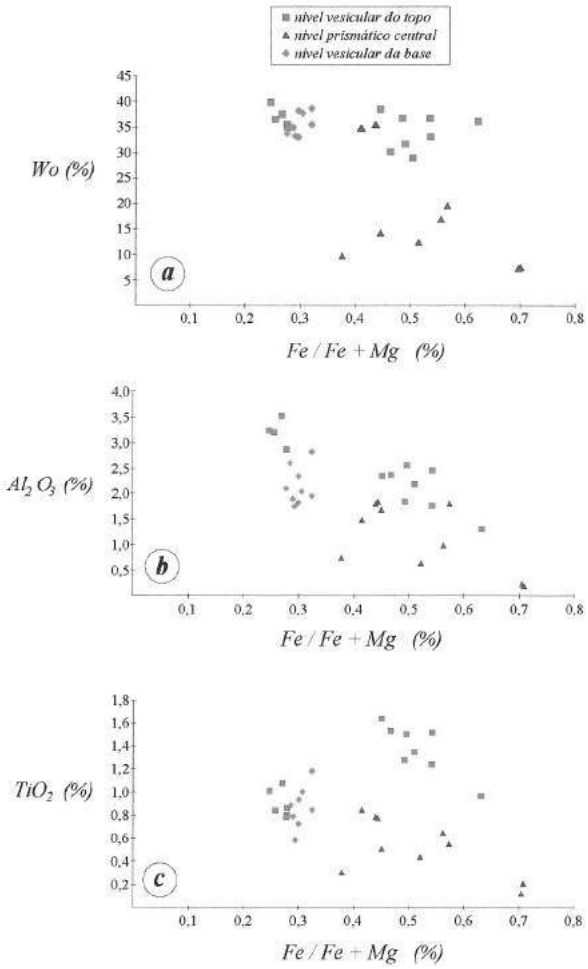


Figura 2. Conteúdo de Wo (a); Al_2O_3 (b); TiO_2 (c) em relação à razão Fe/(Fe+Mg) dos piroxênios do nível vesicular do topo; nível prismático central; nível vesicular da base. Os piroxênios dos níveis vesiculares representam as composições iniciais mais magnesianas e cálcicas (a), mais enriquecidas em Al_2O_3 (b) e em TiO_2 (c), que evoluem para composições mais ricas em Fe na parte central do derrame.

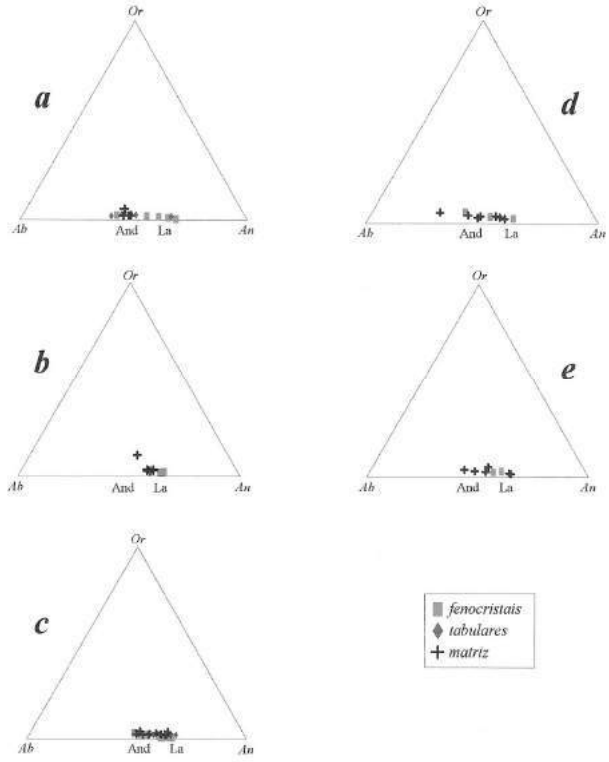


Figura 3. Diagramas composicionais dos plagioclásios no sistema Ab-An-Or. (a) nível vesicular do topo; (b) nível vesicular da base; (c) colunado superior; (d) entablamento; (e) colunado inferior.

CONCLUSÕES

Além de controlar as texturas da rocha, as características do resfriamento têm reflexos sobre a distribuição e composição química das fases minerais primárias. Nas porções superior e inferior do derrame, onde as velocidades de resfriamento são as maiores, os cristais de olivina são aprisionados e as composições mais magnesianas das augitas e mais cálcicas dos plagioclásios são preservadas. Os menores gradientes térmicos que se desenvolvem em direção ao centro do derrame propiciam a total desestabilização da olivina e formação de pigeonita. As composições dos piroxênios evoluem de cálcicos e magnesianos até atingirem termos mais ricos em Fe, provavelmente em condições de mais baixa temperatura. As diferenças nos teores de Ti e Al entre os piroxênios dos níveis vesiculares e da parte interna do derrame refletem estas variações no resfriamento, pelo aprisionamento destes componentes como impurezas na estrutura dos piroxênios cristalizados mais rapidamente, e também pela maior disponibilidade do Al para os piroxênios, pelo retardamento no início da cristalização do plagioclásio em condições de alta taxa de resfriamento.

Da mesma forma que acontece com os piroxênios, as variações no conteúdo de Fe dos plagioclásios refletem as diferentes taxas de resfriamento dos níveis vesiculares e do centro do derrame, traduzidas pelo aumento de Fe nas posições de resfriamento mais rápido.

A evolução mineralógica observada no perfil vertical deste derrame mostra uma clara dependência dos fenômenos que ocorrem nas porções internas e a formação mais rápida de uma crosta

rígida nas regiões de borda do corpo. Assim, a história da cristalização pode ser descrita pelo modelo térmico de resfriamento, por condução, do corpo como uma unidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brown, G.M. 1967. Mineralogy of basaltic rocks. In the *Poldervaart Treatise on Rocks of Basaltic Composition*. John Wiley & Sons, New York, 1:103 - 162.

Buddington,A.F. & Lindsley, D.H. 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*. **5**:310-357.

Coish, R.A. & Taylor, L.A. 1979. The effects of cooling rate on texture and pyroxene chemistry in DSDP Leg 34 basalt: a microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **42**:389-398.

Fodor, R.V. & Vetter S.K. 1985. Mineral chemistry and petrography of passive-margin basalts, southeastern Brazil. *Rev Bras. Geociênc.* **15**:36-47.

Gibb, F. G. F. 1974. Supercooling and the crystalllization of plagioclase from a basaltic magma. *Mineralogical Magazine*. **39**:641-653.

Le Bas, M. J. 1962. The role of aluminium in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. *Am. J. Sci*., 260: 267-288.

Lofgren, G.E ;1977. Dynamic crystallization experiments bearing on the origin of textures in impact-generated liquids. *Proc. 8th Lunar Sci. Conf.* p.2079-2095.

Walker, D.; Kirkpatrik, R.J.; Longhi, J. & Hays, J.F. 1976.Crystalization history of lunar picritic basalt sample 12002: phase equilibria and cooling rate studies. *Geol. Soc. Am. Bull.* **87**:645-656.

DISTRIBUIÇÃO DOS MINERAIS PÓS-MAGMÁTICOS EM UM DERRAME TABULAR DA FORMAÇÃO SERRA GERAL NA REGIÃO DO ALTO URUGUAI - RS.

Tiago de Vargas[1], Márcia E. Boscato Gomes[1], Thiago M. Kersting[1], André S. Mexias[1]

[1]Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

ABSTRACT

A tabular basaltic flow of Serra Geral Formation in the Alto Uruguai region (RS) shows mineralogical variations that can be related to differences in the cooling processes from the top to the base of the flow. Secondary minralogy, related to hidrothermal fluids circulation are formed in different petrographic sites as intergranlar spaces, filling vesicles and fractures. Three types of fractures are identified: early fractures filled by the magma residue, prismatic fractures filled by quartz and clay minerals and late fractures filled by zeolites and calcite.

Keywords: basalts, post-magmatic processes, clay minerals.

INTRODUÇÃO

Estudos de detalhe em derrames basálticos tabulares espessos da Formação Serra Geral revelam variações na mineralogia secundaria relacionadas à estruturação do derrame. O objetivo deste estudo é a caracterização das fase minerais pós-magmáticas presentes em um derrame tabular, procurando determinar a influência das heterogeneidades no processo de resfriamento da rocha sobre a maneira como os eventos pós-magmáticos vão se processar, e, por conseguinte, na natureza destes minerais.

CONTEXTO GEOLÓGICO

O derrame de Frederico Westphalen ocorre na região do Alto Uruguai, na região centro-norte do Rio Grande do Sul. Possui, na região estudada, uma espessura em torno de 50 m, situando-se entre as cotas 485 e 535.

DISTRIBUIÇÃO DAS FASES MINERAIS PÓS-MAGMÁTICAS

A cristalização das fases primárias, que constrói o arcabouço da rocha, produz um resíduo que vai se posicionar nos espaços deixados entre os grãos. Dependendo do grau de cristalização da rocha, a quantidade de resíduo deve variar, bem como a sua composição, que tende a concentrar H_2O e outros constituintes residuais nestes pequenos e isolados sítios intersticiais e também nas vesículas e fraturas da rocha. A cristalização deste líquido residual dá origem às fases minerais tardias, como K-feldspato, cristobalita, quartzo e, com o aumento da concentração de H_2O no resíduo, as fases hidratadas como argilominerais e zeolitas.

As fases pós-magmáticas ocorrem em sítios bem definidos na rocha:1 - como substituição de olivinas e, secundariamente, piroxênios e plagioclásios; 2 - precipitados nos espaços inter-granulares; 3 - preenchendo vesículas; 4 - precipitados nas fraturas.

MINERAIS DE ALTERAÇÃO

Os piroxênios apresentam processos de alteração relacionados à oxidação, com a formação de hematita e alteração para argilominerais, especialmente junto às fraturas dos grãos. Os plagioclásios que ocorrem nos níveis colundos e entablamento, em geral, não apresentam alteração. No nível vesicular, observa-se uma maior alteração do plagioclásio, com dissolução e formação de zeolitas.

MINERAIS PRECIPITADOS NOS ESPAÇOS INTERGRANULARES

A análise petrográfica mostrou que este material intersticial, que representa o fluido residual, tem uma cristalinidade variável conforme a posição em que ocorre no derrame. As diferenças de cristalinidade resultam das diferentes taxas de resfriamento da rocha entre as partes mais próximas das bordas e as do centro do derrame. Nos níveis vesiculares representam misturas de fases de baixa cristalinidade. Em direção ao centro do derrame, aparecem cristais automorfos de quartzo, K-feldspato e agregados fibro-radiados de argilominerais. Observa-se a ocorrência predominante de esmectita (S) pura, caracterizada pela expansão da reflexão 001, após tratamento com etileno glicol, de 15-15,2 Å até 17-17,3 Å (Fig.1 a, b). Aparecem também interestratificados de esmectita e clorita (S/C).

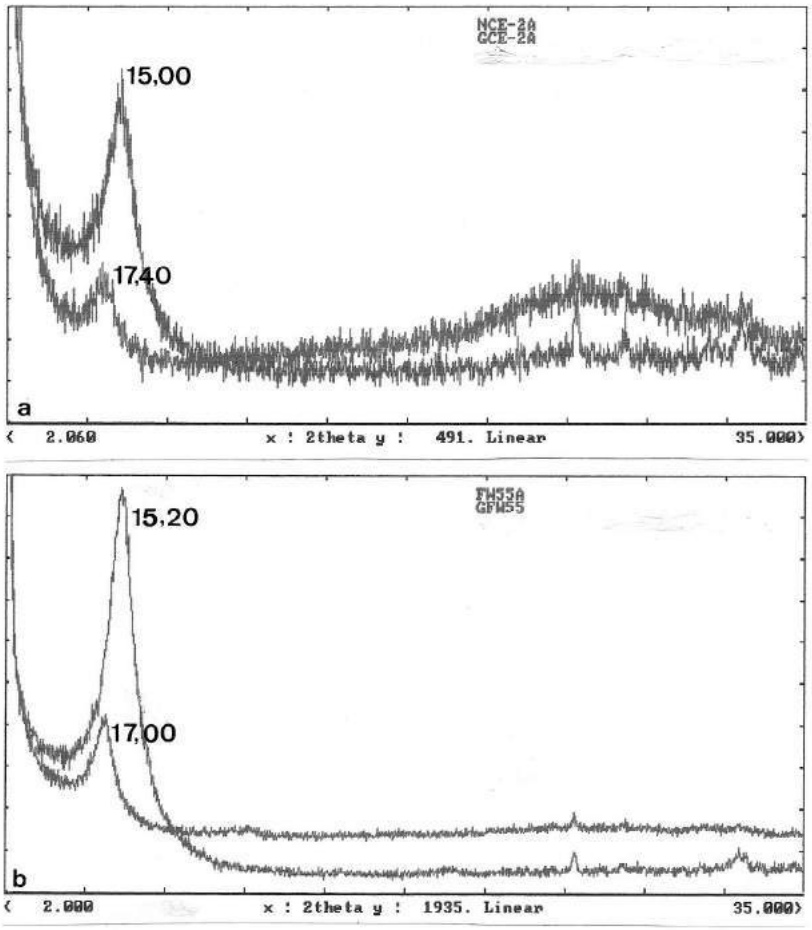


Figura 1. Difratograma de raios X mostrando padrões do tipo esmectita pura (a) e (b). Radiação CoKα. Difratograma com pico mais alto amostra orientada natural e com pico mais baixo quando saturada em etileno-glicol.

MINERAIS QUE PREENCHEM AS VESÍCULAS

No nível vesicular, a sequência mais comum de preenchimento das vesículas é com argilominerais no contato mais externo, esmectita e celadonita, seguidos por zeolitas criptocristalinas e zeolitas bem cristalizadas (heulandita) no interior.

MINERAIS QUE PREENCHEM AS FRATURAS

A rocha é recortada por fraturas que são separadas em três grupos com cronologia distinta: 1- microfraturas precoces; 2- fraturas que originam a prismação; 3- fraturas tardias.

Microfraturas precoces – preenchidas por material micro a cripto-cristalino, em que se percebem cristais de plagioclásio e piroxênio em uma “matriz” quartzo-feldspática. A abertura destes veios não provoca ruptura dos minerais vizinhos.

Fraturas que originam a prismação da rocha - O preenchimento destas fraturas é constituido principalmente por quartzo e argilominerais, ocorrendo também, de forma mais irregular calcita, cobre nativo e anidrita.

Fraturas tardias - O preenchimento destas fraturas é feito por quartzo + calcita, havendo também fraturas deste tipo que são preenchidas por zeolitas e que ocorrem somente no nível colunado superior.

A figura 2 mostra a representação em diagrama quimiográfico das composições dos argilominerais que ocorrem preenchendo os interstícios dos grãos no interior da rocha e em fraturas tardias.

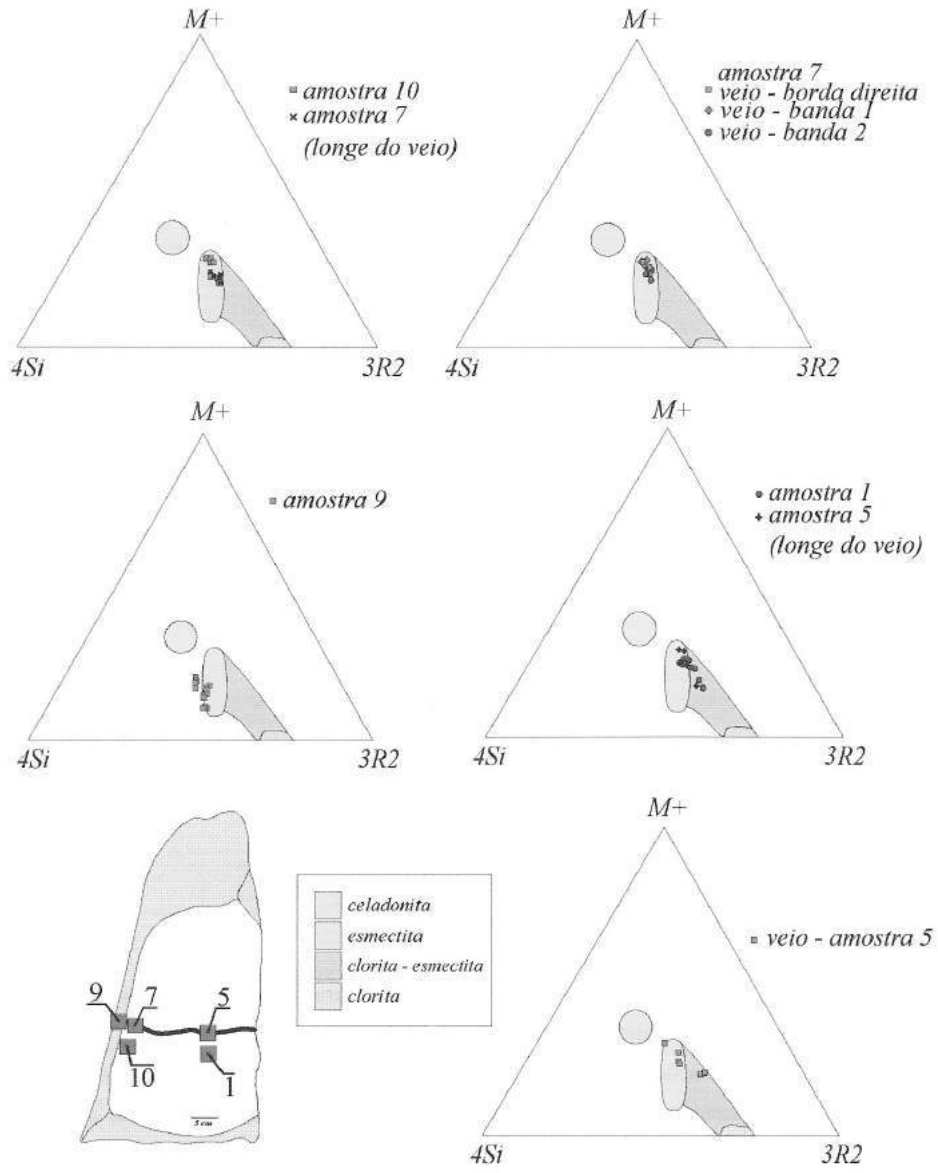


Figura 2. Representação quimiográfica $M^+ - 4Si - 3R^{2+}$ dos argilominerais que ocorrem em um veio e preenchendo espaços intergranulares. A localização das amostras é apresentada na figura esquemática: - arg. de interstícios – amostras 10 e 7 (a), 1 e 5 (d); - arg. do veio na borda do prisma – amostra 7 (b) e 9 (c), no interior do prisma – 5 (e).

CONCLUSÕES

A formação das fases minerais pós-magmáticas nos espaços intersticiais e nas fraturas precoces é resultado da cristalização do resíduo magmático e, por isso, parece ser controlada pelas características deste resíduo e do local onde se dá a cristalização. Os minerais que se formam a partir da cristalização da mesóstase são semelhantes ao longo de todo o derrame. São K-feldspato + quartzo (cristobalita) + argilominerais. Essa é a associação de mais alta temperatura, pois é semelhante a que preenche os veios precoces. A cristalização destas fases se desenvolve em condições de resfriamento lento, correspondentes ao interior do derrame, o que resulta no maior grau de cristalinidade destes minerais. Nos níveis vesiculares, as altas taxas de resfriamento levam à produção de material criptocristalino. A cristalização de K-feldspato e quartzo na mesóstase, promove a concentração maior do resíduo, que passa a ser mais rico em H_2O, o que pode ter como consequência a formação de fases hidratadas, como os argilominerais e as zeolitas. A circulação de fluidos hidrotermais nos níveis vesiculares onde há maior permeabilidade da rocha, leva à formação de zeolitas nas vesículas. A continuidade da circulação do fluido, em baixa temperatura e através das fraturas já estabelecidas, leva à precipitação de carbonatos, comum em todos os níveis do derrame.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aubele, J./ C.; Crumpler, L. S. and Elston, W. E. 1988. Vesicle zonation and vertical structure of basalt flows. *J. Vol. Geotherm. Res.* **35**:349-374.

Bottinga, Y. and Javoy, M. 1990. Mid-ocean ridge basalt dagessing: Bubble nucleation. *J. Geophys. Res.* **95**:5125-5131.

DeGraff, J. M.; Long, P. E. and Aydin, A. 1989. Use of jointgrownth directions and rock textures to infer thermal regimes during solidification of basaltic lava flows. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **38**:309-324.

Lipman, P. W.; Banks, N. G. and Rhodes J. M. 1985. Degassing induced effects on lava rheology. *Nature.* **317**:604-607.

McMillan, K.; Long, P. E. and Cross, R. W. 1989. Vesiculation in Columbia River basalts. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **239**:157-167.

Peck, D. L. 1978. Cooling and vesiculation of Alae lava lake, Hawaii: U.S. *Geological Survey Professional Paper*. **935-B**, 59 p.

DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS DE TERRAS RARAS NOS GRANITÓIDES BRASILIANOS NA REGIÃO SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO

A.M.Godoy 1, P.C.Hackspacher 1 e L.M.B.de Araújo-Ruiz 2, J.C.Manzano 2
1 Departamento de Petrologia e Metalogenia- IGCE/UNESP. *mgodoy@rc.unesp.br*
2 Pós- Graduação/Instituto de Geociências e Ciências Exatas- UNESP

ABSTRACT The brasilian granitogenesis of the Granitoid Complex of Sorocaba, San Francisco, São Roque, Ibiúna and Piedade present complex internal architecture characterized by intrusions in a restricted initial phase of intermediate equigranular nature, a main phase porphiroid monzo and sienogranites that fragments the previous phase, followed by lateral accretion of material eqüi to inequigranular, and in some cases for the accretion of late phases of circular bodies of porphiroids rapakivi granites, and a phase late to final aplitic to pegmatitic phase. These magmatism grew with the intrusions of successive magmatic pulses, partially controlled by many reactivations of the shearing zones and some of these evidence a zonation in the accretion of the central part for the borders of the complexes. The REE also suggest that the magmatic phases are similar, synchronous and repetitive in four of the complexes in the two domains, presenting for the São Francisco Complex the cristalization starting from accretion processes, but compositionally quite different from the others. The variations in compositions and ages (TDM) of these granites can reflect the derivation from different sources, as much as same source developed under different magmatic conditions, besides processes of contamination frequent in the crust.

Keywords: granites, geochemistry, São Paulo of State, magmatism, REE

INTRODUÇÃO

A área insere-se na região da Faixa Ribeira, dentro do arcabouço geológico de três grandes compartimentos geotectônicos, caracterizados por associações de rochas para- e ortoderivadas de grau metamórfico distintos, separadas e colocadas lado a lado tectonicamente pela ação de zonas de cisalhamento. Na região, predominam as zonas de cisalhamentos transcorrentes de direção dominantemente NE-SW de idade Neoproterozóica, com rejuvenescimentos tardios. O estudo de elementos de terras raras será direcionado ao conhecimento petrogenético e evolutivo dos complexos brasilianos da região sudeste do Estado de São Paulo, que ocorrem na área das Folhas Topográficas em 1:50.000, Sorocaba, São Roque, Itu e Cabreúva e envolvendo portanto os complexos Sorocaba e São Francisco, que constitui parte da Província Rapakivi Itu, além dos complexos São Roque, Ibiúna e Piedade

A evolução geológica da região inicia-se no Arqueano e Paleoproterozóico, quando da deposição das unidades dos complexos Itapira e Embu, posteriormente afetadas pela Orogênese Transamazônica. Durante o Proterozóico Médio/Superior iniciou-se a deposição de uma seqüência supracrustal em bacia tipo *rift* com a deposição da seqüência vulcano-sedimentar do Grupo São Roque, caracterizado na área pelas formações, basal Serra de Itaberaba e São Roque no topo. Durante o Brasiliano teríamos um processo colisional com magmatismo cálcio-alcalino a alcalino e ao final teria um processo de escape tectônico com formação de inúmeras zonas de cisalhamento (Hackspacher, 1994).

EVOLUÇÃO GEOLÓGICA DOS GRANITÓIDES

A evolução geológica dos complexos inicia-se a partir de uma deformação contínua (800-500 Ma) à fase Dn+3 com uma história que vai desde transtrativa, associada à ascensão magmática e a atual estruturação dos granitos brasilianos sin-colisionais a transcorrente/transpressiva com formação de dobras apertadas com foliação milonítica vertical intensa, gerada pela tectônica dúctil-rúptil, com direção geral NE-SW.

Portanto, durante o evento Brasiliano teríamos um processo colisional com magmatismo cálcio-alcalino a alcalino e ao final teríamos um processo de escape tectônico com formação de inúmeras zonas de cisalhamento transcorrente de idade Neoproterozóica, com rejuvenescimento tardios, definindo a compartimentação geotectônica atual na área em três grandes Domínios ou Blocos Geotectônicos, definidos por um sistema de blocos a partir da movimentação relativa horizontal e vertical ao longo das principais zonas de cisalhamento brasilianas regionais de direção NE-SW (Itu-Jundiuvira e Taxaquara-Pirapora), sub-blocos dentro de um mesmo Domínio, definido por zonas de cisalhamento secundárias também de mesma direção e sub-blocos por uma tectônica tardia de caráter mais rúptil de direção NW-SE.

A granitogênese brasiliana (idade de alojamento entre 600 e 540 Ma.), associa-se à tectônica rúptil sin a tardi Sn+3 com *emplacement* dos complexos em estruturas transtratívas do tipo *pull-apart*, sendo caracterizada na região deste Domínio pelas principais zonas de cisalhamento Taxaquara-Pirapora, Itu-Jundiuvira, Moreiras, Mairinque e Araçariguama. As três primeiras preferencialmente ENE-WSW e as demais conjugadas NNE-SSW, constituindo sistemas antigos, que facilitam a ascensão destes magmas e que são rejuvenescidas no final do brasiliano.

O posicionamento e a geometria final dos complexos granitóides deste Domínio são controlados pelos falhamentos transcorrentes mais antigos que foram reativados após o metamorfismo regional e se prolongaram até o fim do Ciclo Brasiliano, condicionando sua forma, bem como afetando tardiamente suas bordas. A ocorrência destes granitos brasilianos está associada a uma história transtrativa onde, as diferentes zonas de cisalhamento seriam responsáveis pela estruturação e colocação dos corpos graníticos.

O magmatismo Brasiliano é expressivo nos domínios estudados e se caracteriza por complexo granitóides com arquitetura interna complexa, que é determinada por intrusões definidas principalmente por quatro grandes fases

magmáticas, a fase inicial se caracteriza por mega- enclaves fragmentados de natureza ácida a intermediária, a fase principal responsável pela intrusão de grande massas de monzo/sienogranitos, a fase marginal ou de acresção, caracterizada pelas intrusões de sucessivos impulsos tardios tectonicamente controladas pelas direções de fraqueza e a fase final ou tardia, definida por freqüente intrusões de granitos eqüigranulares, aplitos e pegmatítos. Estas fases estão correlacionadas com diferentes períodos tectônicos regionais das zonas de cisalhamento, varias vezes reativadas, sob regime, ora dominante compressional ora tensional (Godoy, 1989, 2003).

O **Complexo Sorocaba** apresenta-se controlado no contato sul pela ramificação da Zona de Cisalhamento Jundiuvira de direção NE-SW e a norte encoberto pelos sedimentos da bacia do Paraná e é cortado por falhas normais com direção NW-SE. Compreende 19 tipos petrográficos agrupados em 11 fácies/associações de fácies, incluindo raros dioritos, granodioritos, freqüentes sienogranitos e predominando os monzogranitos. São rochas leucocráticas com predomínio da biotita, hornblenda e raro piroxênio e muscovita, apresentam freqüente texturas porfiróides com presença ou ausência de feições rapakivi, além de rochas eqüi- ineqüigranulares (Fig 1).

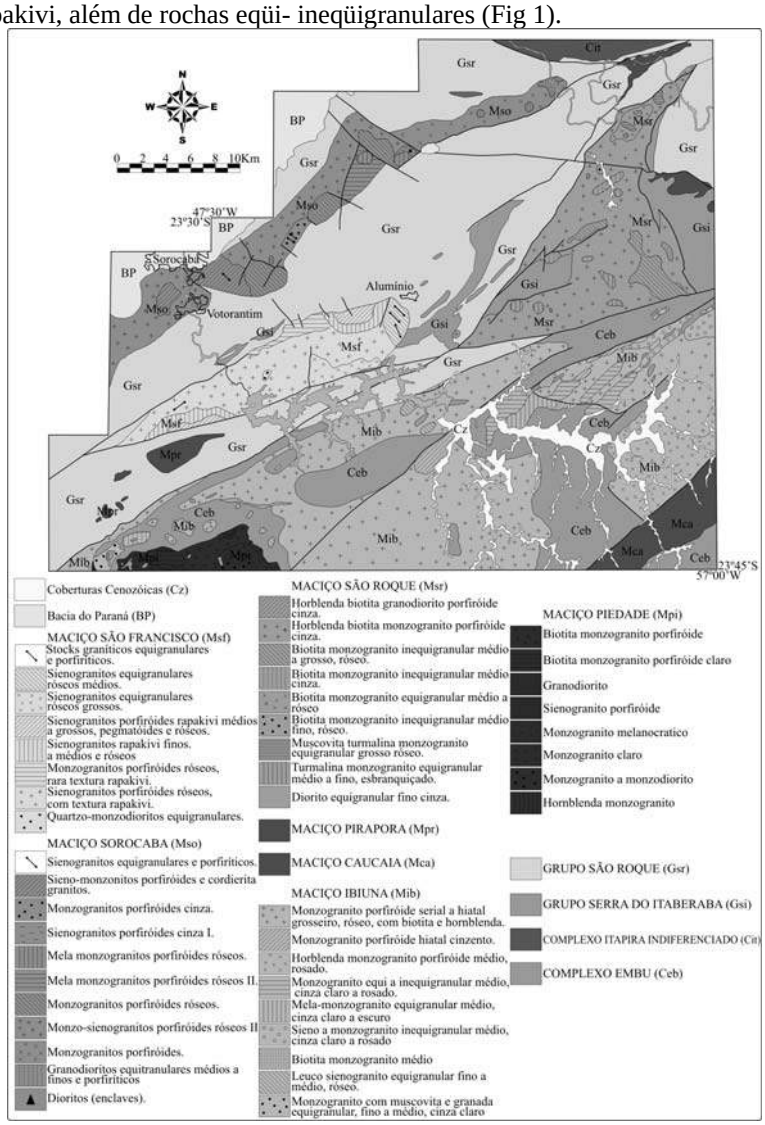


Figura 1. Mapa Geológico dos complexos granitóides.

A evolução do Complexo Sorocaba é definida por uma fase inicial que se caracteriza por mega- enclaves de dioritos e granodioritos, a fase principal é responsável pela intrusão de grande massas de monzo/sienogranitos que fragmentaram e incorporaram as rochas precedentes, constituindo o nível inferior de exposição, além de grandes massas de sieno/monzogranitos que constituem grande parte do nível superior do complexo, são níveis de rochas graníticas de profundidades distintas, expostos lateralmente devido as falhas normais de direção NW-SE, a fase marginal ou acresção caracterizada pelas intrusões de sucessivos impulsos tardios tectonicamente controladas pelas direções de fraqueza de direção NE-SW, paralela ao alongamento do complexo e pela direção NW-SE, que é paralela a compartimentação dos segmentos e tardiamente a fase final definida por freqüente intrusões de granitos eqüigranulares, aplitos e pegmatitos finais afetando todos os níveis expostos do complexo (Godoy (1989, 2003). Estas fases se apresentam também distintas em relação ao padrão de REE e com as idades modelo T_{DM} que também evidenciando estas variações, com valores decrescentes da parte central para as bordas do maciço, sugerindo processo de acresção de fases magmáticas na formação do complexo: a fase principal 2.11 Ga T_{DM} e a fase final 1.86 Ga T_{DM} (Dantas et al., 1999). A distribuição do

padrão geral de REE em relação ao padrão adotado Boynton (1984)–crosta inferior apresenta-se enriquecido, com $[La/Yb=18,45]_N$ e anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0,52]. A assimetria é definida pela forte inclinação do braço Ce-Sm=3,12 em relação à Gd-Yb=2,71 (Fig.2B).

O **Complexo São Francisco** apresenta-se controlado e delimitado pelas zonas de cisalhamento Pirapora-Taxaquara a sul e a norte Moreiras, inserido na estrutura antiformal de Alumínio e compreende 8 fácies granitóides compostas principalmente por sienogranitos ao lado de quantidades menores de monzogranitos e raros quartzo-monzodioritos que ocorrem na forma de mega-enclaves. Estas fácies são freqüentemente porfiróides com raros a abundantes fenocristais manteados, constituindo texturas rapakivi e localmente anti-rapakivi. São rochas hololeucocráticas a leucocráticas, freqüente biotita e raras hornblenda em algumas fácies Godoy (1989, 2003) (Fig.1).

A evolução do Complexo São Francisco é caracterizada por uma fase inicial em que são preservados enclaves e mega-enclaves de quartzo-monzodioritos; a fase principal constitui a arcabouço principal do complexo e é caracterizada pelas intrusões de sienogranitos com feições rapakivi ou não; a fase marginal ou de acresção é constituída por monzogranitos porfiróides laterais à anterior e por sienogranitos com freqüentes feições texturais rapakivi, constituindo estruturas circulares intrusivas nas rochas mais antigas. Estas estruturas encontram-se parcialmente preservadas, sendo truncadas por falhas transcorrentes que bordejam o complexo. A fase final é constituída pelas fácies eqüigranulares marginais e tardiamente por raras intrusões de aplitos que cortam todas as outras fácies.

Estas fases se apresentam também distintas em relação ao padrão de REE e com as idades modelo T_{DM} que também evidenciam estas variações, apresentando os valores decrescentes da parte central para as bordas do maciço, sugerindo processos de acresção. Compreende dominantemente, sienogranitos porfiróides com idades T_{DM} de 1.93 Ga, enquanto os sienogranitos eqüigranulares e sienogranitos grosseiros mostram valores de T_{DM} de 2.20 Ga e 1.94 Ga, os quartzo-dioritos apresentam valores de T_{DM} de 1.89 Ga e as fácies sienograníticas porfiróides rapakivi que constituem os plutons circulares que cortam o batólito, mostram idade T_{DM} variando de 1.85 a 1.96 Ga (Dantas et al., 1999). O padrão geral dos REE em relação ao padrão adotado (Boynton, 1984)–crosta inferior apresenta-se enriquecido, com $[La/Yb=11,86]_N$, fortes anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0,24] e forte padrão assimétrico com alta inclinação do braço Ce-Sm=3,86 em relação à Gd-Yb=1,36 (Fig. 2C).

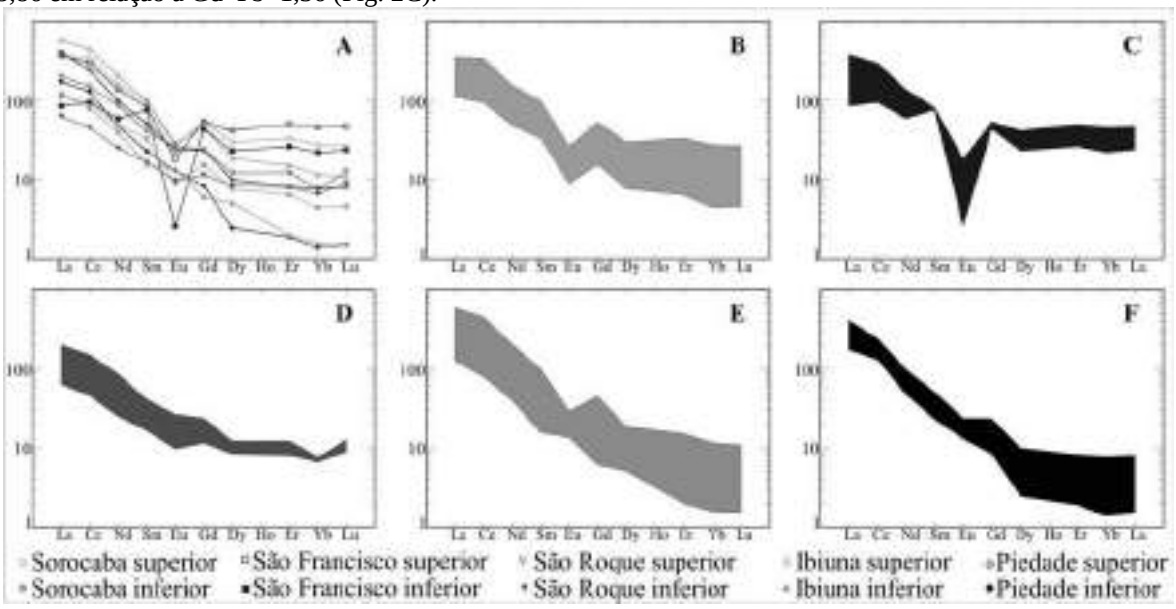


Figura 2. Distribuição dos valores máximos e mínimos dos Elementos de Terras Raras normalizados pelo condrito de Boynton (1984). (A) REE Total, (B) Sorocaba, (C) São Francisco, (D) São Roque, (E) Ibiuna, (F) Piedade.

O **Complexo São Roque** apresenta forma triangular definida por uma tectônica regional que controla e delimita o maciço através das zonas de cisalhamento, a oeste, Mairinque, a leste, Araçariguama e a sul, Taxaquara. Estas zonas possibilitam uma progressiva geração de espaços, definindo estruturas *pull-apart*, com direção geral NE-SW e tardiamente associa-se uma tectônica rúptil NW-SE; Hackspacher, (1994), Andrade (1993), Godoy (2003). (Fig.1).

A evolução do Complexo São Roque é caracterizada por 10 fácies granitóides leucocráticas, que definem uma fase inicial composta por granodioritos porfiróides e dioritos eqüigranulares, constituída por pequenos corpos mais antigos e circunscritos. A fase principal define o arcabouço do maciço e é constituída por monzogranitos porfiróides. A fase intermediária em menor expressão é constituída por monzogranitos ineqüigranulares róseo e cinza. A fase final tardia é caracterizada por monzogranitos eqüigranulares com turmalinas e muscovita e localizadamente por corpos de aplitos e pegmatítos. Estas fases se apresentam também distintas em relação ao padrão de REE e com as idades modelo T_{DM} que também evidenciam estas variações, apresentando os valores decrescentes da parte central para as bordas do maciço. As idades modelo T_{DM} das duas fácies, a principal os monzogranitos porfiróides com T_{DM} de 2.18 Ga e as fácies eqüigranulares tardias com valores de T_{DM} de 1.95 Ga. (Dantas et al., 1999). O padrão de distribuição geral dos REE apresenta valores de $[La/Yb=17,8]_N$, [Eu/Eu*=0,76], Ce-Sm=3,22 e Gd-Yb=2,41 (Fig. 2D)

O Complexo Ibiúna ocorre na área a sul da Zona de Cisalhamento Taxaquara. É caracterizado por 9 fácies granitóides leucocráticas, compostas predominantemente por monzogranitos e subordinadamente por sienogranitos, com feições porfiróides, secundados por rochas ineqüigranulares, incluindo raras e localizadas ocorrências de enclaves de rochas quartzo-dioríticas (Fig. 1). A biotita ocorre como máfico principal, a hornblenda como máfico secundário, rara presença de piroxênio e localizada a de muscovita e/ou granada (Godoy, 1989,2003). As idades modelo T_{DM} evidenciam estas variações apresentando para a fácies principal constituída por monzogranitos porfiróides variados valores de T_{DM} de 2.14 a 1.93 Ga, os quartzo-diorito apresentam valores de T_{DM} de 1.82 Ga e os granodioritos apresentam T_{DM} de 1.79 Ga (Dantas et al., 1999). O padrão de distribuição geral dos REE apresenta valores de $[La/Yb=57,17]_N$, [Eu/Eu*=0,86], Ce-Sm=4,58 e Gd-Yb=3,91 (Fig. 2E).

O **Complexo Piedade** estudado ocorre no extremo sul da Folha Sorocaba em uma pequena fração da sua extensão total. É constituído na área por quatro fácies principais, a primeira de ocorrência localizada constituída pelos enclaves de dioritos, a principal constituída pelos biotita-monzogranitos porfiroides róseo-acinzentados, mais freqüente; a terceira por sienogranitos porfiróides claros hololeucocráticos e a última por leuco-sienogranitos porfiróides brancos Godoy (2003) e Leite (1997) (Fig. 1) A evolução magmática do Complexo Piedade na área é composta por enclaves de dioritos que apresentam valores de T_{DM} de 2.02 Ga, por biotita monzogranitos porfiróides, com valores de T_{DM} variando de 1.97 e 1.96 Ga e as fácies tardias de leucogranitos eqüigranulares apresentam valores de T_{DM} de 1.91 Ga. O comportamento geral das REE das faciologias do Complexo Piedade em relação ao padrão adotado Boynton (1984)– crosta inferior (Figura D), apresenta-se enriquecido e com um padrão perfeitamente simétrico entre os litotipos analisados, mas fortemente assimétrico apresentando valores elevados de REE, com $[La/Yb=12.66]_N$, definida pela alta inclinação do braço Ce-Sm=5.32 em relação ao empobrecimento ao braço Gd-Yb=5.7 e por uma fraca anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0.72] (Fig. 2F).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A área é caracterizada por associações de rochas para- e ortoderivadas de graus metamórficos distintos, separadas e colocadas lado a lado tectonicamente, através de zonas de cisalhamento transcorrentes de direção predominante NE-SW. Portanto o arcabouço geológico da área compreende grandes compartimentos geotectônicos delimitados por zonas de cisalhamentos de idade Neoproterozóica, com rejuvenescimento tardio, definindo três domínios geotectônicos: o Domínio Jundiaí (Maciços Itu) e Embu (maciços Ibiúna e Piedade) e o Domínio São Roque (Maciços São Roque, Sorocaba e São Francisco).

O magmatismo Brasiliano (idade de alojamento entre 600 e 540 Ma.) é expressivo nos 3 domínios e se caracteriza por maciços granitóides com arquitetura complexa. Estes resultados também indicam que fases magmáticas cálcio-alcalina a alcalína semelhantes são sincrônicas em plutons dos 3 domínios estudados. Desta maneira, as variações composicionais e temporais (T_{DM}) nestes granitos podem refletir tanto a derivação por fontes distintas, tanto quanto mesma fonte evoluída sob distintas condições magmatogênicas ou ainda processos de contaminação crustal.

Em vistas as figuras de elementos de terras, visualiza-se um padrão de correlação e distribuição comparativa dos elementos de terras raras analisadas para os cinco complexos, portanto estes resultados também sugerem que as fases magmáticas, quanto aos aspectos geoquímico são semelhantes, sincrônicas e repetitivas em 4 dos complexos nos dois domínios estudados, apresentando para o Granitóide São Francisco a formação a partir dos processos de acresção e formação do complexo, mas composicionalmente apresenta-se bastante distinto dos demais. Portanto, as variações composicionais e temporais (T_{DM}) nestes granitóides podem refletir tanto a derivação por fontes distintas, tanto quanto mesma fonte evoluída sob distintas condições magmáticas, além de processos de contaminação crustal freqüentes.

Agradecimentos: Ao apoio da FAPESP, proc. nº: 98/09869-8 e CNPq - nº: 301795/85-1.

Referências Bibliográficas

Andrade F. R. D. 1993. *Complexo Granitóide São Roque: petrografia, litoquímica e tipologia de zircão, SP*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 156 p.

Boynton W. V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. *In*: Henderson, P. (ed.) *Rare-earth Elements Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 63-114

Dantas E. L., Hackspacher P. C., Godoy A. M., Sato K., Pimentel M. M.; Oliveira M. A. F., Fetter A. 1999. Characterization of the generating sources of continental crust of the Ribeira Belt through isotopes of Nd in the state of São Paulo, SE of Brazil. *In*: Simpósio Sudamericano de Geologia Isotópica e South American Symposium on Isotope Geology, 2, Cordoba, Instituto de Geologia y Recursos Merales, *Atas*, v.1. p.192-195

Godoy A. M. 1989. *Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP*. São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP Paulo, 221 p.

Godoy A. M. 2003. Estudos Geológicos das Rochas Granitóides e Metamórficas e suas aplicações como rochas ornamentais e de revestimento. Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 270p.

Hackspacher P. C. 1994. *Tectônica transtensiva/transpressiva e alojamento de rochas plutônicas, a exemplo da Folha Cabreúva, SP 1:50.000*. Rio Claro. Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 210p.

Leite R. J. 1997 *Geologia, Petrografia e Geoquímica dos Granitóides da Região de Piedade, SP*. São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 138p.

Avaliação ambiental das águas da do Rio Piranga, cabeceira do Rio Doce

R. M. Goulart [(1)]; C. M. Fukuzawa[(1)] ; F. O. Dayrell [(2)]; M. R. Pires[(2)]; H. M. P. Roeser[(3)]

1-Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental reginagoulart@hotmail.com
2-Departamento de Química (DEQUIM) Universidade Federal de Ouro Preto.
3- Departamento de Engenharia Ambiental (DEAMB) / Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto
hubert-deamb@em.ufp.br

Abstract

Geochemical studies on waters were carried out from the upper part of Piranga River. We took samples from the headwaters of the river from the location of Pau Grande to the place, where the Xopotó River leads into the Piranga river. The lithology of the area is mostly characterized by the meta-sedimentary and meta-volcanic rocks of the Nova Lima Group, which contain high concentrations of heavy metals like Fe, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, As and Cd; and acid rocks like granites and tonalites of the Alto Maranhão suite. For the research, 27 water samples were collected along the Piranga River and its tributaries. Physic-chemical parameters of the water were temperature: 23,2ºC - 26ºC, pH: 6,8 – 8,2 , turbidity: 4- 14 FTU, alkalinity: 10 - 36 mg/L, contents of sulphate: 1,2 – 5,1 and chloride: 2,0 – 3,5 as well as main and trace elements, were determined. Comparing the results to resolution of CONAMA 357 (2005), the water of Piranga River can be classified as belonging to the classes 1, 2 and 3.

Key words: Piranga River, water quality, CONAMA's Resolution 357/2005.

Introdução

A água sempre foi sinônima de vida. Os primeiros seres vivos são aquáticos, várias práticas culturais e religiosas remetem-na grande valor simbólico. No entanto, este recurso vital não está acessível a todos e milhões de pessoas morrem por ano por doenças associadas à falta de água limpa. A água é um recurso, antes, dito como inesgotável. Porém, no século passado, a população mundial triplicou enquanto que a demanda pela água aumentou seis vezes, o que acarreta maior preocupação com relação a esse recurso.

Juntamente com o crescimento da demanda, houve também maior degradação ambiental, incluindo-se a redução das matas ciliares e a ocupação e uso desordenados do solo, intervenções antrópicas no meio físico (obras civis, mineração, atividades agrícolas, entre outras atividades). Tais ações frequentemente produzem alterações significativas, traduzidas nas formas de degradação e poluição ambiental.

Enquadra-se neste contexto problemático a bacia do rio Doce, que tem nos rios Piranga e Carmo os seus principais formadores.

Os principais problemas da bacia do Rio Piranga são a poluição; a redução da recarga do lençol freático; os problemas de drenagem das estradas rurais; o extrativismo ambiental, feito através do desmatamento, da produção de carvão, da extração de pedra e areia; o uso inadequado dos recursos naturais; a fiscalização ineficiente; a falta de mobilização da população e o desestímulo dos produtores rurais em relação ao cuidado com o meio ambiente. (IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas - 2007).

À área de estudo localiza-se ao Sul do Quadrilátero Ferrífero, uma das maiores ocorrências de Fe no mundo. A geologia da região do Rio Piranga é constituída por duas unidades de Granitóides (Suíte Ressaquinha, Granito Alto Maranhão) e por rochas do Grupo Nova Lima (de composição principalmente máfica / ultramáfica) pertencentes à Província São Francisco. O Rio Piranga localiza-se na extremidade ocidental da área, funcionando como o interflúvio das bacias dos Rios Doce, São Francisco e Jequitinhonha.

Na litologia da área, dominam rochas ácidas - intermediárias, as quais são conhecidas por não terem maiores concentrações em Na, K, Ca, Al e as rochas metasedimentares / metavulcânicas com teores elevados em elementos calcófilos, como Fe, Cu, Zn, As, Cd, Pb, além de Cr, Ni, Co, Mn e outros metais pesados, os quais causam freqüentemente problemas ambientais .

Especialmente a litologia do grupo Nova Lima, do Rio das Velhas Greenstone belt, é conhecida por ter concentrações significantes desses metais pesados, muitos deles encontrados nas paragêneses clássicas dos sulfetos (pirita – arsenopirita – calcopirita – covelita) em ocorrências primárias e minas de Au na região.

O presente trabalho teve como alvo a parte superior do rio Piranga, da sua nascente até seu encontro com o Rio Xopotó, buscou-se a comparação dos resultados com os parâmetros propostos na Resolução CONAMA 357/2005.

Material e métodos

Amostragem e medições em campo

Amostras de água superficial foram coletadas em 27 pontos dispersos ao longo do Rio Piranga, incluindo seus tributários. Essas amostragens foram de setembro de 2006 e março de 2007. Em quatro campanhas.

As coletas de água realizaram-se tomando todo cuidado necessário para não contaminar previamente as amostras, seguindo a metodologia proposta por Agudo *et al* (1987) e Derisio (1992).

Em cada ponto de amostragem foram coletadas duas amostras, uma em frascos de 1 (um) litro, utilizada para determinar a alcalinidade, turbidez, teor de sulfato e de cloreto, e a segunda em frascos de 50 mL, na qual a amostra passou por filtragem por bomba a vácuo em membranas de 0,45 µm, após adicionado acido nítrico concentrado (HNO_3 65% pp) para evitar troca iônica e precipitação dos hidróxidos, que foi usada para determinar metais traço.

As determinações de temperatura e do valor de pH foram realizadas *in situ*. As demais análises foram feitas no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Análises em laboratório

No LGqA do DEGEO, foram determinados, a turbidez, a alcalinidade, o teor de sulfato, o de cloretos e os metais traço. Essas análises foram realizadas seguindo o Procedimento Operacional Padrão (POP) do LGqA, baseado nas metodologias propostas por Greenberg *et al* (1992), no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18 edition. A determinação de metais traços nas amostras de água foram feitas por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Resultados

As temperaturas do Rio Piranga variaram entre 19,4ºC a 25ºC e nos tributários a variação foi de 19,4°C a 26°C, mostrando assim não grande diferenças entre o rio e seus afluentes.

Os valores de alcalinidade no rio Piranga variaram de 10,00 a 35,74 mg/L, no Rio e de 17,69 a 30,00 mg/L nos tributários.

A tabela a seguir apresenta os parâmetros analisados das águas do Rio Piranga e os parâmetros da Resolução CONAMA 357/2005, para o enquadramento das águas.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos das águas do Rio Piranga e variação de metais pesados nelas referentes às Classes 1, 2 e 3 (CONAMA 357/2005).

Parâmetro	Unidade	Classe (CONAMA 357/2005)			Rio Piranga	
		1	2	3	Mínimo	Máximo
pH		6 a 9	6 a 9	6 a 9	6,75	8,14
Turbidez	FTU	40	100	100	4,3	14
Cloreto	mg/L	250	250	250	1,946	3,463
Sulfato	mg/L	250	250	250	1,1692	5,082
Alumínio	µg/L	100	100	200	7,5 (<LQ)	83,5
Arsênio	µg/L	10	10	33	85 (<LQ)	85 (<LQ)
Bário	µg/L	700	700	1000	16,52	24,37
Cádmio	µg/L	1	1	10	8,0 (<LQ)	8,0 (<LQ)
Cobalto	µg/L	50	50	200	25,14	82,4
Cobre	µg/L	9	9	13	5,74	10,05
Cromo	µg/L	50	50	50	10,0 (<LQ)	10,0 (<LQ)
Ferro	µg/L	300	300	5000	536	1039
Lítio	µg/L	2500	2500	2500	0,75 (<LQ)	0,75 (<LQ)
Manganês	µg/L	100	100	500	17,96	322
Níquel	µg/L	25	25	25	20,0 (<LQ)	20,0 (<LQ)

Vanádio	µg/L	100	100	100	10,0 (<LQ)	10,0 (<LQ)
Zinco	µg/L	180	180	5000	4,933	34,04

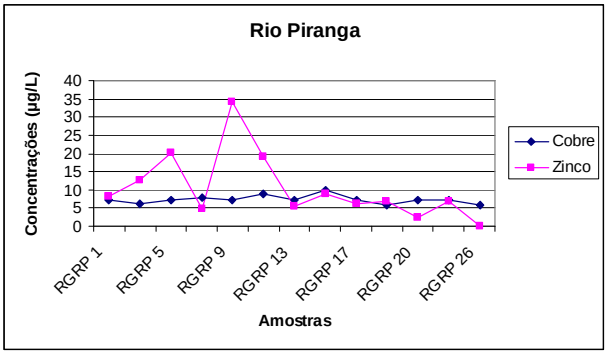
<LQ = Menor que o limite de quantificação
FTU = Unidade de Turbidez em Formazina

De acordo com os resultados obtidos da determinação do pH no rio Piranga e em seus tributários pode-se enquadrar estes corpos d'água nas Classe 1, 2 e 3 (pH entre 6 e 9). O rio Piranga apresentou variação de 6,75 a 8,14 e seus tributários variação entre 7,02 e 8,35.

A turbidez nas águas do rio Piranga variou entre 4,3 e 14 FTU e nos tributários, houve variação entre 2,8 e 16 FTU. Essa variação deve-se ao fato de que a menor turbidez foi indicada em setembro, no início das coletas (em setembro, no final da época seca) e o maior índice ano final das coletas (já em março, durante o período de chuvas). De acordo com esses dados pode-se enquadrar o rio Piranga e seus tributários na Classe 1, segundo a Resolução CONAMA 357/05.

Os gráficos abaixo mostram comportamento e correlação de elementos no Rio Piranga e em seus tributários:

Os gráficos das Figuras 1 e 2 evidenciam o pico no teor de zinco nos pontos RGRP 9 (Rio Piranga) e RGRP 10 (tributário). Possivelmente oriundo de uma mesma fonte, uma vez que estes pontos estão localizados em coordenadas próximas, onde se observou a presença de rochas anfibolíticas. Podem ter esses valores também ligações com as unidades metasedimentares / metavulcânicas da região.



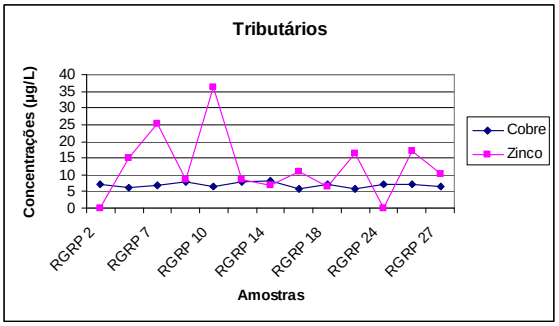


Figura 1 – variação das concentrações Cu/ Zn

Fig. 2 – variações das concentrações Cu/ Zn

Discussão

De acordo com a tabela 1, a comparação dos resultados com os limites máximos estipulados pela Resolução CONAMA 357 no enquadramento das águas nas Classes 1, 2 e 3, possibilitou enquadrar o Rio Piranga como sendo de Classes 1 ou 3: pH, níveis de turbidez, teores de cloreto e sulfato, Alumínio, Arsênio, Bário, Cádmio, Cromo, Lítio, Níquel, Vanádio e Zinco enquadram o trecho como Classe 1; os níveis de Cobalto, Cobre, Ferro e Manganês enquadram o Rio Piranga na Classe 3.

Uma discussão mais profunda merecem os teores de ferro, que em outras áreas do Quadrilátero Ferrífero sempre são influenciados pela presença das formações ferríferas bandeadas (BIF,s) (i.e. Parra, 2006). Mesmo não tendo tais BIF´s na região as concentrações de Fe são bem elevadas. Talvez elas possam ser relacionadas com as seqüências das rochas metasedimentares / metavulcânicas. Para estabelecer isso, serão necessárias mais análises químicas, especialmente relacionadas com as unidades litológicas da região.

As figuras 1 e 2 mostram a variação da concentração de Cobre e Zinco, com pontos que apresentam elevada concentração do último elemento, em pontos de coordenadas próximas, o que indica que a sua origem poderia ser a mesma. Isso leva a conectar esses elementos com a litologia da área , já que Cu e Zn geralmente apresentam correlação positiva, especialmente em caso de paragênese calcófila. Porém, não se observa uma relação positiva entre os valores de Zn e Cu nessas amostras. Roeser et al. (1984) detectaram relações entre teores Zn com as respectivas unidades litológica (metasedimentáres / metavulcânicas / máficas) em sedimentos dos rios da cabeceira do Rio Doce, mas sempre correlacionadas positivamente com Cu. Assim sendo, este assunto merece ainda estudos mais detalhadas

Conclusões

Comparando os valores estipulados pela Resolução CONAMA 357/2005, as amostras de água do Rio Piranga apresentaram teores dentro dos limites das Classes 1, 2 e 3, os seguintes parâmetros: pH, turbidez, teores de cloreto e sulfato, Alumínio, Arsênio, Bário, Cádmio, Cromo, Lítio, Níquel, Vanádio e Zinco, apresentaram índices que enquadrando o trecho como Classe 1; os índices de Cobalto, Cobre, Ferro e Manganês enquadram o Rio Piranga na Classe 3.

Conclui-se que por estar inserido em uma região predominantemente urbana sobre a rural, a presença dos elementos Cu e Zn pode estar está ligada aos mais variados fatores naturais ou antropogênicos, como urbanização desorganizada e industrialização, e a presenças dos elementos Al, Ca, Fe, Mn e Mg, têm com principal fonte a natureza e os efeitos do intemperismo nas rochas e solos da região, facilitando o carreamento de partículas, através das águas de escoamento, pois estes elementos estão na formação litológica da área.

Estudos mais detalhados, tomada de medidas mitigadoras, como tratamento de esgoto das cidades da bacia, são sugestões que podem ser empregadas na região afim de melhor a qualidade de vida de seus habitantes e manutenção da qualidade ambiental da Bacia Rio Piranga.

Agradecimentos : CAPES - DAAD (projeto PROBRAL 162/03), CNPq.

Referências

Agudo E. G. 1987. Guia de coleta e preservação de amostra de água. 1 ed. CETESB, São Paulo, 150 p.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 2005. Resolução do CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005. http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf

CPRM (Serviço Geológico do Brasil) - (2003): Mapa geológico do Estado de Minas gerais, Escala : 1: 1.000.000 CD- Room.

Faria J. L. 2004: Conflitos e participação da sociedade civil na instalação do Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Dissertação de Mestrado, Extensão Rural, Universidade Federal de Viçosa. 145 p.

Greenberg A. E., Clesceri L. S., Eaton A. D. 1992. Standard methods for the examination or water and wastewater. 18 ed. Ed. American Public Health Association.

IGAM (Instituo Mineiro de Gestão das Águas) 2007. http://www.igam.mg.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=155&Itemid=140

IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas). 2005. Relatório de monitoramento das águas superficiais na Bacia do Rio Doce em 2004 233p. http://www.igam.mg.gov.br/index.php?option=com_content&task=view&id=142&Itemid=201

Parra R.R. 2006 : Análise Geoquímica de Água e de Sedimentos Afetados por Minerações na Bacia Hidrográfica do Rio Conceição, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais - Brasil.Tese Mestrado. DEGEO, Universidade Federal de Ouro Preto.113 páginas.

Roeser H.M.P., Polli, O.de G., Krisotakis K. 1984 : Prospecção Geoquímica No Embasamento A SE do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Folha Barra Longa. XXXIII CBG, Anais, X, 4552 – 4560, Rio de Janeiro.

Geoquímica do mercúrio e outros elementos em um perfil de solo desenvolvido sobre o diabásio

Janaina Correa Fiorentino[a], Jacinta Enzweiler[b], Kevin Telmer[c]

[a,b] *Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP, C.P. 6152, Campinas – São Paulo,Brasil*

[c]*School of Earth hand Ocean Sciences, University of Victoria, Victoria, BC, Canada, V8P5C2.*

Abstract

This work assesses the geochemistry of major, minor and trace elements, in special mercury, of an oxisoil profile developed on diabase in Paulinia (São Paulo, Brazil). The samples were collected from fresh rock up the top of the 6 m profile, during the dry season. In the soil samples, kaolinite, goethite, hematite and residual minerals, were identified by XRD. Mercury was determined in whole sample and in < 63 µm fraction by TDZ-AAS, major and minor elements and Zr were determined in whole sample and in < 63 µm, by XRF. Hg concentrations were between 1-37 and 5-52 µg kg^{-1} in whole sample and in fraction < 63 µm, respectively. The lowest value was measured in the diabase sample, while in soil samples, concentrations increased along the profile, in direction to the top of B horizon. In A horizon, Hg concentrations were lower, possibly due to atmospheric emission, but other characteristics of this horizon suggest that it is aloctone. The enhanced mercury concentrations measured in the fine fraction confirm the affinity of this metal for clay minerals. The order of elemental immobility in the profile is Ti>Al>Nb>Y>V>Zr>Th. The enrichment of Hg, relative to TiO_2, was unique and larger than any other of the elements considered, and was followed by Th, Pb and Zr. Concerning the specific environmental conditions of the soil profile, the affinity of Hg by the solid phase is remarkable, avoiding its release to other terrestrial compartments. Pb and Hg data showed similar behavior and the data of the two elements presented strong correlation. The data suggest that Hg present in this weathering profile is mainly geogenic and that the accumulation is controlled by several factors. Among them, the low concentration favors the adsorption by clay minerals. **Keywords**: mercury; weathering; soil; diabase.

Introdução

No Estado de São Paulo, a Região Metropolitana de Campinas (RMC) é a segunda região do Estado no que se refere ao desenvolvimento econômico e demográfico, com destaque para o setor industrial (Resolução SMA 13, 1999). Esta região é responsável por 9% do Produto Interno Bruto (PIB) do país. O município de Paulínia, integrante desta região, apresentou acelerado desenvolvimento industrial devido à instalação de grandes indústrias do setor químico. Em vista disso, a área pode ser considerada fonte pontual e difusa de Hg e o trabalho de Fostier & Michellazo (2006), entre outros, confirma a influência das fontes antrópicas sobre as concentrações de mercúrio atmosférico na área de Paulínia.

Em relação ao mercúrio, os níveis de concentração nos diferentes solos e rochas, e o comportamento do mercúrio durante o intemperismo ainda não estão suficientemente estabelecidos. E em alguns casos, os solos são apontados como um reservatório de mercúrio, retardando sua transferência para o meio aquático e ou atmosférico (Oliveira *et al.* 2001).

A ausência de dados sobre a concentração de mercúrio nos solos da área, em especial, sobre a sua fonte, isto é, se derivado das rochas que por intemperismo produziram os solos, ou de origem externa, são abordados nesse trabalho. Nesse contexto, um perfil de solo desenvolvido sobre diabásio encontrado na área de Paulínia foi objeto de estudo. Ênfase foi dada à caracterização mineralógica e geoquímica de elementos maiores, menores e traço, com destaque para o Hg. Com os dados se pretende identificar os principais processos geoquímicos observados nos padrões de acúmulo de Hg ao longo do perfil de intemperismo. O conhecimento do comportamento de outros elementos ao longo do perfil permite avaliar se eles são comparáveis ao mercúrio, e auxiliar na compreensão da biogeoquímica deste elemento-traço (Telmer *et al*. 2004).

Área de estudo

A rocha e as amostras de solo do perfil foram coletados em área de exploração diabásio para a produção de brita, zona urbana do município de Paulínia (22º 45' N e 47º 09'W e altitude 620 m) (Fig. 1).

O clima do município de Paulínia é subtropical de altitude com inverno seco (Cwa, segundo classificação de Köppen), temperatura média anual de 22ºC e precipitação média anual de 1359,6 mm (CEPAGRI 2007). A vegetação que corresponde ao local de coleta é a gramínea.

Essa área está localizada na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo, compreendendo a principal região de ocorrência de rochas intrusivas encaixadas nas rochas sedimentares pré-vulcânicas da Bacia do Paraná e também na borda dos derrames de lava da Formação Serra Geral (Machado, 2005). Sills aflorantes no Estado de São Paulo, correspondem ao Juro-Cretácio. Predominam na região os solos podzólicos e os latossolos. Os latossolos recobrem, sobretudo, a chamada Depressão Periférica, onde ocorrem as rochas intrusivas básicas (diabásio) (EMPLASA 2002). O solo coletado foi classificado como Latossolo Vermelho.

Coleta e preparação das amostras

A amostragem foi realizada, durante a estação seca. A descrição e coleta do solo ocorreram conforme Santos *et al*. (2005). A parte vertical exposta do perfil de solo foi raspada com uma máquina tipo escavadeira. As amostras foram coletadas da base, constituída por diabásio, até o topo do perfil de 6 m de altura, conforme ilustrado pela Figura 2.

O volume de solo retirado foi de aproximadamente 4 000 cm^3 (20 x 20 x 10 cm). As profundidades coletadas estão especificadas na Tabela 1. As 18 amostras foram colocadas em sacos plásticos e conservadas em ambiente fresco.

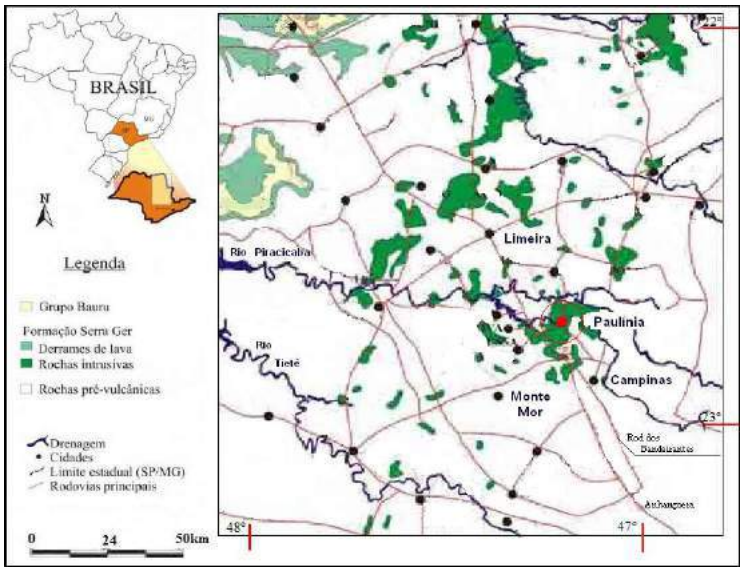


Figura 1. Mapa geológico simplificado e de localização da área. Modificado de DNPM (1978) e IPT (1981), Machado (2005)

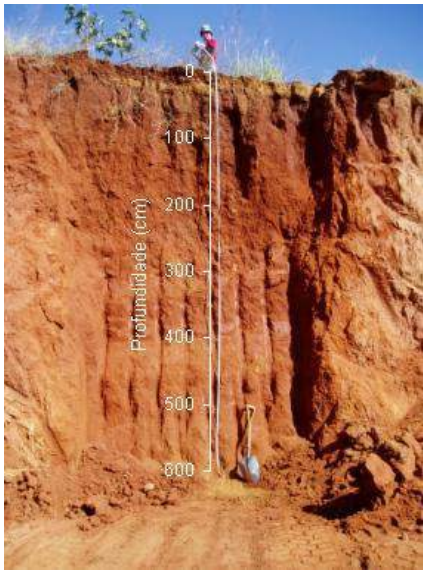


Figura 2. Perfil de solo.

.

Tabela 1. Descrição das características morfológicas do perfil de LatossoloVermelho considerando-se a amostra bruta

Profundidade	*Horizontes*	*Cor*	*Textura*	*Consistência molhada*
0-1 cm	A	7,5YR 5/7	Argilo-arenosa	Plástica-pegajosa
1-2 cm		7,5YR 5,5/8	Argilosa	
2-3 cm		2,5YR 5,5/8		
3-4 cm		7,5YR 5,5/8		
4-5 cm		2,5YR 5,5/8		
0-10 cm		2,5YR 4/6		
10-30 cm		2,5YR 5/8[a]		
30-50 cm	B	2,5YR 4,4/8	Argilosa	Plástica-pegajosa
100-120 cm		2,5YR 4,7/8		
200-220 cm		2,5YR 4/7		
270-290 cm		2,5YR 4/8[b]		
340-360 cm		2,5YR 4/8		
410-430 cm		2,5YR 4/7		
470-490 cm		2,5YR 4/7		
510-530 cm		2,5YR 4,5/8		
560-580 cm	C	2,5YR 4,5/8	Média	Plástica-pegajosa
600-620 cm		7,5YR 5/7		Plástica-muito pegajosa

No laboratório, as amostras de solo foram congeladas e depois secas em liofilizador por ~24 horas. Em seguida, foram desagregadas, homogeneizadas e quarteadas. De cada amostra, ¼ foi usado como amostra total. Ela foi moída em moinho planetário com potes e bolas de ágata. Dois quartos do volume de cada amostra foi peneirada em peneira de nylon fração < 63 µm. O quarto restante de cada amostra foi armazenado. A rocha fresca foi triturada em britador de mandíbulas e depois moída no moinho planetário.

Procedimentos analíticos

A petrografia do diabásio foi avaliada por microscopia após a preparação de uma seção delgada polida. A mineralogia da amostra total dos solos foi realizada por DRX. Os elementos maiores, menores e traço da amostra total e fração < 63 µm foram determinados por FRX. O controle de qualidade foi efetuado pela análise, em paralelo, dos materiais de referência RGM-1 (riolito, USGS), BHVO-2 (basalto, USGS) e GSS 5 (solo, IGGE, China).

O Hg foi determinado nas amostras sólidas por espectrometria de absorção atômica após termo-decomposição e correção de background por efeito Zeeman (TDZ-AAS), num analisador de mercúrio portátil da LUMEX RA-915+ e RP-91C. Nos solos, o Hg foi determinado na amostra total e fração < 63 µm. O material de referência SRM 2709 (solo San Joaquim, NIST, USA) foi utilizado para obter a curva analítica. A qualidade dos dados foi assegurada pela análise dos materiais de referência GSS 7 e GSS 5 (solos, IGGE, China) e replicatas de algumas amostras. O basalto JB-2 (GSJ), foi utilizado para construção da curva analítica na determinação do mercúrio na rocha, e para assegurar a qualidade das medidas foram analisados quatro materiais de referência JGB-1 (gabro,GSJ), BCR-2 (basalto, USGS) e W-2 (diabásio, USGS).

Na amostra total pulverizada, o pH foi determinado conforme método da Embrapa (1987). E o carbono orgânico foi determinado de acordo com método modificado de Walkley e Black (1934) descrito por Cantarella, H. e Raij, B. (2001).

A granulometria dos solos foi deferminada nas amostras coletadas nas profundidades 600-620, 270-290, 200-220, 10-30 e 0-10 cm, secas em liofilizador, obtidas do destorroamento. O método empregado foi o espalhamento de laser em baixo ângulo num equipamento Malvern MSS Mastersizer (0.05 a 3500 µm).

Resultados, Discussão eConclusões

O perfil de solo desenvolvido sobre diabásio apresentou horizonte B, homogêneo, profundo e predominante no perfil, que denotam intemperismo intenso. A desconformidade do horizonte A com o restante do perfil, tanto nas características físicas como químicas, *e.g.*, grau de intemperismo menor do horizonte A, correlação geoquímica pobre com o protólito e restante do perfil, sugerem que este horizonte é alóctone.

A alteração do diabásio produziu como principais minerais secundários a caulinita e goethita mal cristalizados e em algumas amostras do perfil, hematita. Em todo perfil foram identificados minerais primários, como quartzo e ilmenita. O perfil de solo apresentou características típicas de Latossolo Vermelho, que é um bom adsorvedor de metais, impedindo por exemplo, a transferência de Pb e Hg para outros compartimentos terrestres.

Dentre os elementos potencialmente imóveis, sugeridos pela literatura, a imobilidade decresce da seguinte forma: Ti>Al>Nb>Y>V>Zr>Th.

A Figura 3 ilustra o comportamento dos elementos nomalizados pelo TiO_2, como o óxido titânio aparece como um dos mais invariáveis do sistema, o enriquecimento calculado representa uma estimativa máxima. Conforme esperado os elementos alcalinos e alcalinos terrosos, saíram do perfil já nos primeiros estágios de alteração, bem como o P e o Mn, enquanto Al, Ti, e o Fe permaneceram ao longo do perfil. Dos elementos-traço, o Ni e Zn, saíram do sistema de forma constante, enquanto o Cr apresentou comportamento errático, com ganhos e perdas alternados. O Cu permaneceu no perfil tanto quanto o Fe, mas com tendência maior para perda, provavelmente associado aos óxi-hidróxidos de ferro presentes nesse solo, enquanto Zr, Pb, Th e Hg tiveram enriquecimento por todo perfil, porém com padrões de distribuição não idênticos.

Em rochas, o Cr pode se distribuir entre cromita ($FeCr_2O_4$), que é um mineral resistente ao intemperismo, e também em silicatos, onde pode substitui Fe^{2+}. Quando os silicatos são dissolvidos, o Cr^{3+} pode ser parcialmente lixiviado, bem como ser acomodado nas fases secundárias de óxidos de ferro. O comportamento errático do Cr ao longo do perfil, também pode estar influenciado pela presença de poucos grãos de cromita, que não se encontram homogeneamente distribuídos nas amostras, e no próprio perfil.

No caso do Ni e Zn, o empobrecimento relativo das concentrações por todo o perfil pode estar sendo influenciado pela mineralização da matéria orgânica, considerando que a matéria orgânica não é abundante no perfil.

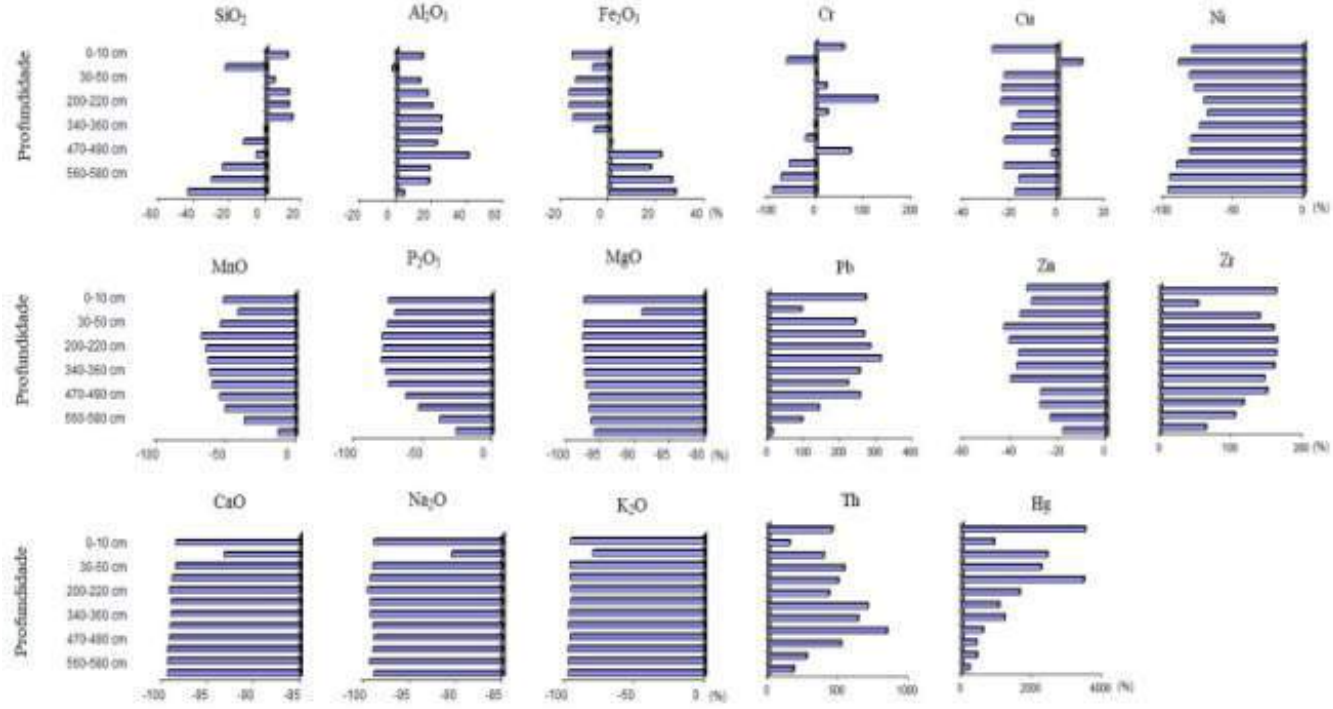


Figura 3. Comportamento dos elementos maiores, menores e traço normalizados pelo TiO_2.

No perfil de intemperismo o mercúrio enriquece de forma expressiva em direção à superfície. Este comportamento foi observado na amostra total e encontra-se realçado na fração granulométrica < 63 µm (Tab. 2), cuja

fração fina é a predominante por todo perfil . Estes resultados somados ao intervalo de pH 4,2 – 5,5 e carbono orgânico 0,2 – 6,2 g dm^{-3}, indicam que o mercúrio provavelmente encontra-se adsorvido pelas fases de goethita e caulinita, como complexos de esfera interna. A concentração de mercúrio no diabásio é baixa, mas compatível com os níveis de rochas semelhantes. Observou-se que os dados disponíveis de concentração de mercúrio em rocha ainda são escassos, incluindo a ausência de materiais de referência de rochas com valores certificados de Hg (Tab. 3). Isto reflete a dificuldade que a determinação deste elemento-traço representa e indica que dados usados para estimar a média crustal deste elemento podem ser inexatos e que esta pode estar superestimada.

Embora a região do perfil estudado seja impactada, as concentrações relativamente baixas de mercúrio no protólito e no perfil de solo, e a semelhança de comportamento com outros elementos como o zircônio e o Th, a despeito das taxas de enriquecimento, sugerem que o mercúrio presente no perfil é principalmente geogênico.

Tabela 2. Concentração de Hg total µg kg^{-1}

Profundidade	*Amostra Total*	*< 63 µm*
0-1 cm	14,0	14,0
1-2 cm	8,4	6,5
2-3 cm	8,4	6,8
3-4 cm	8,3	7,0
4-5 cm	9,2	7,2
0-10 cm	37,0	51,0
10-30 cm	13,0	14,0
30-50 cm	27,0	34,0
100-120 cm	24,0	36,5
200-220 cm	37,0	52,5
270-290 cm	17,5	18,3
340-360 cm	12,5	20,0
410-430 cm	15,0	19,0
470-490 cm	7,0	10,0
510-530 cm	6,0	7,1
560-580 cm	6,2	6,9
600-620 cm	4,2	5,0
Diabásio	1,0	-

Tabela 3. Resultados de Hg nos materiais de referências e seus valores recomendados (µg kg^{-1})

Material de referência	*Obtido*	*valor recomendado*
GSS-5 (solo, IGGE)	325,8	290 ± 40
GSS-7 (solo, IGGE)	62,0	61 ± 8
JGb-1 (gabro, GSJ)	3,0	2,1[a] e 4,2[b]
JB-2 (basalto, GSJ)	3,9	4,0[a] e 4,78[b]
W-2 (diabásio, USGS)	11,0	8,0[a]

a: Govindaraju, (1994); b: Imai, (1995).

Agradecimentos
À FAPESP pelo suporte finaceiro (Processo n° 05/53599-0).

Referências Bibliográficas

Cantarella, H. e Raij, B. 2001. Determinação de matéria orgânica. *In*: Raij, B. et al. Análise Química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.São Paulo. Instituto Agonômico de Campinas, pp.: 213 – 224.

Centro de Pesquisas Metereológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura (CEPAGRI). 2007**.** A classificação climática de Koeppen para o Estado de São Paulo., <http://orion.cpa.unicamp.br/index.html>., Acessado em janeiro de 2007.

Emplasa (Empresa Paulista de Planejamento Metropolitana); *Sumário de Dados da Região Metropolitana de Campinas* (CDROM), Emplasa: Campinas, 2002.

Fostier, A. H. & Michelazzo, P. A. M. 2006. Gaseous and Particulate Atmospheric Mercury Concentrations in the Campinas Metropolitan Region (São Paulo State, Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 886-894.

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

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A. 1995. Compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ Geochemical reference samples , "Igneous Rock Series". *Geostandards Newsletter.*, **19**: 135-213 (GeoReM 345)

Machado, F. B. 2005. *Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mezozóica de parte da borda leste da bacia do Paraná no Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 214p.

Oliveira S.M.B., Melfi, A. J., Fostier, A. H., Forti, M. C., Fávaro, D. I. T., Boulet, R. 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water, Air, and Soil Pollution.***, 26**: 321–337.

Santos, R. D., Lemos, R. C., Santos, H. G., Ker, J. C., Dos Anjos, L. H. C. 2005. *Manual de descrição e coleta de solo no Campo*. 5° Ed. Revisada., Sociedade Brasileira do Solo. Viçosa. 92p.

Telmer K., Rencz, A. N., O'Driscoll, N. J., Hall, G. E. M., Peron, T., Burgess, N. M. 2004. Spatial variation and correlations of mercury levels in the terrestrial and aquatic components of a wetland dominated ecosystem: Kejimkujik Park, Nova Scotia, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution.*, **143**: 271–288.

LITOGEOQUÍMICA DA SUÍTE VULCÂNICA SERRA DA BOCAINA, MACIÇO RIO APA, SUL DO CRÁTON AMAZÔNICO - MS.

A.M.Godoy 1, J.C.Manzano 2, M.V.V. da Silva 3, L.M.B. de Araújo-Ruiz 2, A.S.Ruiz 4, J.A.Silva 2
1 Universidade Estadual Paulista, Depto de Petrologia e Metalogenia. mgodoy@rc.unesp.br
2 Pós- Graduação Universidade Estadual Paulista.
3 Graduação, Universidade Estadual Paulista.
4 Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT.

ABSTRACT
The Province Rio Apa corresponds to the southern extremity of the Amazonian Craton, composed by an assembly of lower and upper crustal lithostratigraphic units whose tectonic evolution extends out from the Paleoproterozoic to the Neoproterozoic. The present paper has the intention to present the preliminary data of the geologic-petrographic and lithogeochemical inquiry of part of the volcanoclastic assembly of the Serra da Bocaína. The region is constituted by the rocks of the Rio Apa Complex, Alto Tererê Metamorphic association and the Acid Plutono-Volcanic Suite of the Amoguijá Group. This group is subdivided in two suítes: Alumiador Intrusive Suite and considered contemporary to the volcanic rocks of the Volcanic Serra da Bocaina Suite that embody the mountain ranges of the Bocaina and San Francisco. These rocks are characterized by alkali-rhyolites the monzorhyolites and the presence of varied pyroclastic products, where the crystalloclasts constitute the dominant terms. Lithic fragments are also common as pumices, *fiammes*, *shards* and spherulites disposed into a tuffaceous matrix, sized as volcanic ash. They are calcium-alkaline rocks pertaining to the dominant peraluminous character high to middle potassium series and define a sin-colisional dominant tectonic environment formed in a volcanic arcs environment.
Keywords: lithogeochemistry, petrography, Amazônico Craton, subvulcanic rock

INTRODUÇÃO

Segundo Ruiz *et al.* (2005) o Maciço Rio Apa corresponde ao extremo meridional do Cráton Amazônico, sendo composto por uma assembléia de unidades litoestratigráficas infra e supracrustais cuja evolução tectônica prolonga-se do Mesoproterozóico ao Neoproterozóico, constituindo-se no antepaís quando da evolução do Cinturão de Dobras e Cavalgamentos Paraguai, no Ciclo Orogênico Brasiliano.

As rochas vulcânicas e vulcanoclásticas que constituem a Suíte Vulcânica Serra da Bocaína, do Grupo Amoguijá (Correia Filho et al., 1976) registram destacado evento ígneo Estateriano cujo significado tectônico e petrológico permanecem desconhecidos. O presente trabalho tem o propósito de apresentar os dados preliminares da investigação geológica-petrográfica e litogeoquímica de parte da assembléia vulcanoclástica da Serra da Bocaína, fundamentais à compreensão do ambiente tectônico e evolução petrogenética deste episódio vulcânico e vulcano-clástico que afetou o sul do Cráton Amazônico.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

O Maciço Rio Apa é definido como Província Rio Apa, no sentido de província geocronológica empregado por Ruiz et al. (2005). A região é caracterizada pela exposição do extremo meridional do Cráton Amazônico, aqui composto, segundo Godoi et al. (2001), pelas rochas do Complexo Rio Apa, Associação Metamórfica do Alto Tererê e Suíte Plutono-Vulcânica Ácida do Grupo Amoguijá. A unidade mais antiga do Cráton Amazônico é o Complexo Rio Apa (Araújo et al., 1982 Godoi et al., 2001). É constituída principalmente por biotita gnaisses, muscovita-biotita gnaisses, hornblenda-biotita gnaisses e gnaisses graníticos, entretanto ocorrem, em menor proporção, anfibolitos, lepinitos, metagranitóides (trondjemitos, tonalitos e granodioritos). Ocorrências de intercalações de xistos, quartzitos e gnaisses, foram interpretadas como remanescentes de um cinturão metamórfico formado sob este conjunto infracrustal.

A Associação Metamórfica do Alto Tererê Corrêa et al. (1976), pode ser sub-dividida em três conjuntos litológicos: o primeiro apresenta predominância de biotita-gnaisses finos da fácies anfibolito; o segundo apresenta mica xistos, quartzitos e gnaisses comumente granatíferos, transicional de fácies xistos verdes a anfibolito; o terceiro é marcado por mica xistos e quartzitos com anfibólio de fácies xistos verdes.

O Grupo Amoguijá constitui um conjunto plutono-vulcânico de natureza ácida. Este Grupo foi subdividido por Correia Filho et al. (1976) e Araújo et al. (1982) em duas suítes: Suíte Vulcânica Serra da Bocaina e Suíte Intrusiva do Alumiador. A Suíte Intrusiva Alumiador é considerada por Godoi et al. (2001) contemporânea às rochas vulcânicas da Suíte Serra da Bocaina, em acordo com as proposições de Araújo et al. (1982) e Silva (1998). Esta unidade intrusiva, alongada segundo a direção NS, corresponde a um batólito que aflora desde as imediações da cidade de Caracol ate o médio curso do Rio Alto Terere. Também ocorre como corpos intrusivos menores nas rochas do Complexo Rio Apa e na Associação Metamórfica Alto Tererê.

A Suíte Vulcânica Serra da Bocaina ocorre na parte oeste da área, englobando as serras da Bocaina e de São Francisco se estendendo para sul, além da fronteira com o Paraguai. Segundo Godoi et al. (2001) esta Suíte é composta por rochas vulcânicas ácidas, incluindo dacitos, riodacitos, riólitos e rochas vulcanoclásticas, tais como: tufos, lapilitufos, brechas vulcânicas e suas gradações.

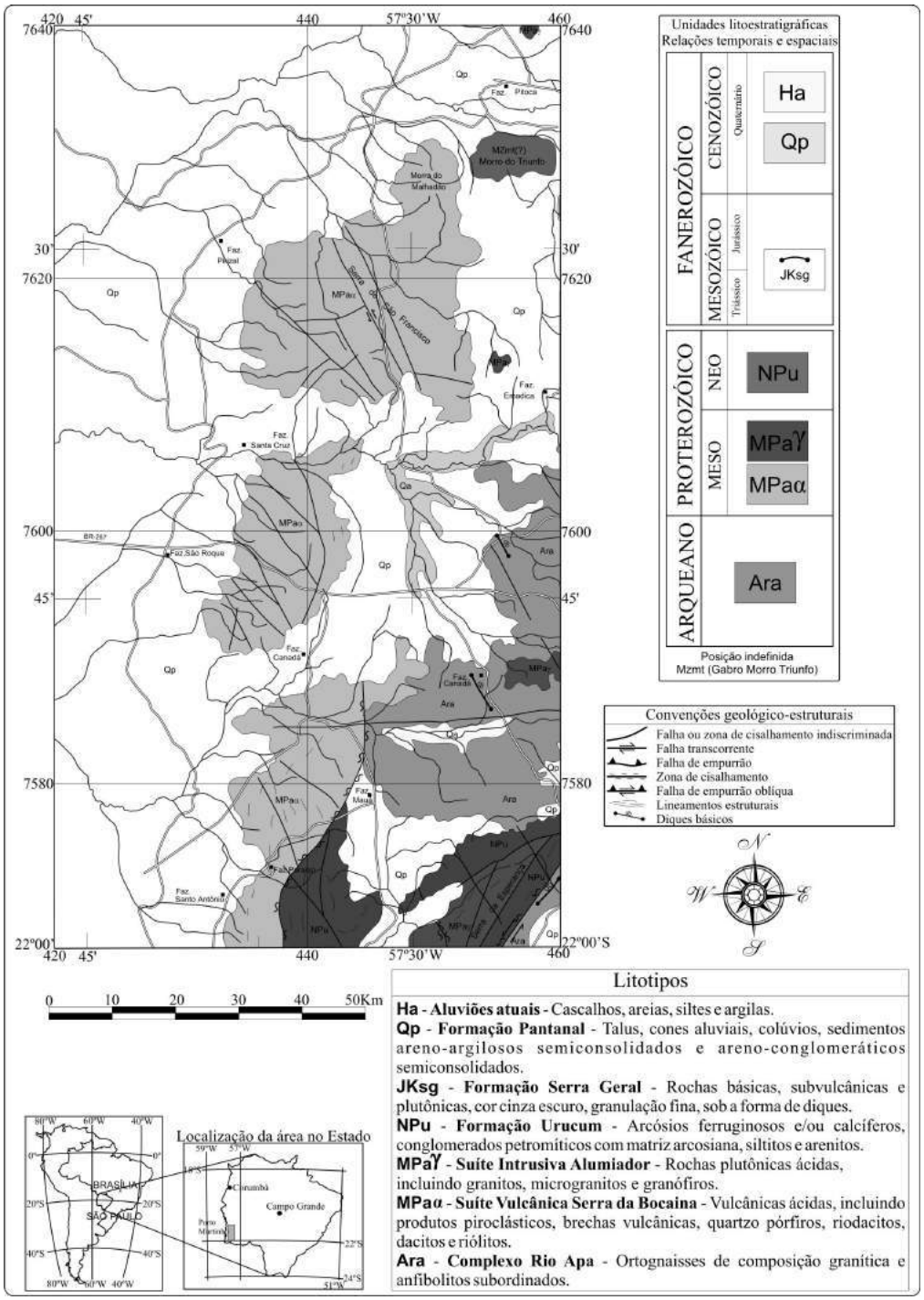


Figura 1. Mapa Geológico Simplificado (mod. Godoi et. al., 2001)

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

As rochas vulcanoclásticas ácidas pertencentes à Suíte Vulcânica Serra da Bocaína do Grupo Amoguija são caracterizadas por monzoriolitos e pela presença de variados produtos piroclásticos, dos quais, os cristaloclastos constituem os termos dominantes. São comuns também os fragmentos líticos, púmices, *fiammes, shards* e esferulitos dispostos em uma matriz tufácea, de tamanho cinza, onde se pode distinguir quartzo, feldspato, clorita, sericita, micrólitos de carbonato, esferulitos esparsos e vidro vulcânico reliquiar.

Os cristaloclastos ocorrem,às vezes embaiados e corroídos, e são essencialmente de plagioclásio com dimensões menores que 1 mm, apresentando geminação albita, periclina e combinada albita/Carlsbad, intensamente saussuritizados/argilizados. Ocorrem, subordinadamente, cristaloclastos de quartzo com tamanho médio de 120 µm, euédricos a subédricos hexagonais a anédricos; bem como de ortoclásio, às vezes, com coroa de axiolitos ou de sanidina euédrica. Observa-se também a ocorrência de feições de truncamento que poderiam indicar a presença de depósitos de ressedimentação.

Os litoclastos são polimíticos, apresentam-se em fragmentos de até 1 cm, sendo a maioria de 5 mm, constituídos por texturas de devitrificação, principalmente esferulitos e axiolitos de sílica e feldspato. Às vezes, encontram-se nesses fragmentos líticos cristaloclastos de plagioclásio, bem como produtos de alteração, tais como, carbonato, clorita e sericita. As púmices apresentam-se de forma arredondada a elipsoidal, recristalizadas, constituídas por quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, ou apresentam um material muito fino. As *fiammes* ocorrem de modo muito parecido e são similares às púmices, diferenciando-se basicamente por exibirem grau de achatamento maior e uma cor mais escura, devido às modificações que acompanham o processo de soldagem. Os *shards* são representados por frações em forma de Y, lembrando remanescentes da junção de bolhas. Os esferulitos consistem de agregados de fibras radiadas de sílica+feldspatos e, às vezes, de clorita, podendo apresentar estrutura esférica, agregados tipo gravata-borboleta ou de estrutura circular achatada tipo *fan* e constituem essencialmente os litoclastos ou estão dispersos na matriz.

CARACTERIZAÇÃO LITOGEOQUÍMICA

A distribuição dos elementos maiores apresenta uma seqüência de rochas ácidas e evoluídas, mostrando valores superiores a 75% SiO_2. No diagrama de classificação petrográfica de Le Maitre (1989) (Fig. 2A) os litotipos são caracterizados como monzoriolitos e Middlemost (1985) (Fig. 2B) caracteriza os litotipos do complexo predominantemente como alcali-riolito a riolito.

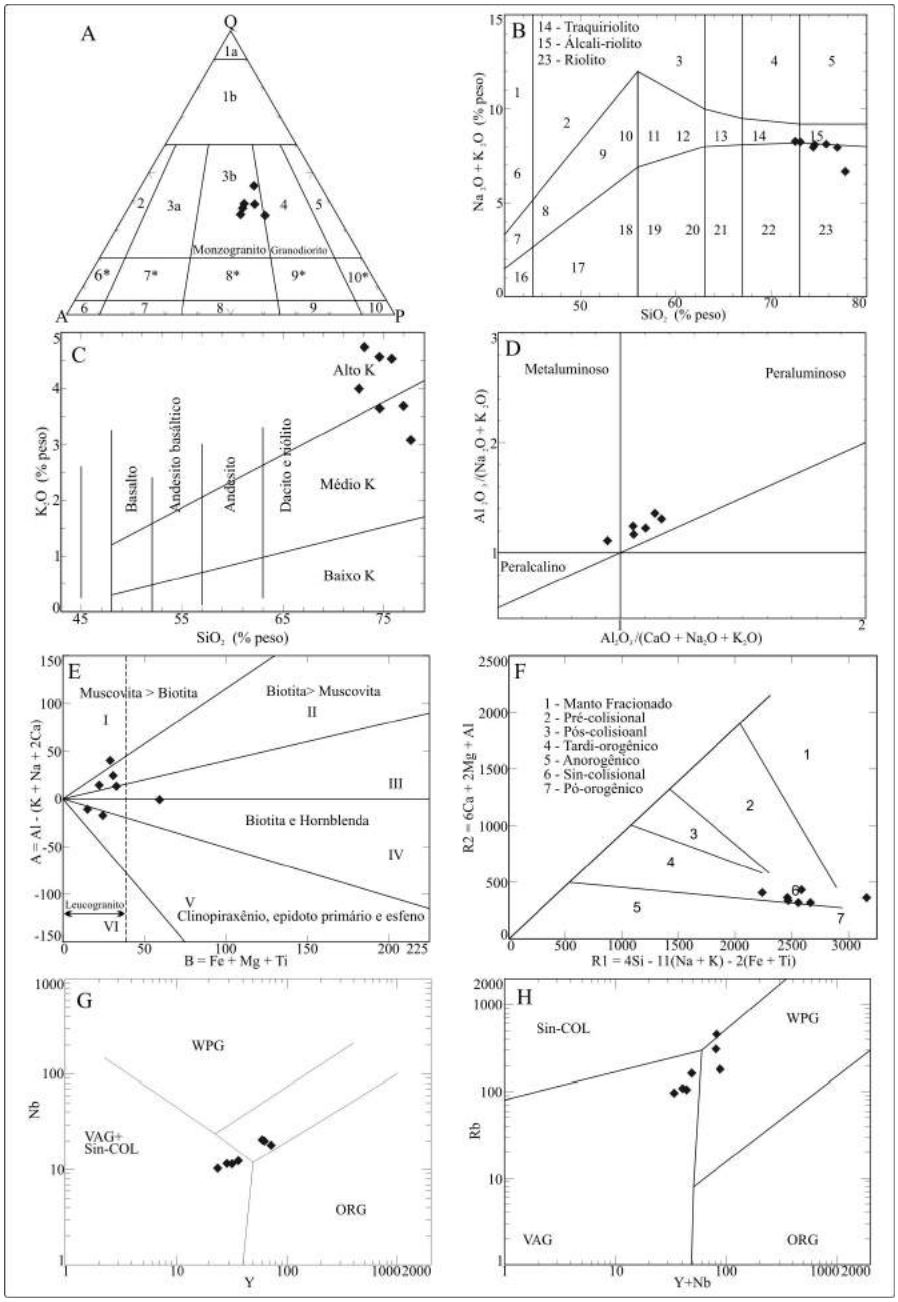


Figura 2. Diagramas de classificação geoquímica e ambiente tectônico. A-Le Maitre, 1989; B- Middlemost, 1985; C-Le Maitre, 1989; D-Maniar & Piccoli, 1989; E-Debon & Le Fort, 1983; F-Batchelor & Bowden, 1985; G, H-Pearce et al., 1984.

No diagrama de classificação com relação ao teor em potássio de Le Maitre (1989) (Fig. 2C), identificam as amostras como pertencentes a série de alto potássio. Quanto à saturação em alumínio e álcalis no diagrama de Maniar & Picolli (1989) (Fig. 2D) os litotipos evidenciam caráter dominantemente peraluminoso, com exceção de uma amostra que apresenta caráter metaluminosos. O diagrama de Debon & Le Fort (1988) (Fig. 2E), classifica as rochas estudadas como leucogranitos peraluminosos a duas micas e metaluminosos a hornblenda e piroxênio. Nos diagramas quanto ao ambiente tectônico de Batchelor & Bowden (1985) (Fig. 2F), definem as rochas como dominantemente sin-colisionais e o diagrama de Pearce et al. (1984) (Figs 2G, H), sugere que os granitos são sin-colisional formados em ambiente de arco vulcânico.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Maciço Rio Apa ainda requer estudos detalhados para que sua história evolutiva seja inteiramente decifrada. Das diversas litologias que constituem o maciço, o Grupo Amonguijá representa um importante magmatismo MesoProterozóico, sendo que suas duas unidades, Suíte Alumiador e Suíte Vulcânica Serra da Bocáina, podem revelar importantes fatos à respeito do evolução do maciço.

Estas rochas englobam produtos piroclásticos, de natureza ácida, além de outras rochas vulcânicas como riólitos, riodacitos e dacitos. Podem apresentar foliação milonítica, e em zonas mais deformadas, próximas a faixas de brechação, estão transformadas a milonitos, evidenciando uma história de intensa deformação dúctil/rúptil desta província.

Geoquímicamente, estas rochas assemelhan-se bastante as da Suíte Plutônica Alumiador, apresentando apenas uma caráter mais aluminoso que seus corrrelatos plutônicos do Arco magmático Alumiador.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio da FAPESP proc.n^{o}: 05/60371-6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Côrrea, J.A., Neto, C., Correia Filho, F.C.L., Scislewski, G., Cavallon, L.A., Cerqueira, N.L.S., Nogueira, V.L. 1976. Projeto Bodoquena–Relatório Final, Convênio DNPM/CPRM–Goiânia.

Debon F. & Le Fort P. 1983. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences, **73**:135-149.

Godoi H. O., Martins E. G., Mello C. R., Scislewski G. 2001. *Folhas Corumbá (SE.21-Y-D), Aldeia Tomázia, (SF.21-V-B) e Porto Murtinho (SF.21-V-D), Estado de Mato Grosso do Sul*. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Escala 1:250.000. CPRM/DIEDIG/DEPAT, CD-ROM.

Godoy, A.M., Manzano, J.C., Araújo-Ruiz, L.M.B. de, Ruiz, A.S., Silva, M.V.V. da. 2006b. Contexto Geológico do Magmatismo do Grupo Amoguijá, Suítes Intrusiva Alumiador e Vulcânica Serra da Bocaina, Maciço Rio Apa, sul do Cráton Amazônico - MS. *In:* SBG: Simp. Nac. Est. Tec. 11, Anais, p. 277-281.

Godoy, A.M., Ruiz, A.S., Manzano, J.C., Araújo-Ruiz, L.M.B. de, Montano, L.F. de, Sousa, M.Z.A. de, Batata, M.E.F., Silva, M.V.V. da, Baldim, I., Lima, G.A. 2006a. Aspectos Petrográficos e Litogeoquímicos da Suíte Intrusiva Alumiador, Maciço Rio Apa, sul do Cráton Amazônico -MS. *In*: SBG: Congr. Brás. Geol., XLIII, *Anais*, p. 79.

Godoy, A.M., Manzano, J.C., Araújo-Ruiz, L.M.B. de, Ruiz, A.S., Silva, M.V.V. da. 2006b. Contexto Geológico do Magmatismo do Grupo Amoguijá, Suítes Intrusiva Alumiador e Vulcânica Serra da Bocaina, Maciço Rio Apa, sul do Cráton Amazônico - MS. *In:* SBG: Simp. Nac. Est. Tec. 11, Anais, p. 277-281.

Hasui Y. & Almeida F.F.M. 1970. *Geocronologia do centro-oeste brasileiro*. SBG, Boletim 19, pp.: 1-26.

Le Maitre R. W. et al. 1989. *Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms*. Blackwell, Oxford, 193 pp.

Maniar P. D., Picolli P. M. 1989. Tectonic Discrimination of Granitoids. Geological Society of America, Bulletin **101**:635-643.

Middlemost E. A. K. 1985. *Magmas and magmatics rocks. An Introduction to Igneous Petrology*. Longman, London, 206 pp.

Pearce J. A., Harris N. B. W., Tindle A. G. 1984. Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. *Jour. Petrol*., **25**:956-983.

Ruiz A. S., Simões L. S. A., Brito-Neves B. B. 2005. Maciço Rio Apa: extremo meridional do Cráton Amazônico. *In*: SBG, Simp. Estudos Tectônicos,10, *Anais*, pp.: 301-304.

Estudo cristaloquímico de goethita sintética contendo cobre (II) através da aplicação do método de Rietveld e EXAFS

Netto, S.M.[1], Paiva-Santos, C.O.[2], Enzweiler, J.[1], Carvalho-e-Siva, M.L.M.[1], Tolentino, H.[3] e Imbernon, R.A.L.[4]
[1] Instituto de Geociências – UNICAMP, Campinas, SP Brasil – silnetto@uol.com.br
[2] Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP Brasil
[3] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas, SP Brasil
[4] Escola de Artes, Ciências e Humanidades - EACH – USP, SP Brasil

Palavras chaves: difração de raios X, espectrosocpia de absorção de raios X, geoquímica ambiental

ABSTRACT
The crystallochemical characterization of Cu (II) ions incorporated in synthetic goethite (a-FeOOH) was studied to define the structural local environment of copper in this mineral. The samples were prepared under highly alkaline conditions and characterized chemistry and mineralogically with emphasis in Rietveld refinement using X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) with synchrotron light source. The application of the Rietveld method showed that this morphological modification of the crystallites affects, directly, the preferential orientation of the crystallographic plans (100), (010) and (001), producing a structural instability along the axes *a* and *c*. The local variation in Cu(II) sites, observed by XAS, showed distortions in the copper octahedra, but the polymeric linkages Fe(III) and Cu(II), preserve the structural environment of iron. The chemical and mineralogical analysis showed, however, that this isomorphic substitution is limited to 3,9 mol%, approximately. With higher Cu values, hematite (a-Fe_2O_3) was identified as a second mineralogical phase beside goethite. These results, applied to the formation of lateritic deposits, suggest that these would be enriched in copper, by limited isomorphic substitution Fe-Cu in goethite structure, immobilizing the metal in the superficial environment.

Key words: X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, environmental geochemistry

INTRODUÇÃO
Nos solos lateríticos, devido à acumulação de ferro, a goethita (α-FeOOH) é uma das fases minerais mais abundantes tornando-se um dos principais constituintes ativos, devido à capacidade em incorporar outros elementos. A goethita é, também, um constituinte comum em sedimentos e aqüíferos e usualmente ocorre sob a forma de subpartículas de elevada superfície específica as quais podem interagir fortemente com várias espécies iônicas. Em solos, é comum a presença de goethita substituída onde, a incorporação por elementos estranhos, ocasiona modificações não apenas na morfologia dos cristais e estrutura cristalina, mas, também, em suas características quanto à dissolução e a capacidade de incorporação de novos elementos.
A goethita é um oxihidróxido de ferro (III) constituído estruturalmente de duplas camadas de octaedros de Fe-O-OH separadas por duplas camadas vazias, originando uma cadeia dupla de octaedros com aresta em comum, que se estende ao longo do plano de cristalização (100). Essas duplas cadeias são conectadas umas às outras pelos vértices das cadeias de arestas. O empilhamento do plano de ânions se dá ao longo do plano (001), alternando oxigênio.
Os mecanismos de adsorção e desorção são importantes para o controle da mobilidade de Cu no ambiente natural (James & Barrow 1981). A incorporação de íons pela goethita pode ocorrer através da adsorção superficial, que é o mecanismo precursor para uma adsorção efetiva, por oclusão nos defeitos ou nos vazios da estrutura cristalina ou, ainda, como propuseram Muller et al., 1995, por dois tipos de armadilhas estruturais: intercrescimento de duas estruturas distintas ou nos octaedros em substituição ao Fe. A substituição isomórfica do ferro por outros metais é possível, mas difícil de ser demonstrada, e este conhecimento é necessário para entender os processos que controlam a mobilidade e biodisponibilidade de metais no ambiente natural.
O objetivo deste trabalho é o estudo cristloquímico, através de difração de raios X (DRX) associada ao método de Rietveld e EXAFS, de amostras sintéticas de goethita pura e contendo cobre para definir como ocorre a incorporação deste metal n goethita

RESULTADOS E DISCUSSÕES
A síntese de produtos análogos a goethita seguiu o método proposto por Schwertmann & Cornell, 1991 e Schwertmann & Pfab, 1994. Os teores dos íons ferro e cobre das amostras de goethita sintéticas foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). Os resultados analíticos (Tabela 1) demonstraram a existência de uma correlação positiva entre os teores de cobre incorporados ao mineral e o de água refletindo a compensação de cargas na fórmula estrutural do mineral, devido a substituição Fe(III) por Cu(II). Os espectros de difração de raios X (DRX) foram medidos na geometria Bragg-Brentano ($15^o<2\theta<130^o$ a $0,02^o/2,5s$) utilizando-se um gerador de anodo rotatório Rigaku® Rotaflex RU-200B operando a 55 kV e 180 mA, com radiação de cobre monocromatizada com cristal de grafite, fendas de divergência de 2 mm e recepção de 0,6 mm Os resultados indicaram que os materiais sintetizados referem-se a goethita pura e bem cristalizada (Fig. 1a). No entanto, uma ampliação no pico de maior intensidade, correspondente ao plano (101) (Fig. 1b), evidenciou que a incorporação de cobre na estrutura da goethita ocasionou

alterações nos parâmetros de cela. Observou-se, ainda, a formação de uma segunda fase mineralógica (hematita) para as amostras com taxa de incorporação de cobre superior a 3,90 mol%, que não foram consideradas no decorrer do trabalho. Os refinamentos dos dados de DRX foram realizados utilizando-se os programas computacionais FullProf e WinPlotR (Roisnel & Carvajal, 1999) e a função pseudo-Voigt para o ajuste do perfil dos picos de Bragg. As posições atômicas e parâmetros de cela, obtidos com a aplicação do método de Rietveld, foram empregados para gerar os mapas de densidade eletrônica (Fig. 2), ou mapas de Fourier-diferença, correspondente a posição do ferro (y/b = 0,25), os quais confirmaram a hipótese de substituição isomórfica entre Fe(III) e Cu(II).

Tabela 1 - Resultados analíticos (AAS e ATD/ATG) e fórmula estrutural dos produtos sintetizados.

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	H_2O (%)	Cu/(Cu+Fe) (mol mol^{-1})	Fórmula estrutural
goe-pura	62,01	0,00	11,31	-	$Fe_{0,968}O_{0,904}(OH)_{1,096}$
Cu-goe-1	61,51	0,52	11,31	0,007	$Fe_{0,963}Cu_{0,007}O_{0,903}(OH)_{1,097}$
Cu-goe-2	61,19	0,82	11,44	0,011	$Fe_{0,956}Cu_{0,011}O_{0,889}(OH)_{1,111}$
Cu-goe-3	60,82	1,17	11,55	0,016	$Fe_{0,950}Cu_{0,015}O_{0,881}(OH)_{1,119}$
Cu-goe-4	60,40	1,56	11,67	0,021	$Fe_{0,944}Cu_{0,020}O_{0,872}(OH)_{1,128}$
Cu-goe-5	60,03	1,91	11,74	0,026	$Fe_{0,938}Cu_{0,025}O_{0,864}(OH)_{1,136}$
Cu-goe-6	59,66	2,25	11,86	0,031	$Fe_{0,931}Cu_{0,029}O_{0,852}(OH)_{1,148}$
Cu-goe-7	59,12	2,65	12,13	0,036	$Fe_{0,920}Cu_{0,034}O_{0,828}(OH)_{1,172}$
Cu-goe-8	58,68	2,95	12,36	0,039	$Fe_{0,912}Cu_{0,037}O_{0,811}(OH)_{1,189}$

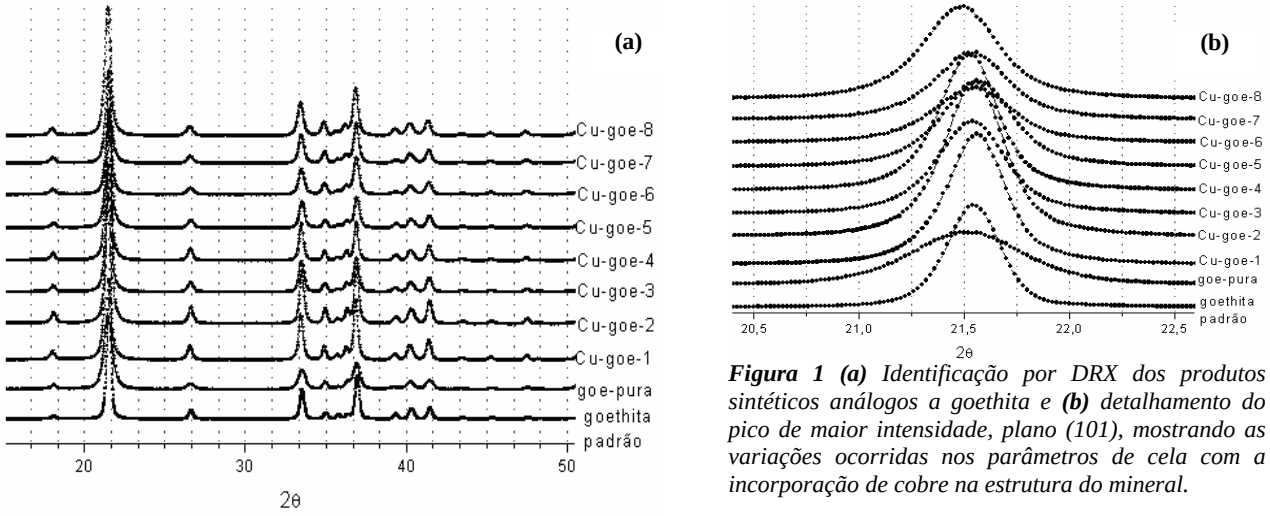


Figura 1 (a) *Identificação por DRX dos produtos sintéticos análogos a goethita e* ***(b)*** *detalhamento do pico de maior intensidade, plano (101), mostrando as variações ocorridas nos parâmetros de cela com a incorporação de cobre na estrutura do mineral.*

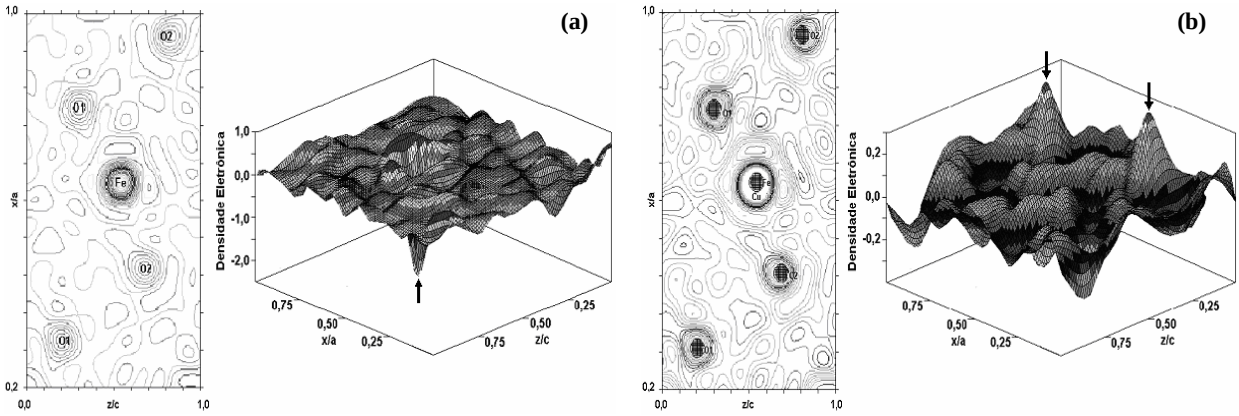


Figura 2. *Mapas de densidade eletrônica para a posição do ferro (y/b = 0,25) da amostra de maior teor de cobre incorporado* ***(a)*** *considerando os átomos de ferro e oxigênio (o pico indicado pela seta evidencia uma deficiência em elétrons e sugere a substituição de Fe por Cu);* ***(b)*** *considerando os átomos de ferro, cobre e oxigênio (nenhum pico significante é observado, confirmando a hipótese de substituição isomórfica). Os picos de maior intensidade (setas) indicam o excesso de elétrons correspondentes aos átomos de hidrogênio desconsiderados nos refinamentos.*

O arranjo dos encadeamentos octaédricos, para amostra sintética contendo o maior teor de cobre (Cu-goe-8), mostrou que a incorporação deste metal à estrutura do mineral não é aleatória (Fig. 3), mas em sítios específicos e/ou

preferenciais. A análise das possíveis geometrias de coordenação dos complexos de Cu(II) superficialmente adsorvidos à goethita, mostrou que para o sítio reativo **A** (Fig. 3b) o cobre encontra-se unido ao vértice do octaedro de ferro e, no sítio **C**, o encadeamento ocorre por aresta simples a um octaedro de ferro e aos vértices de outros dois octaedros (Fig. 3c).

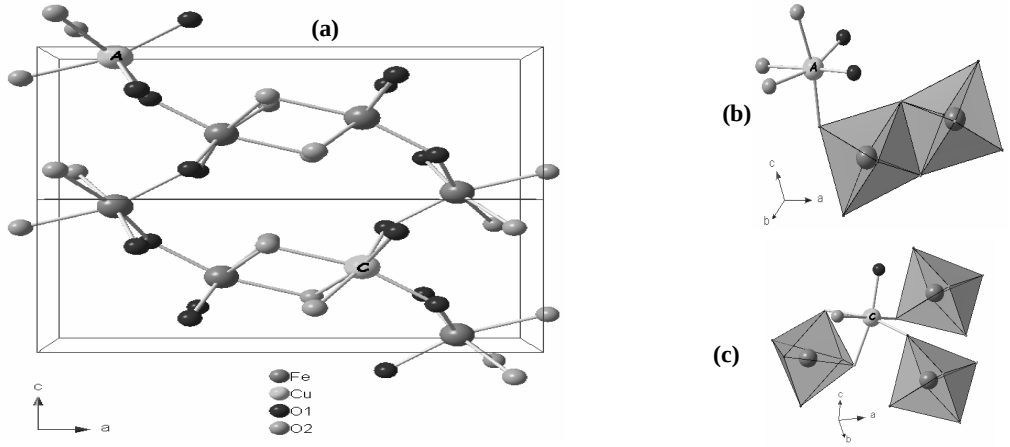


Figura 3. (a) Representação esquemática das geometrias da incorporação de Cu(II) na goethita: **(b)** vértice do octaedro de ferro representando o sítio **A**; **(c)** aresta simples a um octaedro de ferro e aos vértices de outros dois octaedros representando o sítio **C**.

Os diagramas de densidade eletrônica (Fourier diferença) gerados com a aplicação do método de Rietveld aos dados de difração de raios X, evidenciaram que a incorporação do cobre na estrutura da goethita ocorre por substituição isomórfica Fe-Cu e não, como proposto por Muller et al., 1995, pelo intercrescimento de duas estruturas distintas. Estruturalmente, à medida que os teores de Cu(II) aumentavam, ocasionavam uma desestabilização, observada com o aumento do *eixo-a* e diminuição do *eixo-c*; porém, contraditoriamente, a distância entre os encadeamentos octaédricos, respectivamente, diminuía e aumentava. Desta forma, a substituição isomórfica Fe-Cu não alterou apenas os parâmetros de cela do mineral, mas, também, produziu uma distorção ocasionando uma relativa instabilidade estrutural, ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *c*.

A técnica da difração de raios X, por determinar a ordem dos átomos à longa distância, inviabiliza maiores considerações sobre o sítio do cobre e, por esta razão, foi necessária a utilização da técnica de XAS, que permite a determinação da ordem local dos sítios à curta distância. Uma amostra natural de goethita pura (T00PM57) procedente do chapéu de ferro associado ao depósito de O'Toole (Fortaleza de Minas - MG), com mineralizações em Ni e Cu, foi utilizada neste trabalho nas análises de EXAFS, por apresentar teor Cu/(Cu+Fe) corresponde a 2,39 mol % e, também, porque estudos anteriores mostraram que o Ni encontra-se incorporado estruturalmente na goethita (Carvalho-e-Silva et al., 2003).

Os dados de EXAFS da amostra de goethita sintética pura (goe-pura) foram obtidos na borda K do Fe, enquanto para a natural (T00PM57) usou-se apenas a borda K do Cu. Para as amostras sintéticas de goethita contendo cobre (Cu-goe-1 e Cu-goe-8) as determinações foram realizadas nas bordas K do Fe e do Cu. As dimensões das distâncias interatômicas (R) entre metal e oxigênio (Me-O1 e Me-O2) e metal-metal (Me-Me) foram calculados, a partir dos parâmetros de cela e posições atômicas obtidas com o refinamento dos dados de DRX, com a utilização do programa computacional *Diamond*® (*Visual Crystal Structure Information System Crystal Impact GbR*), para extração de fase e amplitude tanto para as bordas K do Fe quanto do Cu (FEFF 7.02 code, Rehr et al., 1991). O termo de Debye-Waller (s) foi mantido constante no desdobramento da esfera Fe-Fe, tanto para reduzir os graus de liberdade durante o procedimento como para facilitar o ajuste das curvas. O número total de parâmetros variáveis foram iguais a 8 em todas as amostras: três para as distâncias (R), três para o número de coordenação (NC), um para Debye-Waller (s) e um para variação de energia (? E). Os módulos da função de distribuição radial do sinal de EXAFS, para as bordas K do Fe e do Cu para todas as amostras, são apresentados na Figura 4. Para borda K do Fe na goethita, o pico Me-O/Fe-O (Fig. 4a e c) corresponde à contribuição de três átomos de oxigênio (0,195 nm) e três hidroxilas (0,209 nm) e, por repulsão eletrostática, ocorre um desdobramento nesta primeira esfera de coordenação de forma que a distância na ligação Fe-OH (Fe-O_2) é maior do que para Fe-O (Fe-O_1). As amostras sintéticas de goethita contendo cobre, em relação à amostra sintética pura (goe-pura), apresentam a mesma posição para o pico Me-O/Fe-O (Fig. 4a e c) indicando que as distâncias Me- (O,OH) são semelhantes. Suas intensidades, significativamente diferentes, são atribuídas à distorção Jahn-Teller existente no octaedro de cobre, gerando quatro distâncias a 0,195 nm (Cu-O_1 - plano equatorial) e duas a 0,278 nm (Cu-O_2 - plano axial). Os dois átomos de oxigênio axiais não são detectáveis por EXAFS e, por esta razão, geralmente, sua somatória é 4 ao invés de 6. As diferenças observadas nas amplitudes, na borda K do Fe, das amostras sintéticas de goethita (Fig. 4c), mostram que o sítio do Fe está mais ordenado na goethita pura do que nas amostras contendo Cu. A análise quantitativa dos espectros de EXAFS, ajustados utilizando a técnica dos mínimos quadrados, mostrou que as diferenças existentes para as ligações Cu-O e Fe-O estão ocasionadas ao efeito Jahn-Teller existente para o Cu(II). As

diferenças nas distâncias Me1-Fe2 e Me1-Fe3 (Me=Fe, Cu), para as amostras sintéticas de goethita substituídas, indicam a ausência de efeito estérico, sugerindo que o cobre não é o seu próprio segundo vizinho, isto é, haveria apenas a ligação Cu-Fe e não Cu-Cu.

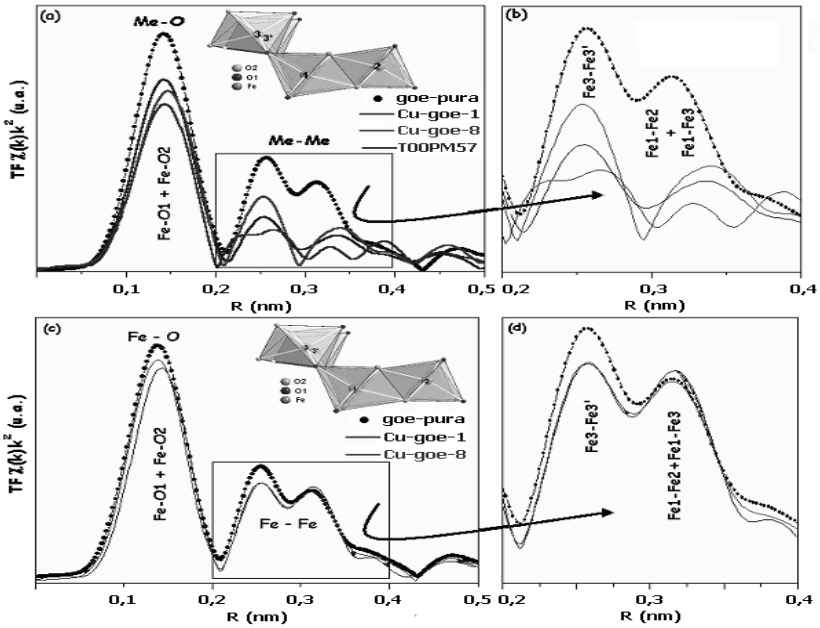


Figura 4 - (a) Módulo da transformada de Fourier das amostras sintéticas de goethita contendo cobre (Cu-goe-1 e Cu-goe-8) e natural (T00PM57) na borda do cobre comparado à amostra sintética de goethita pura (goe-pura) na borda do ferro e **(b)** detalhe para segunda esfera de coordenação correspondente as contribuições metal-metal; **(c)** módulo da transformada de Fourier das amostras sintéticas de goethita pura (goe-pura) e contendo cobre (Cu-goe-1 e Cu-goe-8) na borda K do Fe e **(d)** detalhe para segunda esfera de coordenação.

Para a amostra de goethita natural (T00PM57) a análise dos espectros mostrou que o ambiente estrutural no qual os átomos de cobre estão inseridos não é o mesmo que o ferro na amostra pura (goe-pura). As diferenças observadas nas amplitudes do pico Me-Me para a amostra de goethita pura e as substituídas, mostraram que o sítio do Fe, em todas as amostras e direções cristalográficas, está mais ordenado que o do Cu. As amostras de goethita contendo cobre apresentaram distâncias Cu-Cu, nos eixos *a* e *c*, maiores que as distâncias Fe-Fe na amostra de goethita pura, evidenciando uma deformação no sítio ao qual o cobre está inserido.

A associação dos resultados das análises químicas e da difração de raios X, mostrou que a incorporação de Cu(II) na goethita ocorre por uma limitada substituição isomórfica (~3,9 mol%). Em teores de cobre superiores, haverá a formação de uma outra fase mineralógica, hematita (α-Fe_2O_3). No decorrer da incorporação, há um aumento sistemático do *eixo-a* da cela unitária evidenciando uma substituição isomórfica entre cobre-ferro. Não foram observadas significantes alterações para o *eixo-b*, porém, as diminuições no *eixo-c*, para as amostras de goethita substituídas, refletiram uma relativa instabilidade da estrutura cristalina, ao longo deste eixo cristalográfico, como sendo a principal direção das pontes de hidrogênio e, ainda, as distorções observadas nos encadeamentos de octaedros podem ser atribuídas ao efeito Jahn-Teller produzido pelo Cu(II). A análise quantitativa dos ajustes do sinal de EXAFS das amostras de goethita, natural e sintética, mostrou que as diferenças nas distâncias Me1-Fe2 (*eixo-a*) e Me1-Fe3 (*eixo-c*) (Me=Fe, Cu), indicam a ausência de efeito estérico, a existência de deformação no sítio do Cu e, ainda, que o cobre não é o seu segundo vizinho, ou seja, haveria apenas a ligação Cu-Fe e não Cu-Cu.

Estes resultados podem explicar, por exemplo, tanto o enriquecimento em cobre em depósitos lateríticos (chapéu de ferro de O'Toole - Fortaleza de Minas - MG) observado por Imbernon, 1998 como justificar a imobilização do Cu(II) em "*red beds*" encontrada por Rose & Bianchi-Mosquera, 1993.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Carvalho-e-Silva, M.L.M., Ramos, A.L., Tolentino, H.C.N., Enzweiler, J., Netto, S.M., Alves, M..M. 2003. Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral*., 88, pp. 876-882.

Imbernon, R.A.L. (1998) – Os chapéus de ferro associados aos depósitos de Canoas (Pb-Zn-Ag), Adrianópolis (PR) e O'Toolle (Cu-Ni-EGP), Fortaleza de Minas (MG) – caracterização textural, mineralógica e geoquímica. São Paulo, 119p. (Tese de Doutoramento) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

James, R.O.; Barrow, N.J. 1981. Copper reactions with inorganic components of soils including uptake by oxides and silicates minerals. *In:* Copper in Soils and Plants (eds.) Loneragan, J.F.; A.D. Robson and Graham, R.D., Academic Press, Sidney, pp. 47-68.

Müller, J.P.; Manceau, A.; Calas, G.: Allard, T.; Ildefonse, Ph. & Hazemann, J-L. 1995. Crystal chemistry of kaolonite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *Am. Journ. of Sci*., 295, pp. 1115-1155.

Rehr, J.J.; Mustre de Leon, J.; Zabinski, S.I.; Albers, R.C., 1991. Theoretical X-ray absorption fine structure standards. *J. Am. Chem. Soc*., 113, pp. 5135-5145.

Roisnel, T; Carvajal, J.R., 1999. FullProf: new software to Rietveld refinements. www-llb.cea.fr/winplotr/winplotr.htm.
Rose, A.W.; Bianchi-Mosquera, G.C., 1993. Adsorption of Cu, Pb, Zn, Co, Ni and Ag on goethite and hematite: a control on metal mobilization from red beds into stratiform copper deposits. *Econ. Geol.*, 88, pp. 1226-1236.
Schwertmann, U.; Cornell, R.M. 1991. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. 236p. VCH, New York.
Schwertmann, U.; Pfab, G. 1994. Structural vanadium in synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, pp. 4349-4352.

LITOGEOQUÍMICA DA PROVÍNCIA GRANITÓIDE BRASILIANA DA FAIXA DE DOBRAMENTOS PARAGUAI

J.C. Manzano [1], A.M. Godoy [2], L.M.B. de Araújo-Ruiz [1], A.S. Ruiz [2]

[1] Pós- graduação, Universidade Estadual Paulista – UNESP, lmbar@gmail.com
[2] Universidade Estadual Paulista - UNESP/IGCE/DPM, mgodoy@rc.unesp.br
[3] Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT/DRM, asruiz@gmail.com

ABSTRACT
Late- to post- tectonic Brazilian Granitic Province from the southeast of Mato Grosso do Sul and Mato Grosso region, center western Brazil, can be divided into two major groups and/or magmatic events and it is related to the evolution of the Paraguai Folded Belt constituted by epimetamorphites. South portion crops out in the Mato Grosso do Sul State and is constituted by the Taboco, Rio Negro, Coxim and Sonora massifs. The north portion crops out in the Mato Grosso State and is constituted by the São Vicente, Araguaiana and Lajinha batholiths. Lithogeochemical aspects from northern granites point to Type-I granites generated in an environment of continental collision and/or post- collisional decompression. Southern granites are Type-I generated into a sin-collisional continental arc environment with the exception of some pre-collisional facies from the Rio Negro Massif. Granitic rocks are characterized by a Type-I magmatism generated into a pre-, sin- and post- collisional environment with melting of material from heterogeneous lower crust. They are distinctive and no cogenetic suggesting to this province the generation by diversified magmas at different levels of fractioning reaching more steady consolidated environments at the end of the collisional event in the southeastern Amazonian Craton.
Keywords: lithogeochemistry, granites, Brazilian Orogeny, Cuiaba Group.

INTRODUÇÃO

A Província Granítica Brasiliana tardi- a pós-tectônica do sudeste matogrossense encontra-se relacionada à evolução do Cinturão Paraguai, intrusiva em rochas metassedimentares do Grupo Cuiabá e podem ser distinto em dois grandes grupos e/ou eventos magmáticos. A parte sul aflora em MS e é constituída pelos maciços Taboco, Rio Negro, Coxim e Sonora. Ocorrem na forma de intrusões alongadas, alinhadas segundo NNE-SSW expostos nos contrafortes erosivos da Serra de Maracaju, definida pelo contato entre o Grupo Cuiabá e a Formação Furnas e recobertos parcialmente pelos sedimentos das bacias do Pantanal e do Paraná. A parte norte aflora em MT e é constituído pelos batólitos São Vicente, Araguaiana e Lajinha. Constituem intrusões de dimensões batolíticas, o primeiro intrudido na região da inflexão das rochas do Grupo Cuiabá de NNE-SSW para ENE-WSW e os demais no extremo leste da faixa, controlados pela Zona de Cisalhamento Araguaia e parcialmente recobertos por sedimentos da Bacia do Araguaia. Apesar de estas rochas representarem um importante registro do magmatismo tardi a pós-tectônico do sudeste Mato-grossense, raros são os estudos em detalhe (Godoy et al., 2005a,b e Manzano et al., 2005, 2007), além dos trabalhos regionais (escala 1:1.000.000) das Folhas Radambrasil (Goiás, Cuiabá, Corumbá e Campo Grande).

GEOLOGIA LOCAL

A Província Granítica Brasiliana tardi- a pós-tectônica do sudeste matogrossense é constituída na parte norte pelos batólitos São Vicente, Araguaiana e Lajinha e a parte sul pelos maciços Taboco, Rio Negro, Coxim e Sonora que apresenta feições geológicas e mineralógicas que permitem a identificação de dois conjuntos menores de granitóides discriminados devido a sua mineralogia e padrão geoquímico, os da parte meridional (Taboco e Rio Negro) e os da parte setentrional (Coxim e Sonora) (Fig. 1).

O **Granito Taboco** é constituído por pequenos corpos que se dispõem alinhado grosseiramente segundo NE-SW, acompanhando a linha de contato entre o Grupo Cuiabá e a Formação Furnas. A maior ocorrência constitui um *stock* com cerca de 12 km^2 de área aflorante e está separado das demais por sedimentos da Formação Furnas. São rochas de coloração rosada a cinza-claro, granulação média a fina e porfirítica, sendo que as rochas próximas à zona de contato com o Grupo Cuiabá, assumem feições predominantemente de granulação fina. São compostos essencialmente por feldspatos (microclínio), plagioclásio e quartzo, além de biotita e raras hornblendas, opacos, zircão, apatita e minerais de alteração como clorita, epidoto e sericita.

O **Granito Rio Negro** aflora à margem direita do Rio Negro no limite ocidental da serra de Maracaju. Caracteriza-se morfologicamente como um anfiteatro erosivo, na porção interna deste anfiteatro, mais arrasada, o granito em grande parte está encoberto pelos sedimentos coluviais quaternários e depósitos detríticos. O maciço pode ser dividido em quatro fácies que são representadas por monzogranitos a biotita monzogranitos, granodioritos e quartzo monzonitos de granulação grossa a média e coloração variando do esbranquiçado ao cinza-escuro. Apresentam textura granular hipidiomórfica, com granulação variando de fina a grossa e mineralogia formada por quartzo, microclínio, oligoclásio/andesina, biotita e hornblenda, titanita, zircão, opacos, apatita, epidoto e clorita.

O **Granito Coxim** possui uma distribuição na forma de delgada faixa com cerca de 70 km de comprimento e 1 km de largura, orientada segundo nordeste, ao longo da linha de escarpas da borda noroeste da Bacia do Paraná. É composto dominantemente por monzogranitos a localmente granodioritos leucocráticos de coloração avermelhada,

inequigranulares, mas em alguns tipos ocorrem pórfiros de até 5 mm, isotrópicos a localmente cataclásticos próximo ao contato com as rochas encaixantes e são constituídos por microclínio, oligoclásio, quartzo, biotita, opacos, clinozoizita, allanita, apatita, clorita e sericita.

O **Granito Sonora** aflora à margem direita do Rio Sonora no limite ocidental da Serra de Maracaju. Não se encontra exposto ocorrendo nas escavações da Usina Hidroelétrica de Sonora na divisa MT/MS. Dispõem-se no mesmo alinhamento e intrusivo nos metassedimentos do Grupo Cuiabá. É constituído por sienogranitos leucocráticos de coloração vermelha, ineqüigranulares, granulação média a fina, isotrópica e localmente cataclástica, composto por microclínio, oligoclásio, quartzo, biotita, além de opacos, titanita, apatita, clorita e epidoto.

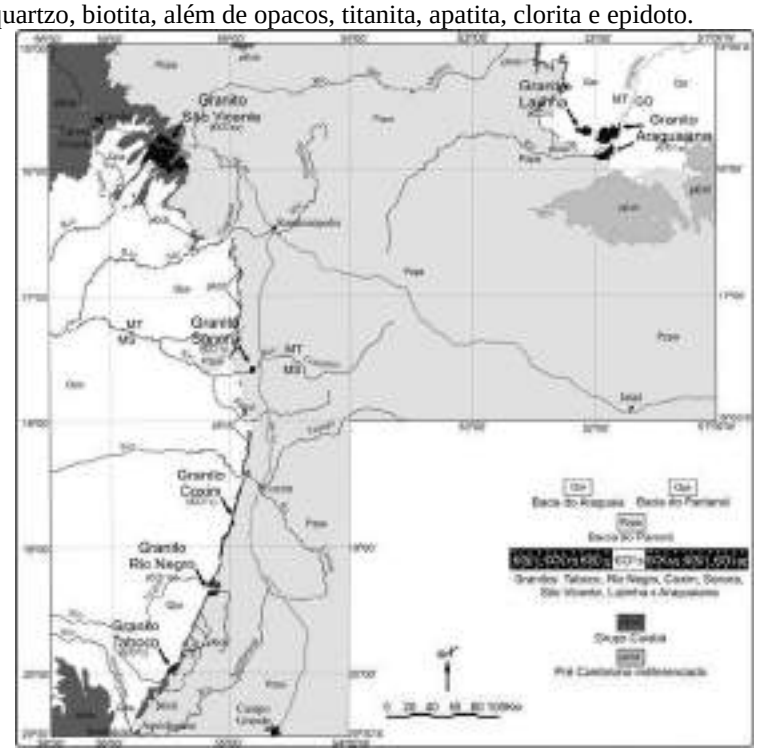


Figura 1. Mapa geológico simplificado e de localização dos corpos granitóides Brasilianos de MT e MS.

O **Batólito Granítico São Vicente** é um corpo de composição essencialmente sienogranítica e subordinadamente monzogranítica, alojado no estágio tardi-cinemático do evento Brasiliano. Os litotipos predominantemente são representados por biotita–granitos e muscovita biotita-granitos, sendo possível a individualização inicial de quatro fácies texturais: a fácies eqüigranular grossa a porfirítica, tendo a sua maior expressão em faixa circunscrita às bordas de contato; a fácies porfirítica de matriz média a equigranular média, ocupando a zona central do corpo; a fácies equigranular fina a porfirítica, distribuída na região sudeste do batólito e a fácies pegmatítica restrita à zona noroeste do maciço. São rochas isotrópicas, ineqüigranulares, leucocráticas, de coloração rósea ou localmente cinza, de granulação fina a grossa e/ou porfirítico, rapakivi ou não, localmente cataclástico e composto por ortoclásio, oligoclásio/ andesina; quartzo intersticial e biotita. Como acessórios exibe apatita, zircão, magnetita, pirita, allanita e mais raramente fluorita e como minerais de alteração apresenta epidoto, muscovita, sericita, hematita, clorita e calcita.

Os batólitos Araguaiana e Lajinha encontram-se intrudidos no Grupo Cuiabá e apresentam-se parcialmente recobertos pelos sedimentos da Bacia do Araguaia. Nas rochas do **Batólito Araguaiana** são individualizadas duas fácies, de composição monzogranítica e leucocrática, uma de coloração rosa a rosa-avermelhada e a outra cinza. As texturas que ocorrem com maior freqüência são as porfiríticas com presença ou ausência de feições rapakivi, imersos em uma matriz de granulação média a grossa de composição quartzo-feldspática e biotita, mas termos eqüi-ineqüigranulares, aplíticos e pegmatóides são existentes. A segunda se diferencia pela textura porfirítica, apresentando porcentagens menores de fenocristais e pela coloração cinza. As fácies ocorrem controladas pela Zona de Cisalhamento do Araguaia que é responsável pela estrutura fortemente foliada e cataclasada. As rochas são constituídas por biotitas-granitos de composição sieno a monzogranítica, isotrópicas a localmente foliados, constituídas por microclina pertítica; quartzo; oligoclásio e/ou andesina. Os minerais de quantidade subordinada são definidos por biotita discretamente cloritizada e com muitas inclusões de zircão; anfibólio (ferro-pargasita) é raro e ocorrem na fácies de composição dominante monzograníticas, além de zircão, titanita, allanita, apatita e opacos. Localmente, observam-se veios micrograníticos e de enclaves microgranulares félsicos.

O **Batólito Lajinha** apresenta caráter isotrópico; a ausência de anfibólio e a sua textura variando de inequigranular a discretamente porfirítica, constituem as suas principais diferenças do Granito Araguaiana. São constituídos por sieno a monzogranitos, isotrópicos a localmente e fracamente deformados, composto por microclínio pertítico; quartzo, plagioclásio exibindo alteração proeminente (saussuritização) principalmente no núcleo, sugerindo uma discreta zonação normal, biotita, zircão, apatita, titanita, epidoto, clorita e sericita.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

As análises químicas das rochas destes maciços e batólitos foram realizadas no LABOGEO-IGCE/UNESP-Rio Claro. A assinatura tectônica dos maciços da parte sul define-os como do Tipo I sin-colisional, com exceção para o Rio Negro que apresenta caráter pré-colisional, mas formados em possíveis ambientes de arco continental, enquanto que os da parte norte apresentam caráter pós-colisional em possível ambiente intraplaca, com exceção para o Araguaiana que mostra caráter sin-colisional, formado em possíveis ambientes de arco continental (Fig. 2A, B, C).

O comportamento geral dos Elementos Terras Raras das diversas faciologias dos maciços da porção sul, em relação ao padrão adotado para meteoritos condríticos (Boynton, 1984), mostrados nas Fig. 2D a G, apresentam os padrões de distribuição que podem ser distintos em dois conjuntos menores: os do sul Taboco (Fig. 2D) e Rio Negro (Fig. 6E) apresentam-se com uma assimetria menor, gerados por um leve enriquecimento em LREE em relação ao empobrecimento em HREE, fraca anomalias de Eu, mas com uma disposição subparalela muito regular entre as fácies destes maciços, com exceções para fácies mais tardias. Para os maciços do norte Coxim (Fig. 2F) e Sonora (Fig. 2G) torna-se mais acentuada a assimetria do conteúdo de REE, maiores valores de anomalias de LREE e incremento das anomalias negativas de Eu à medida que se tornam mais diferenciados. Para as rochas da parte norte (Fig. 2H a J) apresentam suave assimetria, anomalias negativas de Eu, altos valores de LREE e elevados de HREE, com exceção do São Vicente (Fig. 2H) que apresenta forte assimetria, definida pelo empobrecimento de HREE.

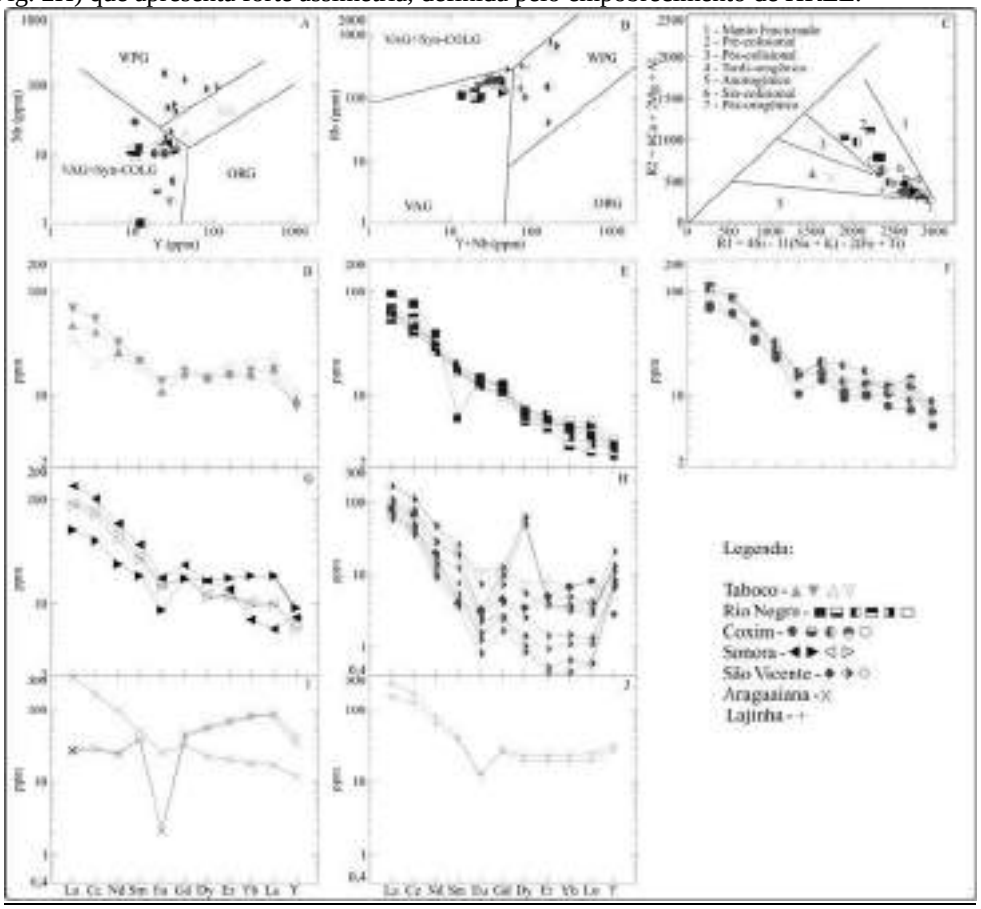


Figura 2. Diagramas de classificação tectônica de Pearce at al., 1984 (A e B) e Batchelor & Bowden, 1985 (C). Diagramas de elementos terras raras: (D, E, F, G, H, I, J) normalizados pelo condrito Boynton, 1984.

As análises dos REE das fácies do Maciço Taboco (Fig. 2D) apresentam valores de $[La/Yb=3,40]_N$ e suave anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,71]_N$ e um padrão fraco de assimetria definido pelos valores de Ce/Sm=1,91 em relação à Gd/Yb=1,02. O Maciço Rio Negro (Fig. 2E) possui uma relação lantânio/itérbio normalizada de $[La/Yb=14,91]_N$ e fraca anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,63]_N$ e um padrão leve de assimetria, definido pelos valores de Ce/Sm=2,89 em relação à Gd/Yb=2,54. As amostras do Maciço Coxim (Fig. 2F) mostraram valores de $[La/Yb=8,83]_N$ e aumento da anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,92]_N$ e um padrão mais forte de assimetria definido pelos valores de Ce/Sm=2,69 em relação à Gd/Yb=1,81. As fácies do Maciço Sonora (Fig. 2G) mostram valores de $[La/Yb=9,98]_N$ e suave anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,67]_N$ e um padrão de assimetria definido pelos valores de Ce/Sm=2,60 em relação à Gd/Yb=1,95.

O valores das REE das fácies das rochas São Vicente (Fig. 2H) apresentam valores de $[La/Yb=55,60]_N$ e forte anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,59]_N$ e um padrão de assimetria definido pelos valores de Ce/Sm=1,91 em relação à Gd/Yb=1,02. Para as rochas do Batólito Lajinha (Fig. 2I) têm-se valores de $[La/Yb=8,68]_N$ e aumento das anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,37]_N$ e um padrão suavizado de assimetria marcado pelos valores de

Ce/Sm=1,56 em relação à Gd/Yb=0,95. O Batolito Araguaiana (Fig. 2J) apresenta dois padrões distintos na distribuição dos REE, um com $[La/Yb=5,35]_N$ e fraca anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,23]_N$ e um padrão de leve assimetria definido pelos valores de Ce/Sm=7,27 em relação à Gd/Yb=2,59 e outro com $[La/Yb=5,35]_N$ e fraca anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,23]_N$ e um padrão leve de assimetria definido pelos valores de Ce/Sm=7,27 em relação à Gd/Yb=2,59.

A evolução geológica da região inicia-se no Proterozóico Médio/Superior com a deposição de uma seqüência supracrustal (Grupo Cuiabá) em bacia tipo *rift* e durante o Brasiliano teríamos um processo colisional com granitogênese de natureza eminentemente cálcio-alcalina, associada à uma tectônica rúptil com formação de zonas de cisalhamento transcorrente com *emplacement* dos maciços em estruturas transtratívas do tipo *pull-apart*, que facilitam a ascensão destes magmas e são reativados no final do brasiliano, condicionando sua forma, bem como afetando tardiamente suas bordas.

Os dados geológicos e geoquímicos analisados obtidos das rochas granitóides da região sul, permitem defini-los como um magmatismo, gerado em ambiente colisional com fusão de material da crosta inferior heterogênea, apresentando-se distintos, sugerindo que esta suíte intrusiva foi gerada por magmas diversificados e em níveis de fracionamento distintos para cada maciço. As rochas definem dois conjuntos geoquímicos bem distintos tanto pela variação de elementos maiores (Godoy et al. 2007), quanto ao REE, evidenciando seqüencialmente um aumento no gau de diferenciação dos maciços da parte meridional para a setentrional, bem como seu caráter mais tardio. Os dados geoquímicos que se mostram mais diferenciados sugerem a intensificação do processo de fracionamento do magma inicial, através da remoção dos plagioclásios e enriquecimento de feldspato potássio e conseqüentemente elevando os níveis de LREE. Enquanto a parte meridional deste conjunto apresenta-se mais enriquecida em plagioclásio e hornblenda e, portanto, inversa do padrão do conjunto setentrional.

Para os granitóides da parte norte, é possível defini-los como granitos epizonais a mesozonais, tardi- tectônico e representando intrusões tardias no ciclo magmático. O magmatismo é distinto e não cogenético, gerado em ambiente de colisão continental e/ou de descompressão pós-colisional, que alcançam ambientes mais estáveis de consolidação ao final do evento colisional no SE do Cráton Amazônico.

AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro da FAPESP (proc. nº 05/60371-6)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Batchelor R. A. & Bowden P. 1985. Petrogenetic Interpretation of Granitc Rock Series Using Multicationic Parameters. Chemical Geology, **48**:43-55.

Boynton W. V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. In: Henderson P. (ed.) *Rare-Earth Elements Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 526p.

Godoy A. M., Ruiz A. S., Araújo-Ruiz L. M. B., Manzano J. C., Souza M. Z. A., Matos J. B. 2004. Caracterização Geológica dos Granitóides Brasilianos Pós-Tectônico da Faixa de Dobramentos Paraguai do Sudeste Matogrossense. *In*: SBG: Cong. Bras. Geol., 42, *Anais*, CD-ROOM.

Godoy A. M., Ruiz A. S., Manzano J. C., Araújo-Ruiz L. M. B., Souza M. Z. A., Matos J. B. 2005. Padrão Geoquímico dos Granitóides Brasilianos da Faixa Paraguai no Estado de Mato Grosso. *In*: SBG: Cong. Bras. Geoq., 10 e Simp. Geoq. Países do Mercosul, 2, *Anais*, CD-ROOM.

Godoy A. M., Ruiz A. S., Manzano J. C., Araújo-Ruiz L. M. B., Souza M. Z. A., Matos J. B. 2005. Litogeoquímica dos Granitóides Brasilianos Pós-Tectônicos do Mato Grosso Sul. *In*: SBG: Cong. Bras. Geoq., 10 e Simp. Geoq. Países do Mercosul, 2, *Anais*, CD-ROOM.

Godoy A. M., Ruiz A. S., Manzano J. C., Araújo-Ruiz L. M. B. 2007. Os Granitóides Brasilianos da Faixa de Dobramentos Paraguai. Geologia USP – Série Científica, **7**: 29-44.

Manzano J. C., Godoy A. M., Ruiz A. S., Araújo-Ruiz L. M. B., Sousa M. Z. A., Matos J. B. 2005. Os Granitóides Brasilianos Pós-Tectônicos da Faixa Paraguai. *In*: SBG: Simp. Geol. Centro-Oeste, 10, *Boletim*, pp 153-154.

Manzano, J.C., Godoy, A.M., Araújo-Ruiz, L.M.B. de, Ruiz, A.S. 2007. Controle Deformacional dos Granitóides da Faixa de Dobramentos Paraguai, MS. *In:* SBG: Simp. Nac. Est. Tec. 11, *Anais*, p. 201-295.

CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NA SERAPILHEIRA DE *Rhizophora mangle* DO MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO, BRASIL

Lígia Macabu Ribas [(1)], Elaine Bernini [(1)] e Carlos Eduardo Rezende [(1,2)]

[(1)] Universidade Estadual do Norte Fluminense. Centro de Biociências e Biotecnologia. Laboratório de Ciências Ambientais. UENF Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, CEP 28013-600 Campos dos Goytacazes (RJ). E-mail: ligiamr@uenf.br, bernini@uenf.br, crezende@uenf.br
[(2)] Professor Colaborador do Programa de Estudos Ambientais da Washington and Lee University e Pesquisador Afiliado do Programa de Estudos Ambientais para América Latina e Caribe da Fairfield University.

ABSTRACT

The concentration of heavy metals (Cu, Mn, Zn, Al e Fe) were studied in litterfall of *Rhizophora mangle* in Paraiba do Sul estuary collected during 2005. All samples were sorted in leaves, wood, flower, fruit, seedlings and trash. The annual concentration of heavy metals found was Fe>Al>Mn>Zn>Cu. The fraction trash showed the highest concentration of Fe, Al, Zn e Cu. The fraction wood was caracterized by high Mn oncentration. The results showed that heavy metal concentration of *R. mangle* leaves is a funtion of particular phisiology of the Rhizophoraceae.

RESUMO

As concentrações de metais pesados (Cu, Mn, Zn, Al e Fe) foram estudadas na serapilheira de *Rhizophora mangle* no estuário do rio Paraíba do Sul coletadas em 2005. Todas as amostras foram separadas em folhas, madeira, flor, fruto, propágulo e resto, A concentração anual de metais pesados encontrada foi Fe>Al>Mn>Zn>Cu. A fração resto mostrou maiores concentrações de Fe, Al, Zn e Cu. A fração madeira foi caracterizada pela maior concentração de Mn. Os resultados mostraram que a concentração de metais pesados de folhas de *R. mangle* é uma função da fisiologia particular das Rhizophoraceae.

1. INTRODUÇÂO

No ecossistema de manguezal, a serapilheira é a principal fonte de nutrientes e detritos orgânicos para as áreas costeiras tropicais. Este material é disponibilizado aos consumidores, por meio da cadeia de detritos, contribuindo para o aumento da produtividade de vertebrados e invertebrados marinhos (Almeida, 2001). A quantidade de elementos químicos estocada na serapilheira produzida, acumulada e/ou exportada nos ecossistemas de manguezal depende da quantidade e da qualidade dessa serapilheira e de um balanço entre vários processos, principalmente, os biológicos e por processos físicos tais como amplitude das marés. Portanto, a serapilheira além de ser um considerável reservatório de elementos, também controla a dinâmica de reciclagem dos mesmos (Delitti, 1995).

Embora o maior estoque de metais pesados esteja no sedimento, a serapilheira também se destaca por sua importância na ciclagem dos metais, pois são transferidos para o sedimento, incorporados à matéria orgânica e, eventualmente, disponibilizados pela decomposição (Silva et al., 1998). O presente estudo tem como objetivo geral avaliar a dinâmica sazonal da concentração metais pesados na serrapilheira do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

2. ÁREA DE ESTUDO

A bacia do Paraíba do Sul é uma das que integram a região hidrográfica do leste. A área desta bacia é de 57.000 km^2 e representa 30% a mais do que a área total do Estado do Rio de Janeiro (~ 44.000 km^2). O manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul é o maior da região Norte Fluminense, com aproximadamente 800 ha, cuja floresta é constituída por *A. germinans*, *L. racemosa* e *R. mangle* (Fig. 1). O clima predominante é o do tipo Aw (quente e úmido com chuvas de verão), com temperatura média mínima de 19ºC e média máxima de 24ºC. A precipitação anual encontra-se entre 1.000 e 1.300 mm. O estuário está sob o regime de micro-marés, com marés semidiurnas. Baseado em dados do Terminal da Ponta do Ubu, Estado do Espírito Santo (20º44'S; 40º32'W), no período entre 2001 e 2002, a média das marés foi de 0,8 m, com intervalo médio de 0,2 e 1,3 m (DHN, 2001).

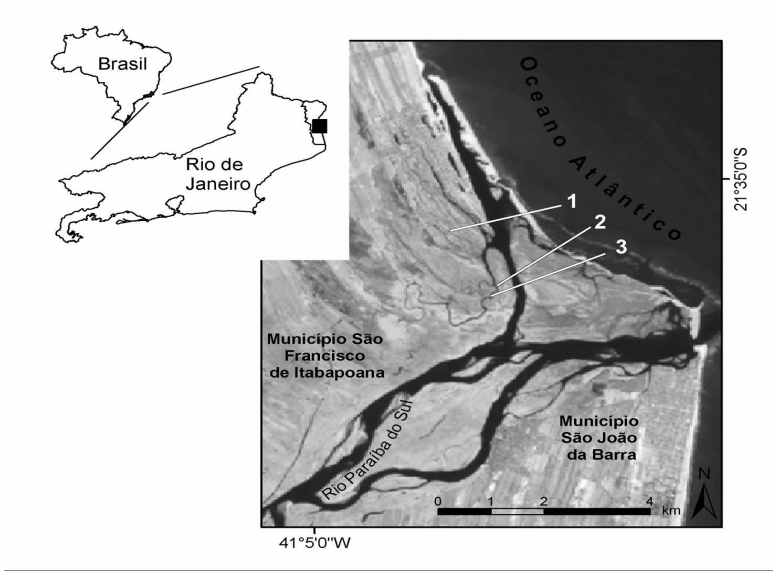


Figura 1: Localização dos sítios de estudo no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. (Sítio 3: Bosque monoespecífico de *Rizhophora mangle*).

3. MATERIAL E MÉTODOS

A serapilheira foi coletada através de cestas coletoras (0,49 m^2) de Jan/05 a Dez/05 num bosque monoespecífico de *Rhizophora mangle*, no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. A serapilheira foi seca a 80ºC/48h e separada nas frações folhas, madeira, flor, fruto, propágulo e resto.

Visando a obtenção de massa para a análise química, as amostras da produção de serrapilheira referentes às diferentes frações (frutos, flores, madeira, propágulo e resto) foram compostas por tempo. Realizou-se uma divisão em quatro tempos, considerando cada tempo de três meses. Os tempos correspondentes a cada período foram: Tempo1 - Janeiro a Março/05; Tempo 2 - Abril a Junho/05; Tempo 3 - Julho a Setembro/05 e Tempo 4- Outubro a Dezembro/05. A fração folhas foi analisada mensalmente. Alíquotas de 0,5g de amostra seca foi digerida em bombas de teflon utilizando 10 ml de HNO_3 e 4 mL de HF concentrados. Os extratos foram aquecidos a 130ºC por cerca de 6 h, resfriados, redissolvidos em ácido nítrico 0,5N e filtrados (filtro Quanty, abertura 25 μm). Os elementos Cu, Mn, Zn, Al e Fe foram determinados no equipamento ICP-AES.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração média dos nutrientes na serapilheira produzida anualmente seguiu a seguinte ordem decrescente: Fe>Al>Mn>Zn>Cu (Tab. 1). A fração resto apresentou maiores valores para os elementos determinados, com exceção do Mn, que teve maior participação da fração madeira e folhas. De acordo com Panitz (1986) o elemento Mn acumula-se nas folhas e apresenta pequena capacidade de transporte nas plantas de mangue. Elevadas concentrações de metais pesados encontradas na fração resto pode estar associado ao estágio de decomposição dos diferentes tecidos que compõem este grupo. Segundo Ramos e Silva (2006) tecidos foliares tendem acumular menores concentrações de metais pesados, enquanto tecido perenes acumulam grandes concentrações de metais. As concentrações médias de metais em folhas de *R. mangle* do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul estão próximas aos dados descritos por Silva *et al.* (1998) para folhas de *R. mangle* em Itacurussá/RJ (Mn= 230 $\mu g.g^{-1}$, Fe= 116$\mu g.g^{-1}$ e Zn=5,5$\mu g.g^{-1}$).

A concentração de metais encontradas por Almeida (2001) para folhas de *R. mangle* no Canal da Passagem, Vitória/ES, variou de 2,4 a 1,2 $\mu g.g^{-1}$ para Cu; de 112 a 181 $\mu g.g^{-1}$ para Mn; de 4,8 a 7,6 $\mu g.g^{-1}$ para Zn; de 46,0 a 119 $\mu g.g^{-1}$ para Al e de 183 a 514 $\mu g.g^{-1}$ para Fe. A variação anual da concentração de metais de folhas de *R. mangle* deste estudo são mostradas na Fig 2. Bernini et al.(2006) estudando composição química de folhas de *Avicennia germinans, Rhizophora mangle e Laguncularia racemosa* encontrou os menores valores de metais pesados para *R. mangle. Rhizophora* é um gênero sal-excludente, e este mecanismo que controla a entrada de sais e também afeta a absorção de metais pesados.

A tabela 2 mostra a variação da concentração de metais pesados das frações: madeira, flor, fruto, propágulo e resto da serapilheira do manguezal do rio Paraíba do Sul.

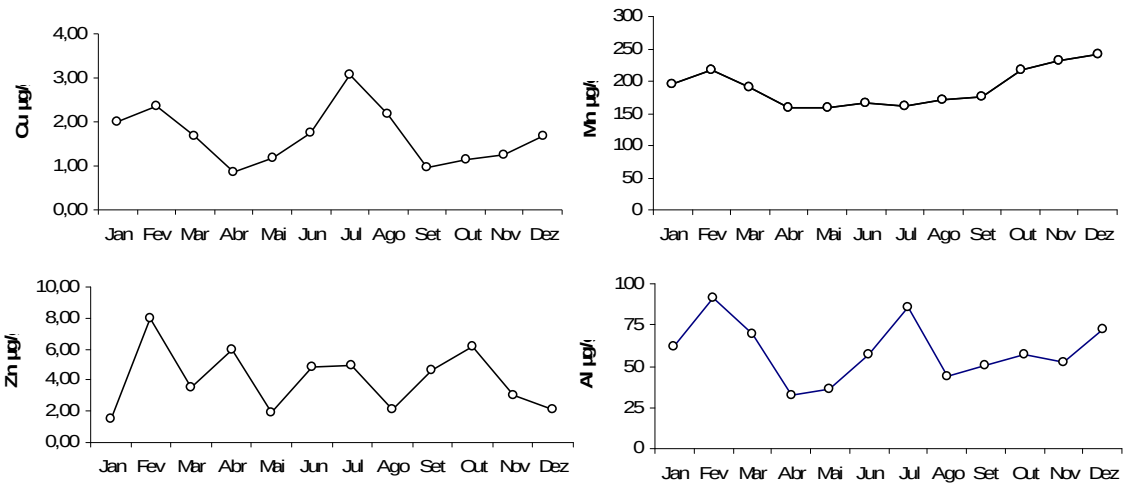
Tabela 1: Média e desvio padrão das concentrações de metais pesados das frações da serapilheira produzida em um ano no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul

Frações	Cu	Mn	Zn	Al	Fe
			µg.g^{-1}		
Folhas	1,8±0,6	190±29,8	4,0±3,2	59,3±18,3	111 ±20,8
Madeira	3,3±1,2	299±6,4	2,3±1,8	98,5±13,9	129±4,5
Flor	3,1±1,5	94,3±4,8	1,6±0,8	20,1±9,7	22,4±7,9
Fruto	4,9±1,0	81,6±2,4	0,6±0,6	8,9±4,5	18,5±9,2
Propágulo	5,6±2,5	8,4±5,5	1,3±0,3	17,0±2,9	11,3±3,0
Resto	9,4±1,8	241±34,8	21,1±2,4	1440±8,9	1699±1,8

Tabela 2: Variação da concentração de metais pesados das frações: madeira, flor, fruto, propágulo e resto da serapilheira do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Os valores em negrito indicam média e desvio padrão abaixo

Tempo 1						**Tempo 2**					
Frações	Cu	Mn	Zn	Al	Fe	Frações	Cu	Mn	Zn	Al	Fe
			µg.g^{-1}						µg.g^{-1}		
Madeira	**1,8**	**267**	**1,4**	**115**	**96,5**	Madeira	**2,8**	**266**	**<0,2**	**99,0**	**103**
	0,8	9,3	0,6	0,9	1,4		0,9	14,9	-	7,7	12,4
Flor	**2,3**	**93,6**	**2,2**	**34,6**	**32,6**	Flor	**1,4**	**80,2**	**1,03**	**14,4**	**17,4**
	2,9	1,8	2,0	10,4	8,1		0,5	4,0	0,4	7,6	8,0
Fruto	**5,5**	**80,3**	**1,3**	**13,6**	**31,6**	Fruto	**6,0**	**79,7**	**0,25**	**11,6**	**11,5**
	1,5	14,2	2,6	1,7	3,5		1,0	9,2	0,3	9,7	11,8
Propágulo	**8,3**	**6,6**	**1,8**	**19,0**	**13,4**	Propágulo	**5,2**	**4,04**	**0,80**	**15,0**	**9,21**
	5,5	3,0	1,9	35,9	9,8		2,5	0,8	2,5	6,0	5,7
Resto	**11,0**	**203**	**21,1**	**1553**	**1220**	Resto	**6,9**	**261**	**17,8**	**2222**	**1674**
	1,9	19,1	3,0	64,0	22,1		0,5	16,9	3,6	13,0	14,1

Tempo 3						**Tempo 4**					
Frações	Cu	Mn	Zn	Al	Fe	Frações	Cu	Mn	Zn	Al	Fe
			µg.g^{-1}						µg.g^{-1}		
Madeira	**4,7**	**278**	**4,3**	**80,4**	**93,1**	Madeira	**3,7**	**386**	**1,1**	**102**	**227**
	0,2	7,5	2,7	0,1	2,6		0,2	2,6	2,3	9,1	4,5
Flor	**4,6**	**101**	**<0,2**	**16,4**	**24,7**	Flor	**4,2**	**103**	**<0,2**	**15,2**	**15,0**
	1,9	1,2	-	14,3	13,2		0,3	3,6	-	1,2	0,7
Fruto	**3,7**	**85,2**	**0,15**	**6,1**	**12,7**	Fruto	**4,4**	**81,5**	**<0,2**	**4,2**	**18,0**
	0,7	4,7	0,4	0,5	1,8		0,3	0,8	-	0,3	0,9
Propágulo	-	-	-	-	-	Propágulo	**3,2**	**14,5**	**<0,2**	**-**	**-**
	-	-	-	-	-		0,5	1,8	-	-	-
Resto	**10,2**	**222**	**23,4**	**797**	**677**	Resto	**9,6**	**278,9**	**22,3**	**188**	**1676**
	0,4	15,9	1,6	39,7	12,4		1,0	10,3	0,3	13,1	113



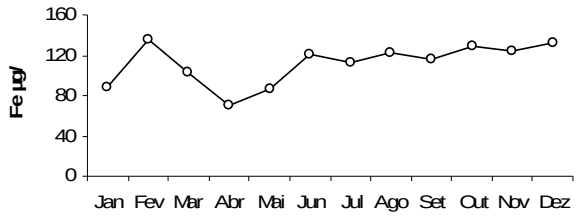


Figura 2: Variação mensal das concentrações de metais pesados em folhas de *R. mangle* do estuário do rio Paraíba do Sul

5. CONCLUSÔES

As frações que constituem a serapilheira proveniente do manguezal possuem características distintas, mas a abundância dos elementos apresenta a mesma distribuição ao longo do tempo. Alumínio e Cu apresentaram uma discreta variação temporal nos tecidos foliares com as maiores concentrações ocorrendo no período úmido e seco, sendo que o Fe apresentou um pico em fevereiro e após este período manteve as concentrações próximas a 120µg.g^{-1}. O Zn variou ao longo do tempo sem demonstrar nenhum padrão enquanto as maiores concentrações de Mn ocorreram no período úmido.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense pelo apoio logístico e uso da infra-estrutura do laboratório e ao Técnico Arizoli Antonio Rosa Gobo. O presente estudo faz parte do Projeto Instituto do Milênio Estuários que estuda a Transferência de Material na Interface Continente – Oceano (CNPq Proc. 420050/2005-1). CER recebe auxilio financeiro do CNPq (Proc. 306188/2004-0; 4788454/2004-8).

7. REFERENCIAS

ALMEIDA, R. (2001). Manguezal do Canal da Passagem, Vitória, Espírito Santo: Conteúdo e transferência de nutrientes na fração folhas da serapilheira. Dissertação de mestrado. USP

BERNINI, E.; SILVA, M.A.; CARMO, T.M. & Cuzzuol, G.R.F. (2006). Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. Revista Brasileira de Botânica, 29: 686-699.

DELITTI, W.B.C., (1995). Estudos de ciclagem de nutrientes: instrumentos para análise funcional de ecossistemas terrestres. Oecologia Brasiliensis, 1: 469-486.

DHN. Diretoria de Hidrografia e Navegação. Tábuas das marés. http://www.dhn.mar.mil.br/~dhn/servicos.htm em 01/06/01.

LACERDA, L.D., REZENDE, C.E., JOSÉ, D.V., WASSERMAN,J.C. & FRANCISCO, M.C. (1985). Mineral concentration in leaves of mangrove trees. Biotropica 17:260-262.

PANITZ, C.M.N. (1986). Produção e deocmposição de serapilheira no mangue do rio Itacorubi, Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil. Tese de Doutorado. UFSCAR

SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A. R. & REZENDE, C.E. (1998). The dynamics of heavy metals through litterfall and decomposition n a red mangrove forest. Mangroves and Salt Marshes 2: 149-157

RAMOS E SILVA; SILVA, A.P; OLIVEIRA, S.R. (2006). Concentration, stock and transport rate of heavy metals in a tropical red mangrove, Natal, Brazil. Marine Chemistry 99:2-11

IDENTIFICAÇÃO GEOQUÍMICA DA FONTE DE SEDIMENTOS QUE ATINGEM CORAIS EM ARMAÇÃO DOS BÚZIOS/ RJ

Godiva[1], D.; Evangelista[2], H.; Kampel[3], M.

1 Departamento de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista, s/nº - Centro - Niterói - RJ - Brasil - CEP 24020-150 *Email: danygodiva@yahoo.com.br;*
2 Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais (LARAMG), Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524 – Maracanã, Rio de Janeiro. Email: heitor@uerj.br.
3 Divisão de Sensoriamento Remoto, Instituto Nacional d Pesquisas Espaciais (INPE), Av. dos Astronautas, São José dos Campos. Email: milton@dsr.inpe.br.

ABSTRACT

Human activities at coast areas, temperature variations, ocean luminosity and sediment influx act on coral environment and could change population structure and diversity. These processes are potential causes of the occurrence of bleaching events. This work aims to identify potential sources of sediment that reaches the north side of Armação dos Buzios. It's possible to observe in this region the distribution of an endemic coral specie from Brazil (*Siderastrea stellata*), that occurs near to the beach with an easy access to systematic observations. In this work, the Macaé, the São João and the Una Rivers are considerate potential sources of sediment. Different rocks contain minerals, rare earth elements and radioisotopes from natural series of ^{238}U, ^{232}Th and ^{40}K with characteristics concentrations. The methodology combine some techniques, like as: remote sensing, aerogamaespectrometry, mineralogy, radiometric and rare earth analysis of bed load sediment to distinguish the probable sediment source. The remote sensing results identify seasonal standard of the extension of sediment plume influence. It's observed a significant correspondence among natural radionuclides activities, rare earth and mineralogy to sediment samples above corals and the sediment samples from Macae river.

Palavras chave: bacia hidrográfica, plumas de sedimento, termo-fonte.

INTRODUÇÃO

O ecossistema criado pelos corais protege os peixes pequenos, as algas e os moluscos da força das correntes marítimas, fornece alimentos em abundância e também refúgios contra predadores maiores (Laborel, 1969; Laborel, 1970 *apud* Castro *et* al. 1995). Nos últimos tempos, aumentou o interesse na compreensão dos processos responsáveis pela riqueza, diversidade e estrutura deste sistema (Segal & Castro, 2000).

Admite-se que o sedimento é um componente natural do ambiente coralino e os corais adaptam-se a esta condição (Morelock *et* al, 1979). Apesar desta afirmação, os sedimentos, em suspensão ou depositado, geralmente são reconhecidos como causadores de efeitos prejudiciais nas comunidades recifais (Mclaughlin *et* al. 2003). A canalização de rios, os dejetos provenientes de esgotos, a urbanização e o aporte terrígeno devido às chuvas são citados como causadores do aumento da introdução de sedimento no mar o que provoca efeitos nocivos sobre os corais (Torres, 2001). Sob condições de excesso na introdução de sedimento no sistema cria-se um ambiente de estresse em que aumenta o gasto energético do coral no processo de exclusão do sedimento do tecido vivo, podendo ocorrer a morte da colônia como o observado por Morelock *et* al. (1979).

A partir do emprego combinado de análises geoquímicas e da interpretação de imagens de satélite, este trabalho objetivou identificar os termos-fonte potenciais de aporte sedimentar que atingem os corais da Praia da Tartaruga, em Búzios - RJ. Foram considerados neste trabalho os Rios Macaé, São João e Una.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho empregou um conjunto de técnicas geoquímicas sobre amostras coletadas nos termos-fonte previamente postulados e sobre amostras de uma região de ocorrência coralina na face Norte de Armação de Búzios / Rio de Janeiro.

Para a análise radiométrica (espectrometria gama de alta resolução) as amostras de sedimento foram secas na estufa a uma temperatura de 60ºC por 24h, depois foram homogeneizadas e peneiradas nas frações de 0,71 mm; 0,50 mm; 0,25 mm; 0,125 mm e 0,075 mm. O sedimento depositado sobre as colônias de coral apresentou cerca de 80% do seu peso na fração de 0.25 mm. Portanto, esta fração foi usada como padrão de todos os sedimentos para a análise radiométrica. A detecção dos raios gama foi realizada utilizando-se de um detector de germânio hiperpuro anti-coincidência com uma eficiência de 20% e uma resolução de 2,5 kev. Os radionuclídeos de interesse neste trabalho foram ^{210}Pb, ^{235}U, ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Th, ^{214}Pb, ^{208}Tl, ^{228}Ra e ^{40}K. No caso dos radionuclídeos ^{235}U, ^{228}Th e ^{228}Ra suas detecções foram obtidas de forma indireta através dos radionuclídeos ^{234}Th, ^{212}Pb e ^{228}Ac, respectivamente.

Realizamos a mineralogia com as amostras maceradas por 8 h e, depois, secas em estufa a 50°C por 5 minutos. Em seguida, foi pesado 0, 001g de cada amostra de sedimento dos rios e sobre os corais para depois ser adicionado em cada porção 0,399 g de Brometo de Potássio (KBr) também pré-macerado, para atingir o total de 0,4 g. Após a homogeneização, separou-se 0,3g da amostra total para secar em estufa e sofrer posteriormente a prensagem (15 minutos no vácuo e mais 15 minutos na pressão de 9 toneladas). As pastilhas foram analisadas por FT-IR (*Fourier Transformation Infra-Red Spectrometry).* Os espectros foram obtidos pelo programa Spectrum 3.02. Foi feito o escaneamento do "background" para remover possíveis interferências na análise amostral e, depois, as pastilhas foram escaneadas. Um arquivo ASC foi gerado e no programa Excel foram calculadas as porcentagens dos minerais presentes nas amostras de acordo com os padrões adquiridos para aragonita, calcita, ilita, caulinita, quartz, sílica amorfa e albita.

Uma parte da metodologia adotada neste trabalho baseou-se na utilização da tecnologia de geoprocessamento para integrar diferentes componentes de uma base de dados já existente. O software utilizado para desenvolver este trabalho foi o Idrisi32, que nos permitiu destacar do mapa apenas a área correspondente às bacias hidrográficas de interesse no estudo, permitindo estabelecer para as bacias uma identidade radiométrica.O mapa com os parâmetros da geologia foi elaborado e disponibilizado Pela Fundação Centro de Informações e Dados do Estado do Rio de Janeiro (CIDE), na escala 1:1.000.000, no formato digital. Os dados aerogamaespectrométricos de e^{232}Th, e^{238}U e ^{40}K foram elaborados a partir de sobrevôos que foram realizados dentro do Projeto SP-RJ de levantamentos aerogeofísicos da CPRM.

Para uma melhor compreensão dos processos de dispersão de sedimentos, empregou-se técnicas de sensoriamento remoto como uma ferramenta de investigação visual da dinâmica das plumas de sedimento na área de estudo. Para tal, foram escolhidas imagens do sensor MODIS, assim como dos satélites CBERS e LANDSAT – 7. Desta forma, foi possível trabalhar com imagens de resoluções diferentes. A partir da série temporal do MODIS, relativa ao ano de 2003, analisamos as variações sazonais dos parâmetros: clorofila-*a* e coeficiente de atenuação difusa da irradiância descendente (*Kd*). A imagem LANDSAT 7 – ETM selecionada (órbita 216/76 e 216/75) corresponde à data de 13 de fevereiro de 2003, sendo a imagem representativa do verão. Já a imagem CBERS – CCD (órbita 149/125 e 149/124) é do dia 16 de julho de 2004 sendo, portanto, relativa ao período de inverno.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A radiometria mostrou que os valores da radioatividade do sedimento do Rio Macaé são muito superiores a todas as outras amostras. Observando que a radioatividade específica decai com a distância percorrida, conclui-se que os radionuclídeos sofrem um processo de deposição ao longo do transporte, sendo diluídos no espaço. Desta forma, a radioatividade no coral não pode ser explicada pelo aporte sedimentar dos rios Una e São João que apresentam radioatividade específica inferior à encontrada sobre os corais. Quanto à comparação do sedimento depositado sobre os corais e a amostra do Rio Macaé, observa-se uma proporcionalidade entre suas radioatividades específicas e, neste caso, a não equivalência entre eles seria explicada pela distância em torno de 40 km entre a foz deste rio e a localização dos corais.

Os resultados da aerogamaespectrometria foram submetidos à análise de variância, ANOVA, para as razões ^{40}K/ e^{232}Th e ^{40}K/ e^{238}U para as três bacias hidrográficas, e mostrou haver homogeneidade nos grupos para um intervalo de confiabilidade de 95%, não diferindo estatísticamente. Para a razão e^{232}Th / e^{238}U a ANOVA indicou não haver homogeneidade para as três bacias, indicando uma maior diferenciação para o Rio Macaé. O valor da razão e^{232}Th / e^{238}U (avaliado a partir da razão de seus filhos 208Tl/226Ra) para sedimento sobre os corais foi de 6,7 pertencente ao intervalo de confiabilidade de 95% obtido na população de dados do Rio Macaé 8,46 + 4,6, o que não se verifica para o conjunto Una + São João.

Os lantanídeos leves (La, Eu, Ce, Sm) assim como U total, Th total, Se, Zn e Co apresentaram contagens para o sedimento sobre os corais superiores aos detectados para os rios Una e São João e inferiores para a amostra do Rio Macaé. Já os lantanídeos pesados (Lu, Yb, Hf) foram mais detectados tanto no São João quanto no Macaé, sendo muito pouco perceptíveis para o rio Una. Os resultados da análise de cluster agrupam as amostras do rio Macaé e do sedimento sobre os corais e formam ramificações distintas para o São João e para o Una.

Com a mineralogia foi possível observar a presença de quartzo, sílica amorfa e albita para todos os sedimentos amostrados, não sendo possível, portanto, a partir destes elementos estabelecer uma diferenciação da identidade do sedimento dos rios e sobre o coral. No entanto, os minerais aragonita e calcita foram identificados tanto no sedimento sobre o coral como no sedimento do Rio Una, numa porcentagem bastante similar. Sabendo-se que a aragonita e a calcita são carbonato de cálcio com estruturas diferenciadas e que os mesmos têm como origem principal a precipitação biogênica, é possível que a mesma seja de origem local, uma vez que o esqueleto coralino é de matriz calcárea. A ilita foi encontrada nos rios São João e Una. Sua não existência no sedimento sobre os corais torna-se um indício de que talvez estes rios não ofereçam maiores contribuições sedimentares à região onde se encontram os corais. Em contrapartida, a caulinita está presente somente sobre os corais e no sedimento do Macaé, criando uma correspondência na identidade destes sedimentos.

Nas imagens de clorofila-*a* é possível observar, em todos os meses, a prevalência de altas concentrações nas proximidades do Cabo de São Tomé e à oeste de Cabo Frio. Contudo, as imagens processadas nos permitem identificar um padrão de variação sazonal quanto à área de dispersão das maiores concentrações de clorofila. Nos meses de verão, as concentrações maiores e intermediárias restringem-se às áreas onde há a ocorrência do fenômeno de ressurgência, certamente em associação às águas mais ricas em nutrientes e ao aumento da produtividade marinha nesta época. No entanto, as regiões de alta concentração tornam-se ainda mais evidentes no inverno, entre os meses maio e setembro. As imagens de *Kd* mostram um padrão sazonal similar ao observado nas imagens de clorofila - *a*. Evidenciando que nos meses de inverno as áreas de turbidez mais intensa são mais extensas ao longo da costa e, portanto, há neste período uma maior disponibilidade de sedimento para a região das comunidades coralinas. Investigando mais detalhadamente as plumas de sedimento na área de trabalho, através das imagens LandSat e CBERS, foi possível distinguir o processo de dispersão destas no verão e no inverno. A imagem de verão mostra a extensão da pluma de sedimento da foz do Rio Paraíba do Sul por toda a costa até, aproximadamente, a foz do Rio Macaé, onde a pluma estende-se ainda um pouco mais para o sul. Também é visível uma pequena pluma referente ao Rio Una. Já o período de inverno é caracterizado por plumas mais fortes e mais extensas. Diminuindo a escala de observação das imagens foi possível identificar no verão a pouca contribuição das plumas de sedimento dos rios para a face norte da península de Búzios. Entretanto, no inverno é evidente o aumento da turbidez em toda a região de interesse do trabalho. Observamos que a pluma do Rio Una torna-se mais intensa no inverno aproximando-se bastante do contorno da península. Apesar desta pluma não se expandir tanto para o oceano, sua proximidade com a localização dos corais indica algum tipo de contribuição local. Da foz do rio São João, tanto no inverno como no verão o aporte sedimentar é quase imperceptível, corroborando os resultados das análises geoquímicas em que o sedimento deste rio apresenta pouca relação com o encontrado sobre os corais. É possível perceber a amplitude da pluma proveniente da foz do rio Macaé mesmo no verão. Seguindo o padrão encontrado para o inverno a pluma deste rio também se estende mais se aproximando da face norte de Búzios, quase unindo-se com a do Una.

A análise radiométrica e a caracterização das terras raras apresentaram aspectos similares na comparação do sedimento sobre o coral e as bacias hidrográficas estudadas. Neste caso, a bacia do Rio Macaé apresentou, relativamente, níveis mais expressivos de radioatividade natural e terras raras. O sensoriamento remoto e a análise mineralógica (neste caso, restrita aos minerais mais abundantes) funcionaram como análises complementares neste estudo (Tab. 1).

Tabela 1 – Associações entre os resultados de sensoriamento remoto e sedimentos da Praia da Tartatuga em relação aos termos-fonte regionais

Parâmetro	**Coral x Rio Una**	**Coral x Rio São João**	**Coral x Rio Macaé**
Radiometria do sedimento	Indica correlação significativa, entretanto com similaridade inferior ao grupo coral-macaé	Indica correlação significativa, entretanto com similaridade inferior ao grupo coral-macaé	Indica correlação significativa com variabilidade similar
Aerogamaespectrometria (razão Th/U)	Amostra do coral não pertence à população de dados do Rio Una	Amostra do coral não pertence à população de dados do Rio São João	Amostra do coral pertence à população de dados do Rio Macaé
Terras Raras	Indica correlação significativa, entretanto com similaridade inferior ao grupo coral-macaé	Indica correlação significativa, entretanto com similaridade inferior ao grupo coral-macaé	Indica correlação significativa com variabilidade similar
Mineralogia	Indica variabilidade distinta	Indica variabilidade distinta	Indica variabilidade similar
Sensoriamento Remoto	Inspeção visual sugere associação	Inspeção visual não sugere associação	Inspeção visual sugere associação

CONCLUSÕES

Mesmo aplicando-se combinações de técnicas que incluíram a mineralogia, a análise de elementos traço e o sensoriamento remoto, o trabalho mostrou que a identificação de termos-fonte de sedimentos, avaliada a partir das características do estuário formado na face Norte de Armação de Búzios, implica em grandes complexidades e que outros estudos complementares devam ser estimulados neste sentido.

Os resultados para as análises geoquímicas (radiometria e terras raras) e as imagens do sensoriamento remoto apontam o rio Macaé como o principal termo-fonte potencial do aporte sedimentar para a região norte da península de Búzios. O rio Una oferece uma contribuição secundária justificada por sua proximidade a esta região. O rio São João pode ser considerado como o menor contribuinte do aporte sedimentar.

Dentro do ponto de vista dos processos de turbidez que ocorrem na região, a compilação de imagens de satélite, em quadros mensais, para clorofila e atenuação ótica mostrou padrão sazonal marcante e com incremento para o período de inverno. Este resultado é um contra-ponto ao aporte sedimentar terrígeno induzido pelas chuvas nas bacias hidrográficas regionais, cujas maiores intensidades se verificam no verão. Preliminarmente, pode-se supor que o processo de ressuspensão seja a maior causa da turbidez. Esta hipótese implica em considerar as passagens das frentes frias (mais intensas no inverno) como principal causa.

REFERÊNCIAS

Laborel, J. 1969. Madreporaires et Hidrocoralliaires recifaux des cotes bresiliennes: systematique, écologie, répartition verticale et geographique. Annals Institute Oceanographique Paris, 47:171-229.

Castro, C.B.; Echeverria; C.A.; Pires, D.O.; Mascarenhas, B.J.A.; Freitas, S.G. 1995. Distribuição de Cnidária e Echinodermata no infralitoral de costões rochosos de Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Brasil. Revista Brasileira de Biologia, 55 (3): 471-480.

Segal, B. Castro, C.B. 2000. Slope preferences of reef corals (Cnidaria, Scleractinia) in the Abrolhos Archipelago, Brazil. Boletim do Museu Nacional, 418.

Morelock, J.; Boulon, K.; Galler, G. 1979. Sediment stress and coral reefs. Symp. Energy Industry and the Marine Environment in Guayanilla Bay, Ed J. M. Lopez, 46-58.

Mclaughlin, C.J.; Smith, C.A.; Buddemeire, R.W.; Bartley, J.D.; Maxwell, B.A. 2003. Rivers, runoff and reefs. Global and Planetary Change, 39: 191-199.

Torres, J.L. 2001. Impacts of sedimentation on the growth rates of *Montastrea annularis* in southwest Puerto Rico. Bulletin of Marine Science, 69 (2): 631-637.

Padrões geoquímicos nas interfaces de um lago continental na Amazônia Ocidental: Estudo do Lago "Puruzinho", Humaitá (Amazonas).

Ângelo G Manzatto, Ronaldo de Almeida, Dário Pires de Carvalho, José V E Bernardi, Wanderley R Bastos, Elisabete L Nascimento.
Universidade Federal de Rondônia. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental.
Fone 69 2182 2122, correspondência: ronaldoalmeida@unir.br

Abstract - The connections among terrestrial and aquatic systems are of fundamental importance for the rivers and lakes of the Amazonian, above all they can accentuate, to modify and to present a transient dynamics in yours operation due to the action antropic happened in the last years in different levels and intensity. Paper aims at evaluating patterns geochemistry in the interfaces of the lake of "Puruzinho" using Principal Components Analyses. This method of ordination evidenced for to first component 46% of the total variance. The second component explained 22%. In the first component, the variables Hg, Co, Cu, and Mn presented the loadings with values of 0.66, 0.92, 0.89 and 0.87 respectively, in the second component Zn (0,74) and Pb (0,87) they were the variables of larger contribution. This analysis revealed the following emerging patterns: two conditions heterogeneous ecológicas/limnológicas, which determine different hierarchical levels expressed in the interfaces among the environmental conditions of the lake-stream forest (igarapé) revealing a clear longitudinal zonação.

Key words: Amazon, Lake, Trace elements.

Introdução

Os estudos realizados nas últimas décadas em lagos continentais tropicais têm mostrado que estes ecossistemas são complexos e multicompartimentalizados (Henry, 2003). Muito embora, grande parte deste conhecimento seja oriunda de estudos descritivos, foram estes estudos que permitiram detectar alguns padrões e processos importantes, principalmente aqueles relacionados ao ciclo hidrológico e a influência de distúrbios variados oriundos da atividade antropogênica e naturais (Tundisi & Straskraba, 1999).

Apesar desses estudos enfocarem alguns aspectos específicos e terem sido efetuados através de pequenos trechos amostrais, são estes estudos que têm promovido uma série de questionamentos sobre os processos geoquímicos nos trópicos (Pfeiffer & Lacerda 1988; Pfeiffer *et al*. 1991; Wasserman *et al* 2001; Bastos & Lacerda 2004).

Nos ecossistemas, os elementos-traço podem estar presentes em águas superficiais, sub-superfíciais, solos e sedimentos tanto em concentrações naturais, dependendo da formação geológica da região, quanto por atividades antrópicas (Wasserman *et al* 2001; Bastos & Lacerda 2004; Bisinoti 2005).

Nas últimas décadas as abordagens centradas visando a contaminação por elementos-traço têm merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecida como um problema que pode representar sérios riscos à qualidade ambiental e de saúde pública, pois a poluição e/ou contaminação por elementos-traço é um importante fator que afeta tanto o ciclo geoquímico desses elementos quanto à qualidade ambiental. (Bastos & Lacerda, 2004; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

As conexões entre sistemas terrestres e aquáticos são de fundamental importância para os rios e lagos da Amazônia, sobretudo podem acentuar, modificar e apresentar uma dinâmica transiente em seu funcionamento devido à ação antrópica ocorrida nos últimos anos em diferentes níveis e intensidade.

Estas modificações em diferentes escalas espaciais e temporais resultam em processos em múltiplas escalas. No entanto, a descrição de qualquer sistema depende da perspectiva espacial, temporal e organizacional escolhida e isso é essencial para o entendimento não apenas da maneira como os padrões e a dinâmica variam com a escala, mas também como os padrões em uma determinada escala são manifestações de processos operando em outras escalas (Manzatto 2004; Levin & Pacala 1997; dentre outros).

Essa perspectiva centrada na interface entre sistemas e seu acoplamento com o meio traz enormes desafios quanto à compreensão, monitoramento e dinâmica destes ecossistemas e seu efeito nos processos homeostáticos, revelando padrões que oscilam periodicamente e da heterogeneidade espacial que contribuem para a sua complexidade.

É dentro deste referencial teórico que alguns estudos vem sendo desenvolvido em um lago continental próximo ao município de Humaitá, estado do Amazonas, ou simplesmente "Lago Puruzinho" visando estudar o comportamento do Hg e de elementos-traço em áreas de ecótono (igarapé-lago) e considerando a heterogeneidade interna destes ecossistemas.

Material e Métodos

Delineamento experimental - Na estratégia de definição dos pontos amostrais foi realizado um desenho experimental com uso de imagens de satélite e cartas altimétricas da área de estudo, de acordo com metodologia estabelecida por Bernardi *et al* (2001), e ainda com adaptações realizadas por Almeida (2006).

Este procedimento priorizou uma rede de pontos amostrais obedecendo a um gradiente ambiental (fig. 1). Ainda, foram consideradas dentro desta rede de amostragem a heterogeneidade interna do lago (ecótono "água-água) e, sua interface com a vegetação circundante, a qual envolvia algumas tipologias florestais amazônicas. Neste aspecto, obedecendo ao gradiente ambiental, a rede de amostragem, também priorizou uma zona de transição com regiões de contato (ecótono) entre o lago do "Puruzinho" e uma floresta ombrófila densa aluvial (floresta de igapó).

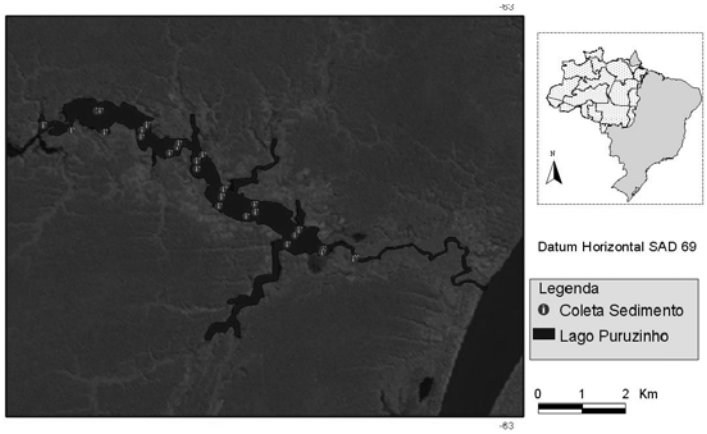


Figura 1. Desenho amostral para coleta de sedimento de fundo no lago Puruzinho, Amazonas.

Amostragem - As coletas de amostras de sedimentos superficiais foram realizadas com draga de *Eckman* (Cetesb, 1987). Para a determinação de metais pesados e Hg foram submetidas à peneiração a úmido (fração < 0,075mm ou 200 *mesh*). Para extração química de (Co, Cu, Cr, Pb, Mn, Zn) presentes no sedimento utilizou - se 10 ml DE HNO_3 65%, 20 ml H_2O_2, 10 ml HCL 37% e 20 ml de HCL 0,1N. Para extração de mercúrio utilizou se HCL 37%:HNO_3 65% (1:1)

Determinação de mercúrio total e elementos-traço - As análises quantitativas dos elementos-traço foram realizadas por espectrofotômetria de absorção atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectrophotometry*), a determinação de Hg foi realizada por espectrofotometria acoplado ao gerador de vapor frio (*Flow Injection Mercury system* - FIMS 400 - Perkin Elmer). Para os demais elementos-traço utilizou-se espectrofotômetro de chama (GBC-AVANTA, Modelo-3000). Para o controle qualidade analítica utilizou - se brancos controle e padrão de referência (IAEA 356).

Análise dos dados - Após a obtenção dos dados estes foram separados por Matrizes de Dados, considerando-se as variáveis geoquímicas do sedimento (Co, Cu, Cr, Pb, Mn, Zn e Hg); para posterior realização da análise multivariada dos dados pelo método análise das componentes principais (ACP). Para os cálculos estatísticos foi utilizado o programa STATISTIC, versão 6.0 (StatSoft Inc., 2001).

Resultados e Discussão

Algumas fontes pontuais de poluição/contaminação são facilmente detectadas e relacionadas a vários aspectos envolvendo a degradação dos recursos hídricos, em virtude do impacto que ocasionam (Simões, 2003). Dentro desta visão, grande parte dos estudos realizados diagnosticando elementos-traço visa identificar e investigar as possíveis fontes de descarga ou exportação destes contaminantes (Pegram & Bath, 1995; Simões, 2003).

Contudo, poluentes de origem difusa atinge os corpos d´água por meio de processos dominados pelo escoamento superficial e ou subsuperficial. Nestes casos, a poluição difusa envolve uma série de medidas mitigadoras bastante específicas, pois seu caráter sazonal e amplo alcance atinge praticamente toda a bacia hidrográfica, o que impede de tal forma que abordagens pontuais identificam as causas do problema.

Neste aspecto o lago do "Puruzinho" é circundado por diferentes ecossistemas, sendo possível caracterizar diversas tipologias florestais, como a floresta ombrófila densa (floresta de terra firme), cerrado-cerradão e floresta ombrófila densa aluvial (floresta de igapó) que está relacionada a vertentes de água, sendo uma área de ecótono, que apresenta em muitos trechos avanço da agropecuária (principalmente soja e gado).

Assim a vegetação que ocupa a interface entre os ecossistemas aquático e terrestre, em especial as florestas de várzea e igapó tem sido caracterizadas em transportar e interceptar os fluxos de nutrientes das terras agrícolas antes de atingirem os corpos d´água (Mitsch & Jorgensem 1989).

Outras características ecológicas importantes estão relacionadas ao igarapés que convergem formado a partir das águas do igarapé Puruzinho que drenam parte da área de acumulação e inundação da bacia do rio Madeira.

Suas águas escuras transportam poucos sedimentos e inclui materiais orgânicos em suspensão. No seu curso médio a formação de ambiente lêntico favorece a deposição de elementos – traço. Imediatamente após a formação do lago o curso do rio estreita – se, adquirindo características de igarapés do tipo furo estendendose perpendicular às margens do rio Madeira onde deságua. Demonstrando um perfil de igarapés de margem afogada. A formação deste dois ambientes contíguos situados em áreas de ecótono tem implicação direta na acumulação de elementos – traço.

Análise das Componentes Principais X sedimento de fundo - O sedimento pode ser considerado como resultados de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos ecossistemas aquáticos, influenciando o metabolismo de todo o sistema. Portanto, é um dos compartimentos mais importantes a serem estudados na avaliação do nível de compostos orgânicos e inorgânicos. Muitos desses compostos podem estar presentes naturalmente em concentrações elevadas, mas, na maioria dos casos, esses valores são devidos à atividade antropogênica (Esteves, 1998).

Neste contexto, a análise das componentes principais permite detectar gradientes ambientais ou tendências (formação de grupos). Desta forma, esta análise de ordenação evidenciou para a primeiro componente 46% da variância total. O segundo componente explicou 22%, representando, os dois primeiros eixos fatoriais 68% da variância total. Na primeira componente, as variáveis Hg, Co, Cu, e Mn apresentaram as maiores contribuições (loadings) com valores de 0.66, 0.92, 0.89 e 0.87 respectivamente, na segunda componente Zn (0,74) e Pb (0,87) foram as variáveis de maior contribuição (Fig. 2).

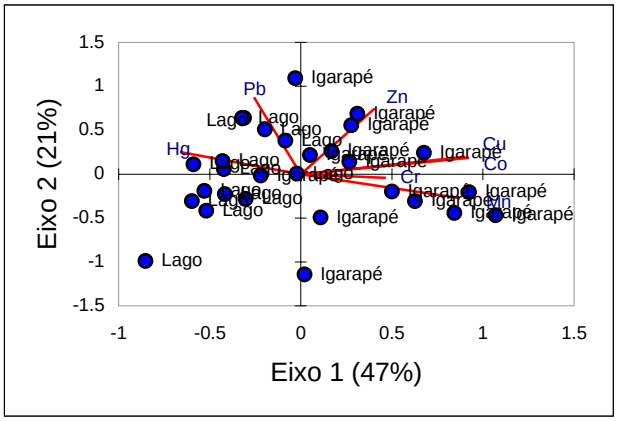


Figura 2. Diagrama Biplot da análise de ACP em Lago do "Puruzinho".

Esta análise revelou os seguintes padrões emergentes: duas condições ecológicas/limnológicas heterogêneas, as quais determinam níveis hierárquicos distintos expressos nas interfaces entre as condições ambientais do lago-igarapé revelando uma nítida zonação longitudinal.

Agradecimentos.
Apoio Financeiro: CNPq/PPG-7 (processos Nos. 556934/2005-9; 556972/20058).

Referências Bibliográficas.

Almeida, R. Análise geoestatística das concentrações de mercúrio no lago Puruzinho – Amazônia Ocidental, 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Rondônia - UNIR, Porto Velho, Rondônia, 84 pg.

Bastos, W. R & Lacerda, L. D. A contaminação por mercúrio na Bacia do Rio Madeira: Uma Breve Revisão. Geochim. Brazil., 18(2) 099-114, 2004.

Bernardi, J.V.; Fowler, H.G. & Landim, P.M.B. 2001. Um estudo de impacto ambiental utilizando análises estatísticas espacial e multivariada. Holos Environment. Unesp/Rio Claro, 2(1):162 – 172.

Bisinoti, M.C. Biogeoquímica aquática do mercúrio do mercúrio orgânico na Bacia do Rio Negro, Amazônia. Tese de Doutorado (Pós-Graduação Instituo de Química) Unicamp-Campinas. 2005.

Esteves, F.A. Fundamentos da Limnologia. Editora Interciência. Rio de Janeiro (2ed.), 1998.

Henry, R. (Orgs.). Ecótonos nas interfaces dos Ecossistemas Aquáticos. São Carlos:RIMA, 2003.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 2001. Trace elements in soils and plants, 3rd ed, Boca Raton, CRC Press, 413p.

Levin, S.A. & Pacala, S.W. (1997). Theories of simplification and scaling of spatially distributed processes. *Spatial ecology: the role of space in population dynamics and interspecific interaction* (Ed by D. Tilman & P. Kareiva), pp. 271-295. Monographs in Population Biology 30. Princeton University Press, Princeton, NY

Manzatto, A. G. Auto-Organização, Hierarquia e Resiliência em Ecologia. In: Auto-organização Estudos Interdisciplinares. Editora Unicamp. 2004

Mitsch, W.J. & Jorgensem, S.E. Ecological Engineering: an introduction two ecotecnology. John Wiley and Sons, New York, 1989.

Pegram, G.C. & Bath, A.J. Role of non-point sources in the development of a water quality managment plan for the Mgnei River catchment. At. Sci. Tech, 32(5-6): 175-182.

Pfeiffer, W. C., Lacerda, Mercury inputs to the Amazon region, Brazil. *Environment Tchnology Letter*, London, 9: 325-330. 1988

Pfeiffer, W. C.; Malm, O; Souza, C. M. M; Lacerda, L. D.; Silveira, E. G. & Bastos, W. R. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil. *Forest Ecology and Managment* 38: 239-245, 1991.

Simões, L. B. A importância das matas ripárias no controle da poluição difusa. In: Ecótonos nas interfaces dos Ecossistemas Aquáticos. Henry, R. (Orgs.).Editora RIMA. São Carlos, 2003.

StatSoft, Inc. (2001). STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com.

Tundisi, J. G. & Straskraba, M. (Eds.). Theoretical reservoir ecology and its applications.IIE, Brazilian Academy of Sciences . Backhuys Publichers. 1999. p.313-345.

Wasserman, J. C. et al. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. *Mundo & Vida*, 2 (1/2). 2001.

LITOGEOQUÍMICA DAS SUÍTES INTRUSIVAS SANTA CRUZ E ALVORADA NA PORÇÃO SUDOESTE DO CRÁTON AMAZÔNICO NO ESTADO DE MATO GROSSO

L.M.B. de Araújo-Ruiz 1; A.M.Godoy 2;A.S. Ruiz 3

1 Pós-Graduação Geologia Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP, Campus de Rio Claro-SP,
2 Depto de Petrologia e Metalogenia-IGCE/UNESP- mgodoy@rc.unesp.br
3 Depto de Geologia Geral –ICET/UFMT- asruiz@ufmt.br

ABSTRACT
Santa Cruz and Alvorada suites belong to the Cachoeirinha Tectonic Domain, part of the Rio Negro – Juruena Geochronological Province, located at the Amazonian Craton southeast portion in Mato Grosso State. Santa Cruz Intrusive Suite constitutes a batholith directioned NNW, composed by inequigranular to porphyritic biotite-monzo to sienogranites emplaced into a litho-structural framework that is constituted by metavolcano-sedimentary sequences and orthogeneiss previously deformed and metamorphosed. Alvorada Intrusive Suite is composed by a set of ten small subcircular to subelliptical plutonic bodies, plugs, stocks and plutons. The rocks are leucocratic, equigranular with fine to medium size grains, gray pinkish to pale pink in color, usually isotropic with discrete tectonic foliation concordant to the foliated granites of Santa Cruz Batholith (N50-70W/65-75NE). Geochemical aspects points to rocks belonging to the monzogranitic series, calc-alkaline of high to medium potash, peraluminous to metaluminous formed into the magmatic arc tectonic environment. Data indicates post- to tardi- tectonic acid magmatism of calc-alkaline nature of the Cachoeirinha Domain, genetically associated to the evolution of the Cachoeirinha Magmatic Arc with partial participation of continental crust in the generation of parental magma.

Key words: Amazonian Craton, Suite Alvorada, Geochemistry

INTRODUÇÃO

A Suíte Intrusiva Santa Cruz e Alvorada são constituídas por intrusões ácidas do SW do Cráton Amazônico e encontram-se alojadas nas assembléias metavulcano-sedimentares, ortognaisses bandados e, principalmente, no batólito granítico Santa Cruz do Domínio Cachoeirinha (Ruiz, 2005), formando um conjunto de corpos de idade mesoproterozóico pertencente à Província Geocronológica Rio Negro-Juruena e afetado pela Orogenia Sunsás (Saes, 1999, Geraldes, 2000 e Ruiz, 2005). O Cráton Amazônico exposto no SW de Mato Grosso é constituído por um conjunto de segmentos crustais Paleo-mesoproterozóicos, parcialmente reativados durante a Orogenia Sunsás, no Neoproterozóico. Ruiz et al. (2005) discriminam, com base na caracterização litoestratigráfica, tectônica e geocronológica, cinco Domínios Tectônicos (Cachoeirinha, Jauru, Rio Alegre, Santa Bárbara e Paragua).

A Suíte Intrusiva Alvorada (Monteiro et al., 1986; Ruiz, 1992), constitui um conjunto de plutons graníticos alongados e subcirculares, com área de exposição restrita ao trecho entre as cidades de Mirassol do Oeste e Reserva do Cabaçal. Inicialmente foram definidos como pertencentes a Suíte Intrusiva Guapé por Barros et al., 1982 e, posteriormente, Monteiro et al. (1986), com base na idade de referência de 1440±80 Ma (Rb/Sr), individualizaram estas intrusões como uma unidade mais antiga, utilizando o termo Granito Alvorada. Ruiz (1992) sugere o termo Suíte Intrusiva Alvorada para descrever este conjunto de granitos comumente equigranulares, granulação média a fina, cor cinza clara a rósea, isotrópicos a levemente orientadas e de composição dominante monzogranítica, que afloram como pequenos corpos (*plugs e stocks*) irregulares a subelípticos ou como *plutons* subarredondados a elípticos.

A Suíte Intrusiva Alvorada (Ruiz, 1992), constitui um conjunto de *plutons* graníticos, expostos exclusivamente no Domínio Tectônico Cachoeirinha (Fig. 1), entre as cidades de Mirassol D'Oeste e Reserva do Cabaçal. Inicialmente foi definido como parte da Suíte Intrusiva Guapé (Barros et al., 1982) e, posteriormente, Monteiro et al. (1986), com base na idade de referência de 1440±80 Ma (Rb/Sr), individualizaram estas intrusões como uma unidade mais antiga, aplicando o termo Granito Alvorada.

Com base nos dados disponíveis e nos resultados do mapeamento geológico preliminar na escala 1:250.000, foi possível caracterizar melhor as relações de contato, as feições estruturais e petrográficas e, adicionalmente, os dados litogeoquímicos possibilitaram uma análise petrogenética desse evento ígneo. A Suíte Intrusiva Alvorada é composta por cerca de uma dezena de corpos plutônicos, de pequeno porte, *plugs*, *stocks* e *plutons*, subcirculares a subelípiticos, normalmente maciços, ou com discreta foliação tectônica, alojados em níveis crustais rasos, como sugerem a granulação fina, diques aplíticos e os xenólitos angulosos de gnaisses.

As intrusões graníticas estudadas situam-se no Domínio Cachoeirinha, alojadas nas assembléias metavulcano-sedimentares, ortognaisses bandados e, principalmente, no Batólito Granítico Santa Cruz. m razão da importância desta unidade geológica na compreensão do magmatismo do SW do Cráton Amazônico e da evolução geológica do mesoproterozóico, o presente trabalho tem o objetivo apresentar uma caracterização geológica dos *plugs* e *plutons* ácidos, a cartografia geológica 1:100.000, apoiados em dados petrográficos, estruturais e geoquímicos, possibilitando assim avaliar os processos petrogenéticos e permitir uma melhor visão dos processos magmáticos e tectônicos atuantes na geração do evento ígneo (Fig. 1).

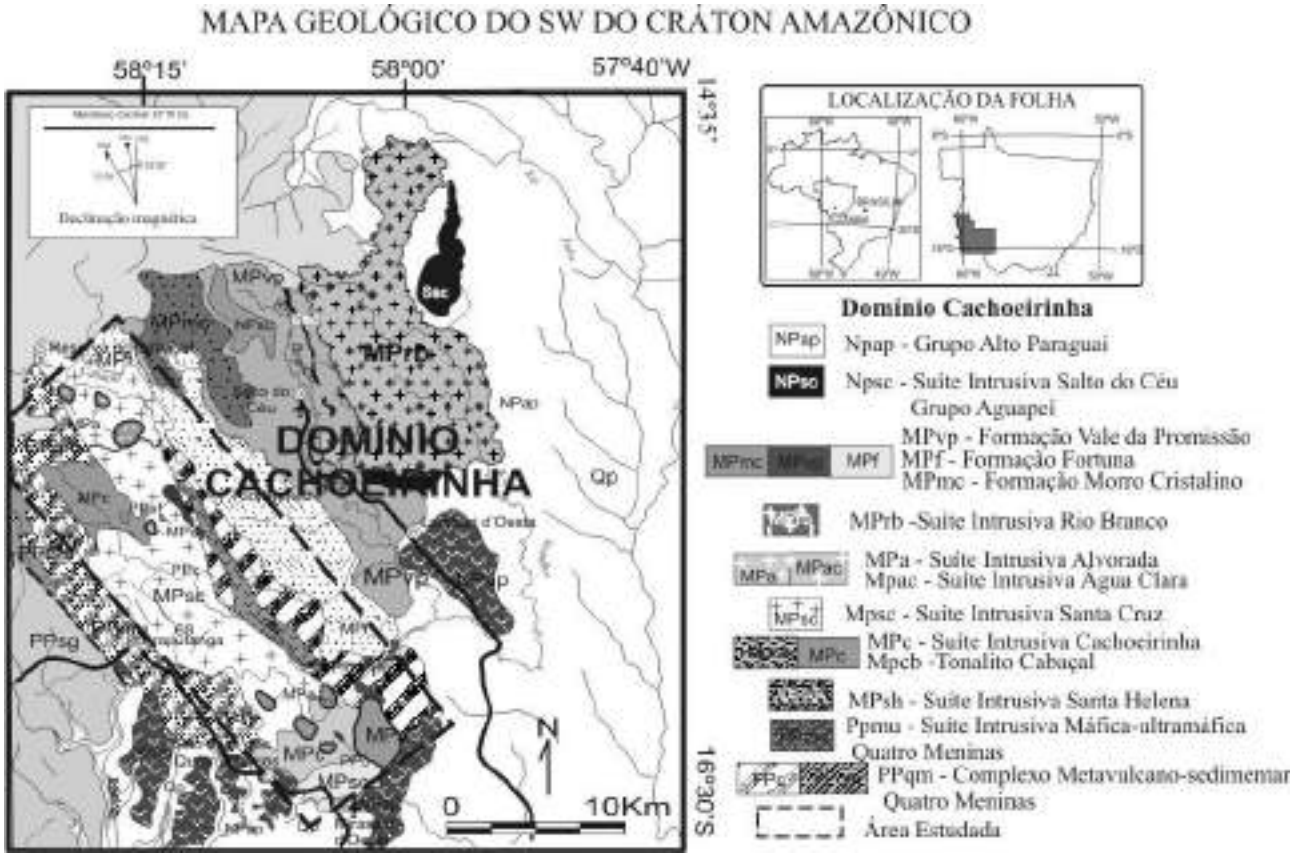


Figura 1. Mapa Geológico do Domínio Cachoeirinha (mod. Ruiz, 2005).

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA

A Suíte Intrusiva Alvorada é composta por cerca de uma dezena de corpos plutônicos, de pequeno porte, *plugs*, *stocks* e *plutons*, subcirculares a subelípiticos, normalmente maciços, ou com discreta foliação tectônica, alojados em níveis crustais rasos, como sugerem a granulação fina, diques aplíticos e os xenólitos angulosos de gnaisses. Petrograficamente, exibe relativa homogeneidade e restrita variação composicional podendo ser classificadas como monzogranitos. Comumente são isotrópicas, mas uma foliação tectônica, concordante com a apresentada nos granitóides do Batólito Santa Cruz (N50-70W/65-75NE), pode ser observada. Caracterizam-se como rochas leucocráticas, de textura equi a inequigranular fina a média, de coloração cinza-rosada a rosa-clara, podendo ser separadas, preliminarmente em, quartzo-monzodiorito, biotita monzogranito porfirítico e equigranular fino.

Os feldspatos estão representados pelo plagioclásio e microclínio subédricos a anédricos, sendo comum o primeiro apresentar zonação normal descontínua e lamelas de geminação albita deformadas. O microclínio exibe-se em cristais menores com geminação em grade e sem intercrescimentos. O quartzo ocorre em grãos anédricos, intersticiais ou em agregados recristalizados. A biotita constitui comumente o máfico primário dominante, disposta em pequenas lamelas, distribuídas homogeneamente por toda rocha e, geralmente, sem apresentar orientação preferencial, exceto nos exemplares foliados. Altera-se parcial a totalmente para clorita ou muscovita e, às vezes, encontra-se associada a opacos. No biotita monzogranito equigranular fino é observada muscovita secundária, no entanto no outro litotipo ela ocorre como máfico dominante, sendo encontrada das duas maneiras descritas, a primária comumente associada à cristais euédricos a anédricos de granada magmática. Os minerais acessórios estão representados pela granada, titanita, opacos, apatita, zircão, allanita e fluorita e os produtos de alteração pela sericita, clorita, epidoto, calcita, argilo-minerais e opacos.

CARACTERIZAÇÃO LITOGEOQUÍMICA

A distribuição dos elementos maiores, mostram *trends* desde termos iniciais mais empobrecidos em sílica até uma seqüência de rochas granitóides mais evoluída, com exceção de uma amostra que apresenta características básica. Observa-se que as rochas do complexo de maneira geral apresentam valores, no intervalo de 65% a 75%. Os valores menores do que 65% são de mega- xenólitos com composição quartzo-diorítica e básica, que provavelmente correspondem a autólitos da fase inicial de diferenciação.

No diagrama de classificação petrográfica de Le Maitre (1989) (Fig. 2A, B) caracterizam os litotipos do complexo predominantemente como granitos, granodioritos e monzodiorito. O diagrama de Debon & Le Fort (1988) (Fig. 2C), classifica as rochas estudadas como leucogranitos peraluminosos a duas micas, coincidentes com os campos II, III e IV, que correspondem ao campo granito leucogranitos com biotita (peraluminoso) e com hornblenda (metaluminoso). No diagrama de classificação com relação ao teor em potássio de Le Maitre (1989) (Fig. 2D), identificam as amostras como pertencentes a série de alto potássio.

Quanto à saturação em alumínio e álcalis no diagrama de por Maniar & Picolli, 1989, (Fig. 2E) os litotipos evidenciam o caráter peraluminoso e metaluminosos destas rochas. Nos diagramas quanto ao ambiente tectônico de Batchelor & Bowden (1985) que utiliza parâmetros multicatiônicos R1 = 4Si - 11 (Na+K) - 2 (Fe+Ti) x R2 = 6 Ca+2 Mg+Al (Fig. 2F), definem como granitos sin-colisionais e o diagrama de Pearce *et al*. (1984) (Figs 2G, H), sugere que os granitos são sin-colisional formados em ambiente de arcos magmáticos.

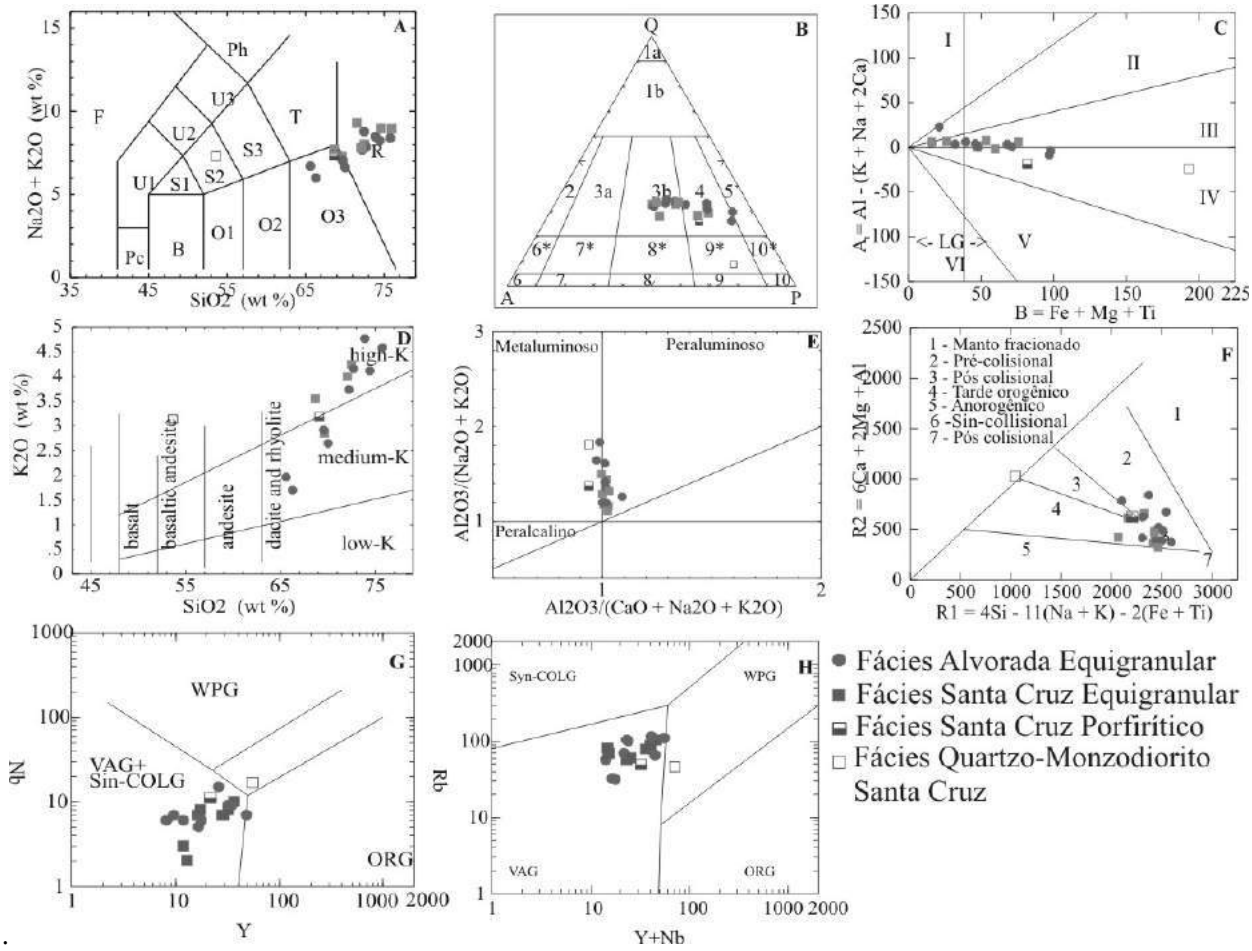


Figura 2. Diagramas de classificação geoquímica tectônico. A e. B - Le Maitre, 1989 C-Debon & Le Fort, 1983 D-Le Maitre, 1989. E-Maniar & Piccoli, 1989. F-Batchelor & Bowden, 1985. G, H-Pearce et al., 1984.

Nos aranhogramas de elementos traço normalizados pela Crosta Superior Weaver & Tarney (1984) (Fig. 3A) e pela Crosta Inferior Taylor & McLennan (1985) (Fig. 3B), observa-se que a maioria dos litotipos exibe um empobrecimento em Nb e Sr e um fraco enriquecimento em Ba e Ti, evidenciando, portanto, processo de fracionamento dos feldspatos e máficos. O padrão de REE é definido por um enriquecimento em elementos terras raras leves (ETRL) e empobrecimento em elementos terras raras pesadas (ETRP), e fraca anomalia negativa de Eu. No estudo dos REE normalizados pelo condrito de Boynton (1984) a distribuição por fácies (Fig. 3C) indica padrões de distribuição assimétricos, com padrões de distribuição similares e crescentes a medida das rochas mais diferenciadas, sugerindo a intensificação do processo de fracionamento do magma a partir da fase inicial e, portanto sugere-se a geração de magmas contemporâneos e cogenéticos de mesma fontes crustais diferenciada.

O padrão geral dos REE da fácies iniciais do Quartzo-monzodiorito Santa Cruz (Fig. $3C_1$) em relação ao padrão adotado Boynton (1984)–crosta inferior apresenta-se enriquecido, com $[La/Yb=15,83]_N$, fraca anomalia negativa de Eu, com [Eu/Eu*=0,80] e forte padrão assimétrico com alta inclinação do braço Ce-Sm= 2,98 em relação à Gd-Yb= 3,10. Para as fácies de Monzogranito Santa Cruz Porfirítico (Fig. $3C_2$) apresenta enriquecido, com $[La/Yb=23,16]_N$, fraca anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0,67] e padrão assimétrico em relação a Ce-Sm=4,44 e de Gd-Yb=4,78. A distribuições de REE da fase principal de Monzogranito Santa Cruz Eqüigranular (Fig. $3C_3$), apresentam um padrão de distribuição com $[La/Yb=22,76]_N$ e anomalias negativas de Eu, com [Eu/Eu*=0,63] que se acentua para as fases mais diferenciadas. O padrão assimétrico é definido pela forte inclinação do braço Ce-Sm=3,36 em relação à Gd-Yb=2,18. As fácies compostas pelos Monzogranitos Alvorada ineqüigranulares (Fig. $3C_4$), apresentam um padrão, com $[La/Yb=18,21]_N$, fraca anomalia negativa de Eu, com [Eu/Eu*=0,68], e assimetria, definida pelo decréscimo do braço Ce-Sm=3,30 em relação à aumento Gd-Yb=2,45.

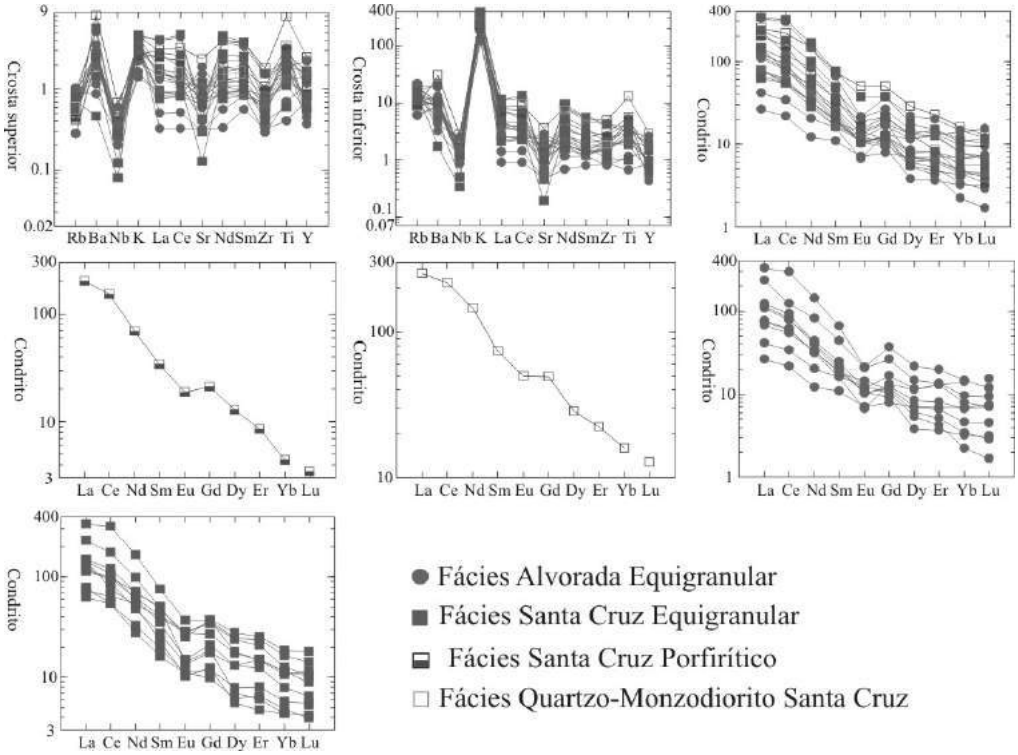


Figura 3. Padrão Geoquímico de Elementos de Terras Raras

AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro FAPESP proc. 2004/00653-5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barros, A.M., Silva, R.H., Cardoso, O.R.F.A., Freire, F.A., Sousa Júnior, J.J., Rivetti, M., Luz, D.S., Palmeira, R.C.B., Tassinari, C.C.G. 1982. Geologia. In: PROJETO RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais. Folha SD.21 Cuiabá. Textos e mapas, Rio de Janeiro, MME/SG, 26: 25-75.

Batchelor, R.A. & Bowden, P. 1985. Petrogenetic Interpretation of Granitc Rock Series Using Multicationic Parameters. Chemical Geology. v. 48.p. 43-55.

Boynton, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. Henderson, P. Ed. Rare-Earth Elements Geochemistry. Elsevier. Amsterdam, p. 63-114.

Debon, F., Le Fort, P., Sabaté, P. 1988. Uma Classificação Químico- Mineralógica das Rochas Plutônicas Comuns e Suas Associações, Método e Aplicações. *Rer. Brás. Geoc*. **18** (2): 122-133.

Geraldes, M.C. 2000. *Geocronologia e geoquímica do plutonismo mesoproterozóico do SW do Estado de Mato Grosso (SW do Cráton Amazônico).* Instituto de Geociências, USP, São Paulo, Tese de Doutorado, 193 p.

LE MAITRE, R.W.A. 1989. Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological-Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Blackwell, Oxford, 193 p.

Maniar ,P.D.& Piccoli, P.M. 1989. Tectonic Discrimination of Granitoids. Geological Society of America Bulletin. v.101: p.635-643.

Monteiro, H.; Macedo, P.M.;Silva, M.D.; Moraes, A.A., Marchetto, C.M.L. 1986. O 'Greenstone Belt' do Alto Jauru. *In:* SBG, Congr. Bras. Geol., 34, Anais 2, 630-647.

Pearce, J.A.; Harris, N.B.W.; Tindle, A.G. 1984. Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. Journal of Petrology. v. 25. p. 956-983.1984.

Ruiz, A.S. 1992. *Contribuição a Geologia do Distrito de Cachoeirinha, MT*. São Paulo. IG-USP. Dissertação de Mestrado, 98 p.

Ruiz, A.S., Geraldes, M.C., Matos, J.B, Teixeira, W., Van Schmus, W.R., Schmitt, R. 2004. The 1590 – 1520 Ma Cachoeirinha magmatic arc and its tectonic implications for the Mesoproterozoic. SW Amazonian craton crustal evolution. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. **76**(4): 807-824.

Ruiz, A.S. 2005. *Evolução Geológica do Sudoeste do Cráton Amazônica Região Limítrofe Brasil-Bolívia – Mato Grosso*. Rio Claro. Tese Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 247 p.

Saes, G.S. 1999. *Evolução tectônica e paleogeográfica do Aulacógeno Aguapeí (1.2 – 1.0Ga) e dos terrenos do seu embasamento na porção sul do Cráton Amazônico*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo-USP. São Paulo, Tese de Doutorado, 135 p.

Ausência de correlações em uma lagoa mixotrófica tropical (Lagoa Iriry, RJ).

Luana Pinho, Humberto Marotta e Alex Enrich-Prast*.
Universidade Federal do Rio de Janeiro
***aeprast@biologia.ufrj.br**

Abstract

The aim of this study was to evaluate the correlation between chlorophyll-*a* concentration, bacterial biomass and other variables, well known in temperate lakes, in a tropical mixotrophic and dark water column lagoon located at the Northern region of Rio de Janeiro State. Chlorophyll-*a* concentrations and bacterial biomass were correlated with phosphorus and nitrogen (total and dissolved) concentrations, Secchi depth, total suspended material and dissolved organic carbon (DOC). None of the tested correlations were positive ($p>0.05$, Spearman). The only significant and negative correlation was unexpectedly found between total phosphorus and chlorophyll-*a* concentration The high DOC and inorganic nutrients concentrations observed in the lagoon may be one of the resons of the absence of correlations, because even their relative and significant increase, may not be biologically important. The dark color of the water column may also decrease light penetration in this ecosystem, limiting increase in algae biomass. The enhance of bacterial density can also be inhibited by the extremely high DOC concentrations.

Keywords: mixotrophy, nutrientes, chlorophyll-a, bacterial biomass.

Introdução

Importantes trabalhos evidenciaram o relevante papel dos nutrientes fosfatados e nitrogenados para sustentar a biomassa algal e a produtividade primária nos lagos (Schindler, 1978 e Barnes & Hughes, 1982), bem como sobre as bactérias (Azam, 1998). Existem numerosas séries de observações nas quais são encontradas correlações estatísticas positivas entre a disponibilidade de nutrientes e a biomassa algal (Margalef, 1983) ou bacteriana. Além das concentrações de nutrientes, outros fatores também podem regular a biomassa de algas e bactérias em uma lagoa, tais como a transparência da água e as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD). A transparência da água está diretamente associada à entrada de radiação solar para a produção primária (Beardall & Morris, 1976) que pode ser influenciada pela presença de material em suspensão ou COD pigmentado. Já a disponibilidade de compostos orgânicos constitui um recurso essencial ao crescimento bacteriano (Williamson *et al.* 1999) Lagoas costeiras húmicas apresentam altas concentrações de compostos orgânicos provenientes da bacia de drenagem. A água da chuva é drenada pelo solo arenoso e carreia os compostos de alta solubilidade e coloração escura originados da decomposição da vegetação de restinga para dentro do ecossistema aquático (Esteves, 1998). As altas temperaturas encontradas nos trópicos favorecem a decomposição destes compostos através da atividade bacteriana. Esse COD pigmentado intensifica a atenuação da radiação solar para produção primária. Além de pigmentados, os compostos orgânicos terrestres são mais refratários à decomposição bacteriana do que os de origem algal (Wehr et al 1999) Lagoas com altas concentrações de COD associadas a elevadas concentrações de nutrientes são denominadas mixotróficas (Willianson *et al.* 1999). O objetivo do presente estudo foi avaliar as correlações positivas das concentrações de clorofila-*a* e da biomassa de bactérias com outras variáveis limnológicas, tipicamente encontradas em lagos temperados, são também encontradas em uma lagoa mixotrófica tropical.

Materiais e métodos

A lagoa Iriry (22º 30’ 32”S; 41º 54’ 47”W) localiza-se na região norte do estado do Rio de Janeiro (Município de Rio das Ostras). Ela se encontra em posição perpendicular ao mar, separada por uma larga faixa de areia, e tem sua origem a partir do afloramento do lençol freático (Esteves, 1998). Não apresenta relevante influência marinha, uma vez que sua salinidade não ultrapassa 0,1 US. Apesar de ser uma lagoa urbana, este ecossistema ainda possui uma área de vegetação de restinga preservada em seu entorno. A lixiviação de compostos orgânicos dessa vegetação contribui para a coloração escura de suas águas (Farjalla *et al.*, 2002) .

As amostragens foram feitas durante um período de 13 meses (setembro/ 2004 a setembro/ 2005). Em campo foram realizadas medidas de transparência da água (Disco de Secchi). Foram coletadas amostras de água da região limnética da lagoa, as quais foram separadas uma porção total e outra filtrada em filtros Whatman GF/F de 47 mm. Após esse procedimento, as amostras de água foram congeladas

conforme APHA (1992). A partir da amostra total foram realizadas as análises de nitrogênio e fósforo totais, coloração, material em suspensão e clorofila-*a*. Nas amostras de água filtrada analisaram-se as concentrações de nitrogênio e fósforo dissolvidos e de COD. As análises de nitrogênio total e dissolvido foram determinadas de acordo com Mackereth *et al.* (1978). A quantificação das concentrações de fósforo total e dissolvido foi baseada na reação do azul de molibdênio (Golterman *et al*. 1978). A coloração foi mensurada pelo coeficiente de absorção a 430 nm. As concentrações de material em suspensão foram determinadas por filtração prévia e gravimetria. A clorofila-*a* foi extraída com etanol, no escuro por 24h, e analisada em um espectrômetro usando os comprimentos de onda de 433nm para excitação e 673nm para mensuração das emissões (Nusch and Palme, 1975). A concentração de clorofila-*a* é um indicativo da biomassa algal (Margalef, 1983). As concentrações de COD foram quantificadas em um analisador de carbono Shimadzu TOC-5000 por meio do método da oxidação catalítica em alta temperatura. A biomassa de bactérias foi calculada a partir do fator de conversão 35 fg C célula^{-1} (Theil-Nielsen, 1998).

As matrizes amostrais foram testadas quanto à normalidade por meio do teste de Kolmogorov-Smirnov (significativo $p<0,05$). Posteriormente foram realizadas correlações de Spearman ($p<0,05$) entre todas as variáveis estudadas e as concentrações de clorofila-*a* e biomassa bacteriana. Todos os testes estatísticos foram feitos no software Statistica versão 6.0.

Resultados

As concentrações de clorofila-*a* e biomassa bacteriana estão descritas na figura 1. Já as concentrações de nitrogênio total, dissolvido e inorgânico (Fig. 2A), fósforo total, dissolvido e orto-fosfato (Fig. 2B), profundidade do disco de Secchi e cor (Fig. 2C) e material em suspensão e COD (Fig. 2D) apresentaram ampla variação ao longo do período estudado.

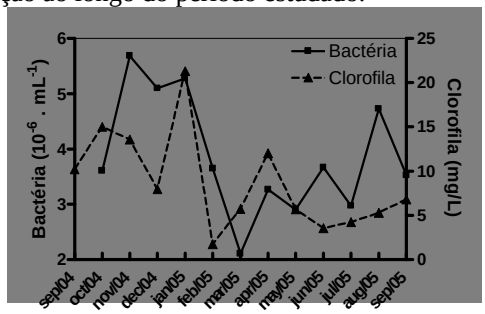


Fig. 1: Concentrações de bactérias e clorofila-*a*.

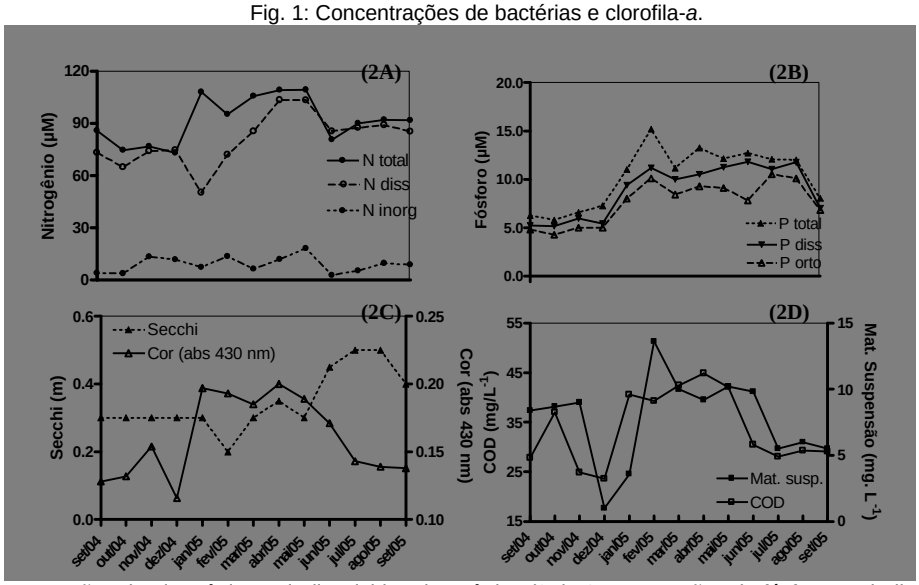


Fig. 2 Concentrações de nitrogênio total, dissolvido e inorgânico (2A). Concentrações de fósforo total, dissolvido e orto (2B). Transparência da água através da medida de Secchi e coeficiente de absorção da luz à 430nm (C). Concentrações de carbono orgânico dissolvido e material em suspensão (2D).

Somente o fósforo, nas suas formas total, dissolvida e orto, apresentou correlação negativa significativa com a concentração de clorofila-*a* (Spearman, $p<0,05$). Já para as correlações realizadas entre as demais variáveis e as concentrações de clorofila-*a* e com a biomassa de bactérias, ao contrário do esperado, não foram significativas (Spearman, $p>0,05$).

Tab1: Valores de r e R2 para correlações de Spearman entre as variáveis, bactéria e clorofila-a. (*) p < 0,05.

	Clorofila			Bactéria		
	r	R^2	significativo	r	R^2	significativo
P total	-0,675824	0,011225	Sim*	-0,370629	0,235621	Não
P orto.	-0,604396	0,028673	Sim*	-0,384615	0,217020	Não
P diss.	-0,758242	0,002666	Sim*	-0,237762	0,456801	Não
N total	-0,126374	0,680785	Não	-0,461538	0,130948	Não
N diss.	-0,434066	0,138342	Não	-0,538462	0,070894	Não
N inorg.	-0,071429	0,816628	Não	0,076923	0,812183	Não
Secchi	-0,278204	0,357383	Não	-0,119673	0,711044	Não
Cor	-0,082418	0,788951	Não	-0,181818	0,571701	Não
Mat. suspensão	-0,401651	0,173710	Não	-0,434326	0,158294	Não
COD	-0,016484	0,957376	Não	-0,524476	0,080019	Não

Discussão

As concentrações de clorofila-*a* e a biomassa bacteriana, detectadas na Lagoa Iriry, não apresentaram respostas positivas ao alto incremento de nutrientes e de matéria orgânica (particulada e dissolvida) ao longo do período estudado, uma relação que é freqüentemente encontrada na literatura.

As concentrações de nitrogênio e fósforo se mantiveram altas ao longo de todo o período estudado. Apesar das concentrações de nitrogênio terem apresentando uma sutil redução nos últimos meses, ainda se mantiveram maiores do que os valores iniciais. Já as concentrações de fósforo chegaram a aumentar duas vezes em relação a valores iniciais, que já poderiam ser considerados elevados (Salas e Martino, 1991). Esse resultado pode ser atribuído à alta disponibilidade de nutrientes e compostos orgânicos, típicos da condição mixotrófica da Lagoa Iriry, na qual mesmo as concentrações mais baixas de nutrientes não são suficientes para limitar o crescimento algal e bacteriano.

Os baixos valores de Secchi e conseqüentemente de transparência da água foram causados pela elevada coloração da água e pela grande quantidade de material em suspensão. A baixa transparência da água apresenta freqüentemente relação negativa com as concentrações de clorofila-*a*, devido à maior atenuação da radiação luminosa na água (Williamson *et al.* 1999). No entanto, os valores mínimos de coloração e de concentrações de material em suspensão já eram extremamente altos e suficientes para reduzir expressivamente a disponibilidade de radiação solar na coluna d'água. Dessa forma, nenhuma dessas duas variáveis (transparência por disco de Secchi e concentrações de material em suspensão) se correlacionou significativamente com as concentrações de clorofila-*a* e biomassa bacteriana.

Já a ausência de correlação entre biomassa de bactérias e concentrações de COD pode ter sido causada por uma possível inibição, resultante da grande quantidade de compostos húmicos e também pela qualidade refratária desse tipo de composto (Tranvik, 1989). Essa condição pode ter inibido a correlação positiva com os valores de disco de Secchi, pois mesmo sendo favorecidas pelo aumento das concentrações de COD pigmentado, a biomassa de bactérias não sofreu aumento significativo.

Em conclusão, a condição mixotrófica da Lagoa Iriry pode ser o principal fator para a ausência de correlações entre as diferentes variáveis e a concentração de clorofila-*a* e biomassa de bactérias, um resultado que seria esperado para a grande maioria dos lagos do planeta. A ausência de um maior número de estudos em lagos mixotróficos tropicais dificulta a elaboração de modelos que expliquem o comportamento ecológico em ecossistemas tropicais. .

Referências

APHA. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. **16**. ed. Washington: American Public Health Association.

Azam F. 1998. Microbial control of oceanic carbon flux: The plot thickens. Science **280**: 694-696.

Barnes R. S. K., Hughes R. N. 1982. An introduction to marine ecology. Blackweel Scientic Publication, Oxford.

Beardall J., I. Morris. 1976. The concept of light intensity adaption in Phytoplankton. Experiment with P*haeodactylum.* Marine Biol., **37**: 377-387.

Esteves F. A. 1998. Lagoas Costeiras: Origem, funcionamento e possibilidades de manejo. *In:* Esteves F. A. (org.). Ecologia das Lagoas Costeiras. Macaé: NUPEM/UFRJ, 1998. pp.: 63 – 87.

Farjalla V., Farias B., Esteves F. A. 2002. The relationship between DOC and planktonic bactéria in a tropical coastal lagoon. Archive Hydrobiologia **156** (1): 97-119.

Golterman H. L., Clymo R. S., Ohnstad, M. A. M. 1978. Methods for physical and chemical analysis of fresh water. Blackwell Scientic Publ., Oxiford, 214p.

Mackereth F. J. H., Heron J., Talling J. F. 1978. Water Analysis: some revised methods for limnologists. Freshwater Biological Association, Scientific Publication **36**, Cumbria and Dorset.
Margalef R. 1983. Limnologia. Ed. Omega. Barcelona. 1010p.
Nusch E. A., Palme G. 1975. Biologische Methoden fur die Praxis der Gewasseruntersuchung, GWF-Wasser/Abwass., **116**: 562–565.
Salas H. J., P. Martino. 1991.A simplified phosphorus trophic state model for warm-water tropical lakes. Water Research **25** (3): 341-350.
Schindler D. W. 1978. Predictive Eutrophication Models. Limnology and Oceanography, **23** (5): 1080 -1081.
Theil-Nielsen J., Sondergaard M. 1998. Bacterial carbon biomass calculated from biovolumes. Archiv fuer Hydrobiologie [Arch. Hydrobiol.]. Vol. **141** (2) 195-207.
Tranvik L. J. 1989. Bacterioplankton growth, grazing mortality, and quantitative relationship to primary production in a humic and a clearwater lake. J. Plankton Res.**11**:985-1000.
Wehr J. D., Petersen J., Findlay S. 1999. Influence of three contrasting detrital carbon sources on planktonic bacterial metabolism in a mesotrophic lake. Microbial Ecology **37**: 23–35.
Williamson C. E., Morris D. P., Pace M., Olson O. G. 1999. Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: Resurrection of a more integrated paradigm. *Limnology and. Oceanogr.*, **44** (3) part 2: 795–803.

RELAÇÃO ENTRE ASSINATURA GEOQUÍMICA E HISTÓRICO INDUSTRIAL COMO ALTERNATIVA DE CÁLCULO DE TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO EM ÁREA ESTUARINA CONTAMINADA

Wanilson Luiz-Silva, Rosa H. R. Matos
Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas – SP, wanilson@ige.unicamp.br

ABSTRACT

Iron analyses and steel production records were combined to establish a historical profile of pollutant levels in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system (São Paulo-Brazil) over past 45 years (1959 to 2004). Iron signature through the sediment core showed a strong correlation with steel plant activities. The deeper sediments (>90 cm depth), which were deposited before 1976, contained lower iron concentrations and sedimentation rate of ~ 6.9 cm y^{-1}. This could be related to a period of low industrial production and increasing construction in the Cubatão industrial complex. Sediments at shallower depths, which reflect times after 1976, often contained higher concentrations of iron, representing a large historical contamination of this region due to industrial inputs. The sedimentation rates for this period ranged from 1.7 (recent deposition) to 10 cm y^{-1} (1979-1980). The highest sedimentation reflects the increasing steel production and the deliberate discharge of industrial waste between 1977 and 1983 that promoted the highest Fe peaks concentration along the core. This study showed that metal signature recorded in the sediment can be explained in terms of the known activities in the watershed and might be an alternative technique to evaluate the sedimentation history.

Keywords: Cubatão; contamination; sedimentation rate.

INTRODUÇÃO

A taxa de sedimentação em ambientes aquáticos é uma informação indispensável na avaliação do histórico de contaminação registrado em sedimentos de áreas impactadas por atividades industriais e urbanas. Métodos isotópicos têm sido propostos para estimar essa taxa e são baseados especialmente na concentração natural relativa do ^{210}Pb e ^{226}Ra ou ^{137}Cs ao longo de perfis de sedimento. Entretanto, as cronologias baseadas nesses radionuclídeos são dependentes da ausência de contribuições ligadas a atividades industriais, as quais comprometem a eficiência dos métodos.

Dificuldades para se calcular a taxa de sedimentação no sistema estuarino de Santos Cubatão (SP), especialmente por meio do ^{210}Pb e ^{226}Ra, têm sido encontradas devido à contaminação dos sedimentos por atividades industriais desde os anos 1950 (Luiz-Silva *et al.* 2006). De acordo com Silva *et al.* (2005), a natureza dos efluentes de indústrias de fertilizantes figura como a principal fonte de introdução de radionuclídeos neste ambiente. Rochas fosfáticas são os principais materiais usados pelas indústrias instaladas no Pólo Industrial de Cubatão, as quais contêm vários elementos-traço, incluindo isótopos radioativos. Mazzilli *et al.* (2000) relatam que o minério fosfático usado na produção de fertilizantes no Brasil contém concentrações de radionuclídeos da série U e Th entre 10 e 1200 Bq kg^{-1}. Luiz-Silva *et al.* (2005) apresentaram valores de concentração de ^{226}Ra em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão tão elevados quanto 744 Bq kg^{-1}. A forte correlação entre a concentração desse radionuclídeo e fósforo, cujos teores nos sedimentos foram entre 0,06 e 11%, levaram estes autores à conclusão de contaminação industrial.

Este trabalho apresenta uma alternativa para o cálculo de taxas de sedimentação, baseado na correlação entre produção industrial histórica e assinatura geoquímica. Além das taxas, a proposta permite avaliar a evolução temporal da contaminação.

ÁREA DE ESTUDO E HISTÓRICO INDUSTRIAL

O sistema estuarino de Santos-Cubatão, litoral do Estado de São Paulo, é dominado por um clima tropical a subtropical e abriga um exuberante manguezal, habitat de milhares de aves residentes e migratórias do hemisfério norte (Matos 2002). Este sistema estuarino é alimentado por sedimentos oriundos das encostas da Serra do Mar, a qual geologicamente é marcada pela Falha de Cubatão (de expressão regional) com direção NE. Este segmento coloca em contato litologias de diferentes resistências à erosão, como metassedimentos, tais como filitos, xistos, rochas cálcio-silicatadas e quartzitos, no bloco norte, e um complexo gnáissico-migmatítico localizado na porção sul. De acordo com Luiz-Silva *et al.* (2006), a posição espacial das rochas na serra e a dinâmica do estuário possibilitam a ocorrência de um background geoquímico geogênico mais uniforme nos sedimentos dos rios do sistema estuarino. Dentre eles, os rios Morrão e o Cubatão são os principais receptores de efluentes industriais. Por essa razão, seus sedimentos são mais enriquecidos em elementos químicos (Luiz-Silva *et al*. 2006). Despejos domésticos, lixões e aterros sanitários têm afetado mais diretamente o rio Cubatão, o qual recebe influência direta ou indireta de indústrias químicas, petroquímicas e de fertilizantes. A área de estudo está restrita ao rio Morrão, que tem recebido especialmente o impacto de efluentes de uma siderúrgica de grande porte e de um porto de fertilizantes. Esse porto, ao lado de outro porto da indústria siderúrgica, localiza-se no Largo do Caneu, um canal de navegação que liga o estuário à Baía de Santos.

De acordo com Couto (2003), as atividades industriais no município de Cubatão até meados do século XX foram restritas a curtumes (desde o século XIX), corantes, fertilizantes, papel e tanino, com produção especialmente em pequenas fábricas. As grandes indústrias chegaram a partir de 1955, com o início do Pólo Industrial de Cubatão.

Inicialmente foram as atividades petroquímicas, quando uma grande refinaria de petróleo iniciou a produção de óleo e derivados. Como conseqüência, indústrias químicas e de fertilizantes dependentes do petróleo se instalaram na área. Em 1964, uma grande siderúrgica começou suas atividades industriais. Outra atividade bastante impactante na área foi iniciada também em 1964, quando começaram as produções de soda cáustica (obtida de células de mercúrio), ácido clorídrico e cloro. Os anos 1970 foram marcados particularmente por atividades de implantação e operação de indústrias de fertilizantes.

Em 1984, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) iniciou um intensivo programa de controle da poluição do Pólo Industrial de Cubatão, motivado pelo cenário ambiental caótico que projetava a região como a mais seriamente contaminada do planeta (Lemos 1998).

Apesar do controle da qualidade dos efluentes industriais lançados no sistema estuarino, os níveis de concentração de elementos-traço e maiores nos sedimentos são atualmente elevados, devido a sua capacidade de sorção que permitiu o acúmulo de substâncias por décadas. De acordo com Luiz-Silva *et al.* (2006), enriquecimentos significativos de metais nos sedimentos de superfície (fração silte-argila) incluem Hg (até 49 fatores acima do background pré-industrial), Mn (48 fatores), La (29), Ca (20), Sr (19), Cd (18), Zn (16), Pb (12), Ba (12), Cu (11), Cr (8,4), Fe (>6,8), Nb (6,9), Y (6), Ni (4,4) e Ga (3,1 fatores). O mercúrio mostra uma abrangente dispersão que envolve praticamente todo o conjunto de rios do sistema estuarino. Os outros metais, ao contrário, apresentam concentrações anômalas mais localizadas, especialmente no rio Morrão. Neste rio, os expressivos valores de Fe, P e radionuclídeos sugerem fortemente as atividades industriais ligadas à produção de aço e fertilizantes como as principais fontes da contaminação (Luiz-Silva *et al.* 2005).

MATERIAIS E MÉTODOS

Um perfil de sedimentos (260 cm de profundidade) foi coletado com tubo de PVC (10 cm de diâmetro) em fevereiro de 2005 no leito do estuário do rio Morrão (23°52'36"S, 46°21'27"W), distando 1,1 km a jusante da localização de uma indústria siderúrgica. Ao longo do perfil, amostras foram coletadas em intervalos de 5 cm e 10 cm, acima e abaixo dos 60 cm de profundidade, respectivamente. Os sedimentos foram secados em estufa (40 ^{o}C), homogeneizados e uma alíquota de 100 g foi pulverizada em moinho de bolas de ágata. Alguns elementos de interesse (dentre eles Al, Li e Fe) foram analisados por ICPMS, após digestão da amostra em meio ácido (2:2:1:1 H_2O-HF-$HClO_4$-HNO_3), no Laboratório de serviço ACME (Canadá). A acurácia e precisão analíticas foram certificadas por material de referência (CANMET LKSD-3) e amostras em duplicata. A granulometria de cada amostra do perfil sedimentar (in natura) foi determinada em scanner a laser Cilas 1064 (Instituto de Química – UFF), após dispersão das partículas (3 g de amostra) em solução de hexametafosfato de sódio (40 g L^{-1}), sob agitação mecânica.

Dados históricos da produção de aço bruto e datas de eventos importantes da área nos últimos 50 anos foram usados como referência na estimativa da taxa de sedimentação ao longo do testemunho investigado. Para avaliar a anomalia geoquímica foi empregado um fator de enriquecimento (FE), calculado de acordo com a fórmula: $FE = (C_i/C_R)_{amostra} / (C_i/C_R)_{background}$, onde C_i e C_R referem-se às concentrações do elemento de interesse *i* e normalizador *R*. O background se refere a sedimentos profundos (>220 cm neste estudo). Este fator foi adotado por Luiz-Silva *et al.* (2006) para quantificar a contaminação nos sedimentos de superfície deste sistema estuarino e apontaram o lítio (usado como normalizador) e alumínio como elementos geogênicos. Esta proposição foi adotada neste estudo. Em adição, Loring (1990) mostrou que a normalização da variabilidade natural de elementos químicos pelo Li é um procedimento adequado na identificação de anomalias antrópicas de metais em sedimentos da costa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentrações de Li, Al e Fe no testemunho M3A são mostrados na Figura 1. A produção anual (1964 a 2004) de aço bruto de uma indústria siderúrgica, situada à montante do local de coleta do testemunho, e os fatores de enriquecimento (FE) de Al e Fe também são mostrados (Li = normalizador). Devido indícios de atividades antrópicas, apenas os sedimentos >220 cm foram usados como background no FE. O padrão de distribuição da produção de aço foi comparado à variabilidade das concentrações de Fe ao longo do perfil sedimentar, possibilitando estimar as taxas de sedimentação em um intervalo de 45 anos (ver abaixo). Os sedimentos do testemunho apresentaram teores de ferro que podem ser divididos em dois grupos (Fig. 1a). O primeiro grupo compreende amostras com altas concentrações deste metal (8,43 a 32,52%) no intervalo de 0 a 90 cm de profundidade. O segundo compreende amostras com baixos valores de Fe (4,59 a 7,34%) que ocorreram no intervalo de 90 a 260 cm de profundidade. Os sedimentos do topo (0-90 cm) foram considerados como fortemente contaminados pelas atividades da siderurgia, enquanto a base (90 a 260 cm) deve refletir períodos com baixa contribuição ou ausência de atividades antrópicas. Marcadores litogênicos na área de estudo como Al e Li (Luiz-Silva *et al.* 2006) mostraram concentrações ao longo do perfil entre 3,96-10,37% e 30-85 mg kg^{-1}, respectivamente (Fig. 1b). Os menores teores foram concentrados nos sedimentos menos profundos (0-90 cm) devido ao efeito diluição provocado pela elevada concentração antrópica de ferro. Nos sedimentos mais profundos (90-260 cm), o Al (média de 8,92%) e Li (média de 71 mg kg^{-1}) apresentaram concentrações comparadas à média dos folhelhos globais (8% e 66 mg kg^{-1}, respectivamente; Turekian & Wedepohl 1961). Os FE do ferro foram entre 2,3 e 18,9 nos sedimentos de topo (0-90 cm), em contraste com valores entre 1,0 e 2,0 fatores nos sedimentos mais profundos (90-260 cm) (Fig. 1c). Os FE do Al foram próximos a 1,0 ao longo de todo perfil (Fig. 1c).

O ferro é relativamente estável em ambiente estuarino e freqüentemente é associado a mudanças de taxas de sedimentação (Mason *et al*. 2004). A comparação entre a assinatura geoquímica do ferro ao longo do testemunho M3A (Fig. 1a) e o registro da produção de aço da indústria siderúrgica (Fig. 1d; dados em Couto 2003), situada à montante do local de coleta do perfil, possibilitou identificar várias coerências. O pico de concentração do Fe (7,34%) em 220 cm de profundidade foi considerado como o tempo de construção da indústria siderúrgica (1959 a 1963), a qual ocupava 4 km^2 em área superficial (atualmente ocupa 11 km^2) e envolveu grande quantidade de estruturas metálicas (Lemos 1998). Sedimentos mais profundos que 220 cm teriam sido depositados antes de 1959 (pré-atividades industriais no rio Morrão) e provavelmente contêm níveis litogênicos de ferro (4,59-4,85%). Estes sedimentos apresentaram textura fina (ver abaixo) e concentração de ferro comparável à média dos folhelhos globais (4,72%; Turekian & Wedepohl 1961).

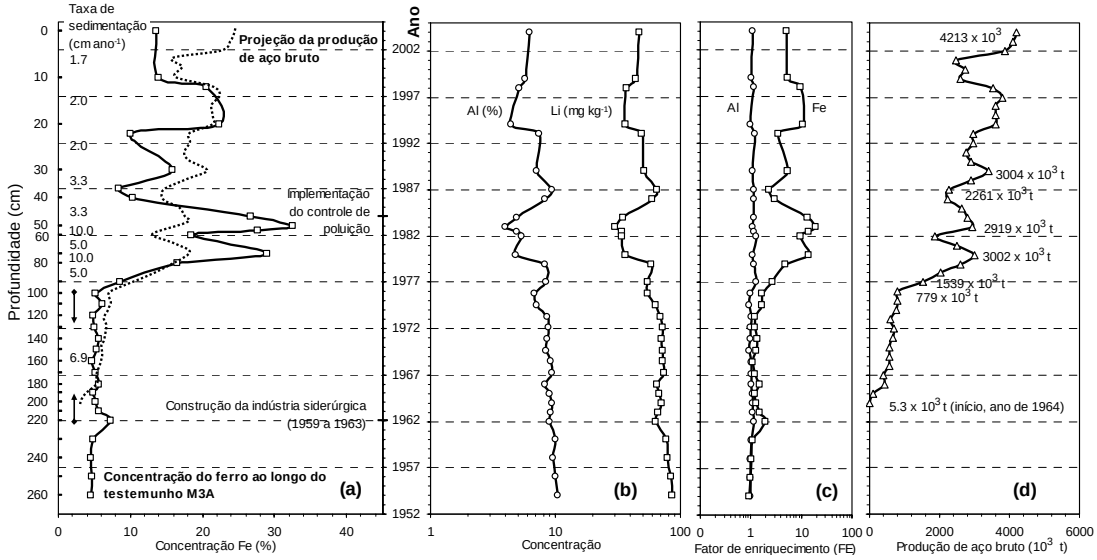


Figura 1. Concentrações de Fe (a), Al e Li (b), e fatores de enriquecimento (c) ao longo do testemunho M3A, estuário do rio Morrão. As taxas de sedimentação e datas importantes são mostradas em (a). A produção anual de aço bruto na área (d) consta em Couto (2003).

A produção de aço bruto na planta siderúrgica teve início em 1964 com baixa tonelagem (5.300 t), e cresceu progressivamente até o ano de 1976, quando alcançou 779.000 t (Fig. 1d). Este período deve ser representado pela profundidade de ~220 a 100 cm, como indica o gradual incremento nos conteúdos de Fe no perfil M3A (Fig. 1a), com valores entre 4,69 e 6,11%. Até 1976 a sedimentação foi estimada em 6,9 cm ano^{-1}. Esta alta sedimentação (possivelmente entre 1959 e 1976) deve representar o período de baixa produção industrial e grandes construções no Pólo Industrial de Cubatão (Lemos 1998). Desmatamentos e aterros na área estuarina foram freqüentes. De acordo com Lemos (1998), o crescimento da produção industrial em Cubatão cresceu significativamente no final da década de 1970. Registro desse crescimento pode ser identificado no perfil M3A, com a súbita elevação na concentração do ferro aos 90 cm, correspondente à elevação da produção de aço que alcançou o patamar de 1.539 x 10^3 t em 1977. Incrementos na produção (até 3.002 x 10^3 t de aço) e a deliberada descarga de efluentes industriais entre os anos de 1977 e 1983 (50-90 cm no perfil) promoveram altos picos de concentração de ferro no perfil sedimentar, alcançando 32,52% na profundidade de 50 cm do topo, equivalente ao ano de 1983. As maiores taxas de sedimentação (5 a 10 cm ano^{-1}) foram computadas neste período.

A partir dos 50 cm de profundidade em direção ao topo do perfil (correspondente ao ano de 1983) foi observada uma redução significativa nas concentrações de ferro nos sedimentos, com os menores picos (8,43%) a uma profundidade de 35 cm (ano de 1987). Em contraste, a produção de aço projetada para este episódio de sedimentação, embora irregular, apresentou uma trajetória crescente (Fig. 1d). A súbita redução nos teores de ferro na profundidade de 50 cm do topo é consistente com a implementação das medidas de controle da poluição no Pólo Industrial de Cubatão, iniciada em 1984 (CETESB 2001). Com as medidas anti-poluição houve redução na magnitude dos incrementos de ferro no estuário, mas a assinatura geoquímica desse metal no perfil sedimentar continuou correlativa ao trend de produção de aço até os 10 cm de profundidade (ano de 1999). Acima dessa profundidade houve estabilidade nos níveis de Fe (13,7%) apesar da produção de aço crescente (4.213 x 10^3 t em 2004). Taxa de deposição de 3,3 cm ano^{-1} foi estimada para os sedimentos entre 30 e 50 cm de profundidade (1984-1989), enquanto sedimentação entre 1,7 e 2,0 cm ano^{-1} foi calculada para os primeiros 30 cm do perfil (1989-2004).

A taxa de sedimentação estimada para o rio Morrão nos primeiros 30 cm (1,7 a 2,0 cm ano^{-1}) de profundidade é similar à deposição recente em outros ambientes costeiros, como o estuário Tamar na Tasmânia (1,7 ± 0,12 cm^{-1}; Seen *et al.* 2004) e Baía de Guanabara (1,6 ± 0,6 cm ano^{-1}; Godoy *et al.* 1998). Entretanto, taxas tão elevadas quanto 5 ou 10

cm ano^{-1}, como aquelas computadas abaixo dos 50 cm de profundidade no testemunho M3A, são raramente encontradas, mas foram reportadas por Pirrie *et al*. (2003) no estuário Fal, Reino Unido. Devido à elevada taxa de sedimentação, os 260 cm do perfil sedimentar coletado no rio Morrão não reflete períodos significantes antes das atividades industriais nesta porção do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

As concentrações das frações granulométricas <2 μm (argila) e <63 μm (silte-argila) e o teores de matéria orgânica (estimados por perda ao fogo) ao longo do testemunho M3A são mostrados na Figura 2. Os sedimentos foram predominantemente silte-argilosos, com a fração <63 μm variando entre 83 e 100%, com exceção de algumas camadas arenosas ou silte-arenosas, com 35% e 70-75% de silte-argila, respectivamente. A proporção da fração argila nos sedimentos ao longo do perfil foi pequena (entre 0,9 e 9,0%). Os sedimentos arenosos ocorreram em 5-10 cm (anos de 1999 a 2002) de profundidade, enquanto os sedimentos silte-arenosos, nas profundidades de 0-5 cm (2002-2004), 100-110 cm (1975-1976) e 140-150 cm (1970-1971). O predomínio de sedimentos silte-argilosos, bem classificados, ao longo do perfil investigado sugere a dominância de regime de baixo fluxo no rio Morrão. Este tipo de regime ocorreu tanto em períodos com baixa contaminação (profundidades >90 cm) como também em sedimentos fortemente contaminados (profundidades <90 cm). As camadas arenosas, com grãos mal selecionados, indicativas de períodos episódicos com alta energia de escoamento, podem refletir, por exemplo, momentos de intensa construção industrial. As concentrações de matéria orgânica foram entre 9,8 e 15,4%, com valores médios menores na base (11,3%; >90 cm de profundidade) que no topo do testemunho (12.2%; <90 cm).

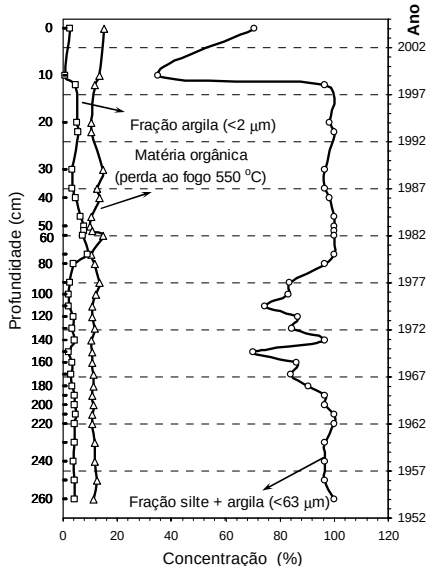


Figura 2. Concentração das frações silte-argila, argila e da matéria orgânica ao longo do testemunho M3A.

As correlações entre granulometria (fração <63 μm), matéria orgânica, Li, Al e Fe foram significativas apenas com respeito ao pares Li-Al (0,96), Li-Fe (–0,90) e Al-Fe (–0,89). Entretanto, computando a fração argila (<2 μm), a correlação argila-Fe é positiva (0,70), enquanto são negativas as correlações argila-Li (–0,51) e argila-Al (–0,47). Isso sugere um predomínio de compostos de ferro antrópico nas frações mais finas dos sedimentos do rio Morrão, em detrimento de argilominerais.

Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processo # 04/00059-6).

REFERÊNCIAS

CETESB. 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório, Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental do Estado de São Paulo, 141 p.

Couto J.M. 2003. *Entre estatais e transnacionais: o pólo industrial de Cubatão.* Tese de Doutorado, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, 247 p.

Godoy J.M. *et al.* 1998. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, **227**:157-160.

Lemos M.C.M. 1998. The Cubatão pollution control project: popular participation and public accountability. *J. Environ. Dev.*, **7**:60-76

Luiz-Silva W. *et al.* 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traços em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **29**:256-263.

Luiz-Silva W. *et al.* 2005. Geoquímica, mineralogia e distribuição de ^{226}Ra em testemunho de sedimentos do sistema estuarino de santos-cubatão (SP). *In*: Cong. Bras. Geoq., 10, CD-ROM.

Mason R.P. *et al.* 2004. Metal accumulation in Baltimore Harbor: current and past inputs. *Appl. Geochem.*, **19**:1801-1825.

Mazzilli B. *et al.* 2000. Radiochemical characterization of Brazilian Phosphogypsum. *J. Environ. Radioact.*, **49**:113-122.

Pirrie D. *et al.* 2003. The spatial distribution and source of arsenic, copper, tin and zinc within the surface sediments of the Fal Estuary, Cornwall, UK. *Sedimentology*, **50**:579-595.

Seen A. *et al.* 2004. Determining the history and sources of contaminants in sediments in the Tamar Estuary, using ^{210}Pb dataing and stable Pb osotope analyses. *Environ. Chem.*, **1**:49-54.

Silva P.S.C. 2004. *Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 264 p.

Turekian K.K. & Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**:175-192.

Loring D.H. 1990. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.*, **29**:155-168.

SOLEIRAS MÁFICAS TONIANAS (SUÍTE BÁSICA INTRUSIVA SALTO DO CÉU) *VS* DIQUES MÁFICOS CALYMMIANO (SUÍTE BÁSICA INTRUSIVA RIO BRANCO), REGIÃO DE RIO BRANCO (MT), SW DO CRÁTON AMAZÔNICO

[1]Larissa Marques Barbosa de Araújo-Ruiz, [2]Antonio Misson Godoy, [3]Amarildo Salina Ruiz
[1]Pós-Graduação Geologia Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP, Campus de Rio Claro-SP
[2]Depto de Petrologia e Metalogenia-IGCE/UNESP- mgodoy@rc.unesp.br[2]
[3]Depto de Geologia Geral –ICET/UFMT- asruiz@ufmt.br

ABSTRACT The Rio Branco Rapakivi Batholith belongs to the Cachoeirinha Tectonic Domain, part of the Rio Negro-Juruena Geochronological Province and it is located at the southwestern portion of the Amazonian Craton in the Mato Grosso State, Central Brazil. The batholith is constituted by two major plutonic suites, the first one forming an acid to intermediate suite constituted by porphyritic monzogranites to quartz-monzonites with rapakivi textures. The second one is now redefined as a two event basic suite, one with meso- to melanocratic gray to black fine-grained equigranular lithotypes of Calymminian age that may exhibit porphyritic varieties named Basic Intrusive Suite Rio Branco, located near the margins of the intrusion. The second one, defined as Salto do Céu Basic Intrusive Suite, includes hypoabissal lithotypes, with diabases and microgabbros of alkali-tholeitic nature of Tonian age occurring as great sills and dykes intruding the Aguapeí Group. Geological and geochemical data indicates the formation of the Rio Branco Rapakivi Batholith rocks from two magmas related to the final Cachoeirinha Orogeny. The Salto do Céu Basic Intrusive Suite rocks of tholeitic nature are related to the Aguapeí Orogenic Belt evolution.

Keywords: Amazonian Craton, Rio Branco Batholith Rapakivi, geochemistry, basic rocks

INTRODUÇÃO

O Cráton Amazônico exposto no SW de Mato Grosso é constituído por um conjunto de segmentos crustais Paleo-mesoproterozóicos, parcialmente reativados durante a Orogenia Sunsás, no Neoproterozóico. As rochas máficas, objeto dessa investigação, situam-se no Domínio Cachoeirinha proposto por Ruiz (2005) e representam dois importantes registros magmáticos de natureza básica no SW do Cráton Amazônico, um constituindo as soleiras máficas de idade tonianas, pertencente ao Cinturão Sunsás/Aguapeí e o outro constituindo os diques máficos de idade calymmiana da Província Rondoniana.

A ocorrência de unidades ígneas máficas na região de Rio Branco e Salto do Céu (MT), tem sido reportada por vários autores. Barros et al. (1982) define o Grupo Rio Branco, como um conjunto plutôno-vulcânico bimodal, constituído por diabásio e gabros, na base e riodacitos, andesitos e dacitos, no topo. Leite et al. (1985), aplicam o termo Suíte Intrusiva Rio Branco, para englobar as rochas hipoabissais máficas e félsicas da Serra de Rio Branco, dividindo-a em duas unidades ígneas: a basal, unidade meso-melanocrática, composta por olivina-gabros, gabros e quartzo-diorítos, que transiciona para a unidade leucocrática, formada por quartzo-monzonito e sienitos. Esses autores preconizam um modelo de evolução pela diferenciação de um magma basáltico toleítico em um lopólito, resultando em um complexo estratiforme diferenciado. Geraldes et al. (2001, 2004) com base nos dados geoquímicos e geocronológicos, reavaliam o magmatismo bimodal da suíte, interpretando-o como uma interação de magmas máficos e félsicos conduzido por processos de *commingling e mixing*, descartando o modelo estratiforme, por diferenciação *in situ*.

Com base nos dados de mapeamento geológico sistemático na escala 1:100.000 da região e a partir da caracterização geológica e qeoquímica foi possível discriminar as rochas máficas da região de Salto do Céu e Rio Branco, em duas unidades distintas: 1) as rochas básicas plutônicas de ocorrência localizada à borda do Batólito Intrusivo Rio Branco (gabros a quartzo-grabros e diorítos a quartzo-diorítos de idade Calymmiano, designadas de Suíte Intrusiva Básica Rio Branco, com idade de cristalização em torno de 1469 ± 31 Ma (Geraldes, 2000) e, 2) os litotipos hipoabissais, diabásios e microgabros, alojados concordantementes aos estratos do Grupo Aguapeí, com idade de resfriamento/cristalização que variam entre 878 ± 10 Ma e 1015 ± 17 Ma (Barros et al., 1982). A esse conjunto de soleiras máficas, exposto nas regiões de Salto do Céu, Vila Progresso e Rio Branco, sugere-se o termo Suíte Intrusiva Básica Salto do Céu. (Fig.1) ,

Na área foram reconhecidos as seguintes unidades litoestratigráficas o Grupo Aguapeí, o Batólito Intrusivo Rio Branco e a Suíte Intrusiva Salto do Céu, recobertos parcialmente pelos sedimentos da Bacia do Pantanal.

O *Batólito Rapakivi Rio Branco* é constituído pelas suítes ácida e básica Rio Branco que encontram-se intrusivas nos metassedimentos da Formação Vale da Promissão do Grupo Aguapeí, que se estende por toda sua borda oeste, enquanto que nas porções leste são parcialmente recobertos pelos sedimentos quaternários da Formação Pantanal. A seção geológica situada a norte da cidade de Rio Branco (Fig. 1) ilustra as relações estratigráficas entre os *sills* e a unidade máfica mapeada. Os Sedimentos da Bacia do Pantanal ocorrem no limite leste do batólito e são caracterizados pelas coberturas quaternárias da Formação Pantanal.

A Suíte Ácida Intrusiva Rio Branco ocorre em uma faixa de direção norte-sul, com aproximadamente 75 km de comprimento e 30 km de largura. Abrange uma área aflorante de cerca de 1.500 km^2, ocupando 95% da área do batólito, destacando afloramentos na forma de blocos e matacões. O batólito compreende uma fácies básica (indivisa) e 3 fácies ácidas/intermediárias representadas principalmente pelos leuco-monzogranito vermelho rapakivi ao lado de quantidades menores de monzogranitos a quartzo monzonitos vermelhos escuros rapakivi, raros quartzo

monzodioritos que ocorrem na forma de enclaves e as fácies tardias de monzogranitos equi-inequigranulares.

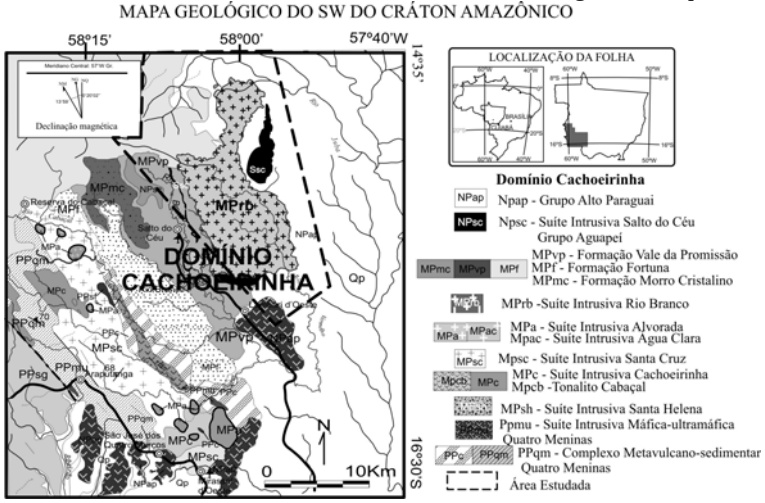


Figura 1. Mapa geológico e perfil esquemático (SW-NE) do Batólito Rapakivi Rio Branco e suas encaixantes.

A *Suíte Básica Intrusiva Rio Branco* é distinta principalmente na borda oeste da intrusão, não sendo verificado o caráter estratiforme diferenciado, mas sim, um comportamento desta unidade distribuída descontinuamente na borda do batólito, sendo caracterizada principalmente por diques que ocorrem na borda oeste do batólito de direção aproximadamente N-S, principalmente entre Rio Branco e Salto do Céu. Encontram-se intrusivos entre o contato das rochas encaixantes epimetamórficas do Grupo Aguapeí e o conjunto ácido dominante do batólito, é são caracterizados petrograficamente por litotipos mesocráticos, de cor cinza a negra, equigranulares de granulação fina a média às vezes porfirítica, exibindo estrutura maciça e constituída por microgabros a diabásios, monzogabros e quartzo-monzonitos a quartzo-diorítos. Ocorrem em afloramentos de cortes de estrada nos contrafortes do batólito ou em matacões principalmente nestas áreas. As ocorrências de diques máficos sinutrusivos encontram-se localizados associados a fácies principal.

A evolução magmática do batólito é representado concomitantemente por uma fase inicial, definida inicialmente pelas intrusões de rochas básicas laterais ao batólito e localizadamente por enxames de enclaves de diques sinintrusivos básicos no interior do maciço, acompanhado por rochas de composição intermediaria, preservada por micro-enclaves de quartzo monzodioritos e pelas fácies de monzogranitos a quartzo monzonitos vermelho escuro rapakivi. A fase principal é caracterizada pelas grandes massas de leuco-monzogranitos rapakivi que constituem a parte central do batólito e a fase final é constituída pelas fácies equigranulares e aplíticas que cortam todas as anteriores, às vezes, com feições pegmatíticas. Todo o conjunto plutônico não exibe evidências de deformação dúctil e metamorfismo, sendo apenas recortado por falhas normais de direção NNW e NEE que afetam também suas encaixantes.

A *Suíte Intrusiva Básica Salto do Céu* é constituída por dezenas de soleiras máficas, com espessura variando entre 1 a 5 m, paralelas ao acamamento dos pelitos e psamitos da formação Vale da Promissão.

As variedades texturais equigranulares das rochas dos *sills* constituem os litotipos mais freqüentes e as porfiríticas são representadas por dois tipos. As porfiríticas de matriz fina com fenocristais de plagioclásio subheuédricos com dimensões inferiores a aproximadamente 1 cm, com porcentagens variando de 5 a 15% de coloração branca a esverdeados quando epidotizados e as porfiríticas de matriz fina com grandes fenocristais e uma distribuição bimodal, uma, com tamanhos de até 1 cm e a outra com a presença de grandes até 3 cm, e menos freqüentemente, podem ocorrer fenocristais de até 5 cm de comprimento.

LITOGEOQUÍMICA DAS SUÍTES BÁSICAS

Quanto aos aspectos geoquímicos, a Suíte Intrusiva Rio Branco é classificada como Álcali-basaltos a basaltos sub-alcalinos (Figura 2A) enquanto a Suíte Intrusiva Salto do Céu é classificada preferencialmente como basalto sub-alcalino. Quanto a alcalinidade (Figura 2B)., todas as amostras são classificadas como alcalinas a sub-alcalina.

Em relação aos aspectos tectônicos, no diagrama de Pearce et al. (1984) (Figura 7C), verifica-se que as amostras da Suíte Intrusiva Rio Branco distribuem-se no campo das rochas pós-colisionais a anorogênicos gerados em ambiente intraplaca e as amostras Suíte Intrusiva Salto do Céu distribuem-se campo sin-colisional a tardi-orogênico a intraplaca. No diagrama Jensen (1976) (Figura 2B) as amostras das suítes distribuem no campo dos basaltos toleíticos. No diagrama de Mullen (1983) (Figura 2C), não diferencia as duas suítes sendo classificados como basaltos alcalinos de ilha oceânica, enquanto nos diagramas de Meschede (1986) (Figura 2D), Pearce & Can (1973) (Figuras 2E) e Pearce & Norry (1979) (Figuras 2F) indicam que as amostras das suítes dominam o campo dos basaltos alcalinos de quimismo toleítico formados em ambiente intra-placa. Nos aranhogramas de elementos traços normalizados pela Crosta Inferior de Taylor & McLennan (1985) (Figura 2A, C e E), as suítes apresentam os padrões de distribuição com um empobrecimento em Sr e enriquecimento em Sr e valores elevados para todo o conjunto analisado.

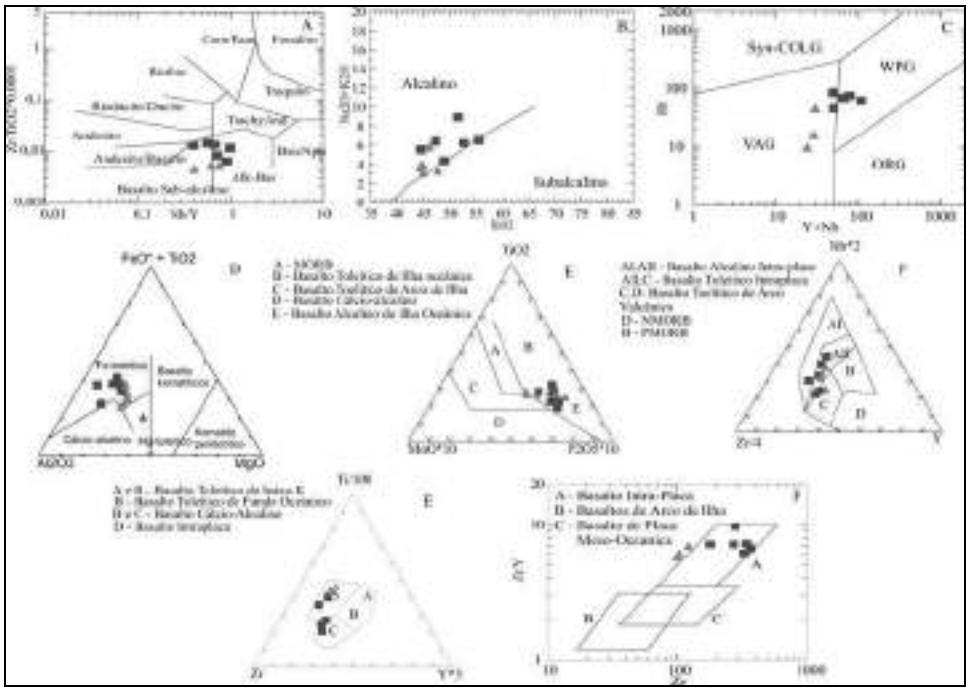


Figura 2. Diagramas de classificação geoquímica e tectônica. A) Winchester & Floyd (1977), B) Irvine & Baragar (1971), C) Pearce et al. (1984), D) Jensen (1976), E) Mullen (1983), F) Meschede (1986), G) Pearce & Can (1973), H) Pearce & Norry (1979). Legenda: (□) Suíte Básica Intrusiva Rio Branco e (▲) Suíte Básica Intrusiva Salto do Céu.

O comportamento geral dos elementos terras raras das suítes em relação ao padrão adotado para o condrito de Boynton (1984) (Figura 8B), evidencia padrões com uma disposição subparalela muito regular entre as suítes (Figuras 3D e F), apresentando uma assimetria, gerados por um enriquecimento em elementos terras raras leves em relação ao empobrecimento em elementos terras raras pesadas.

Os valores dos elementos de terras raras da Suíte Básica Intrusiva Rio Branco (Figura 3D), apresentam um padrão de distribuição total mais enriquecido em $[La/Yb=7,2]_N$, anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,86]_N$ e um padrão com alta assimetria definida pelo valor de Ce/Sm=3,16 em relação ao valor de Gd/Yb=0,24, demonstrando padrões assimétricos e paralelos entre os litotipos analisados. Observa-se o enriquecimento simétrico e continuo de elementos terras raras e incremento de anomalias negativas de Eu à medida que a fácies torna-se mais diferenciadas

Os valores dos elementos de terras raras da Suíte Básica Intrusiva Salto do Ceu (Figura 8F), apresentam um padrão de distribuição total empobrecido em $[La/Yb=8,29]_N$, fraca anomalias negativas de Eu, com $[Eu/Eu^*=0,92]_N$ e um padrão com fraca assimetria definida pelo valor de Ce/Sm=2,86 em relação ao valor de Gd/Yb=0,22, demonstrando padrões assimétricos e paralelos representando.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As idades das rochas do Batólito Rapakivi Rio Branco são interpretadas como idades de cristalização do plutonismo anorogênico, reforçam o caráter bimodal deste magmatismo, mas apresentando a unidade máfica um comportamento descontínuo e lateral à unidade ácida dominante e não sendo reconhecidos extensos processos de hibridismo das unidades a não ser em áreas localizadas e restritas. Quanto à evolução magmática do Batólito Rapakivi Rio Branco sugere-se, a sua formação a partir de dois magmas, um de natureza básico gerados por derivação mantélica e outro, de composição ácido/intermediário formado por processos de fusão de rochas da crosta inferior e através de processo de diferenciação magmática, gerou-se as fácies de composições distintas e cogenéticas. Os dados geológicos e geoquímicos da Suíte Rapakivi Rio Branco (Araújo *et al*. 2006) apontam para a geração de um magmatismo de transição entre os tipos I e A, pós-orogênico a anorogênico, representando intrusões tardias no ciclo magmático, relacionados ao final do evento colisional da Orogenia Cachoeirinha.

Quanto a associação gabróica com ampla área de ocorrência na região de Rio Branco foi possível a identificação de dois eventos básicos independentes. As rochas básicas plutônicas Rio Branco constituídas por (gabros a quartzo-grabros e monzodioritos a quartzo-diorítos) ocorrem localizadamente na borda da Suíte Intrusiva Rio Branco. Os litotipos hipoabissais de maior abrangência, constituídos por (diabásios e microgabros), distribuem na forma de grandes *sills e* diques concordantemente aos estratos do Grupo Aguapeí e afloram às vezes abaixo da Formação Morro Cristalino, às vezes em patamares superiores da Formação Vale da Promissão. A partir destas relações permitiu-se definir uma nova unidade litoestratigráfica, a Suíte básica Intrusiva Salto do Céu, como um registro geológico de um evento extensional, associado à evolução da Orogenia Sunsás na formação geodinâmica dos cinturões neoproterozóicos Sunsás e Aguapeí.

Os dados geológicos e geoquímicos da Suíte Básica Intrusiva Salto do Céu, indicam um magmatismo toleítico, caracteriza um evento ígneo tipicamente intraplaca, certamente associado a regimes de esforços extensionais, provavelmente relacionados aos mecanismos de colapso orogênico descritos no cinturão Orogênico Sunsás-Aguapeí.

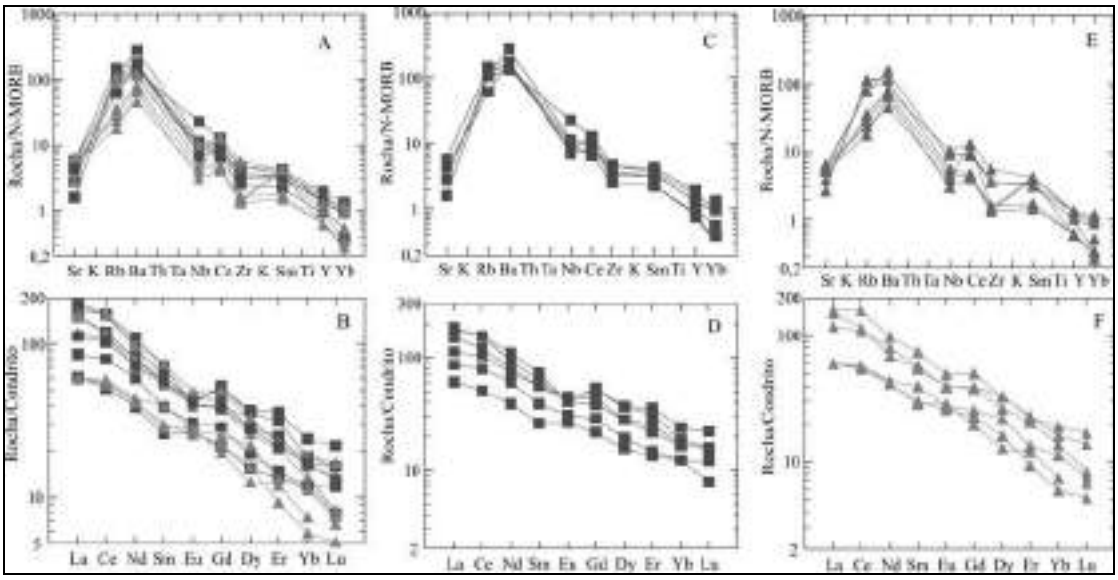


Figura 3. Diagramas de elementos traços normalizados segundo Pearce (1983). (Figuras A-total e C, E-suítes) e de elementos terras raras normalizados segundo o condrito de Boynton (1984) (Figuras B-total e D e F-suites). Legenda: (□) Suíte Básica Intrusiva Rio Branco e (▲) Suíte Básica Intrusiva Salto do Céu.

Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio financeiro da FAPESP (proc. n°: 2004/00653-5).

Referências

Araújo-Ruiz, L.M.B., Godoy, A.M., Ruiz, A.S., Souza M.Z.A., Montano, L.F.M. 2007. Geologia e geoquímica do Batólito Rapakivi Rio Branco, SW do Cratón Amazônico – MT. *Geol. USP Sér. Cien*., São Paulo, **7** (1): 57-72.

Batchelor, R.A., & Bowden, P. 1985. Petrogenetic interpretation of granitc rock series using multicationic parameters. *Chemical Geology*, **48**: 43-55.

Boynton, W.V. 1984. Cosmochemistry of the rare-earth elements: meteorite studies. Henderson, P. Ed. Rare-Earth Elements Geochemistry. Elsevier. Amsterdam, p. 63-114.

Geraldes, M.C. 2000. *Geocronologia e geoquímica do plutonismo mesoproterozóico do SW do Estado de Mato Grosso (SW do Cráton Amazônico)*. Tese Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 193 p.

Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Can. J. Earth Sci., **8**: 523-48.

Jensen, L.S. 1976. A new cation plot for classifying subalkaline volcanic rocks. Ontario Division of Mines, Misc., Paper 66.

Lameyre, J. & Bowden, P. 1982. Plutonic rock types series: discrimination of various granitoid series and related rocks. *Jour. Volc. Geoth. Res.*, **14**: 169-186.

Leite, J.A.D., Saes, G., Weska, R.K. 1985. A suíte Rio Branco e o Grupo Aguapeí nas serra de Rio Branco e Roncador. *In:* SBG, Simp. Centro-Oeste, 9, *Anais*, v.1, p. 247-255.

Meschede, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.*, **16**:207-218.

Middlemost, E.A.K. 1985. Magmas and Magmatic Rocks. An Introduction to Igneous Petrology. London, Longman, 206p.

Muller, E.D. 1983. MnO/TiO_2, P_2O_5: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planet.Sci.Lett.*,**62**: 53-62.

Peacock, M.A. 1931. Classification of Igneous Rocks Series. *Jour. Geology*, **39**: 54-67.

Pearce, J. A. & Norry, M. J. 1979, Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **69**: 33-47.

Pearce, J.A. 1983. Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continentalç margins. In: C.J. Hawkesworth and M.J. Nory (ed). Continental basalts and mantle xenolith. Shiva, Nantwich, 230-249.

Pearce, J.A. & Cann, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Plan. Sci. Lett.*, **19**: 290-300.

Pearce, J.A., Harris, N.B.W., Tindle, A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*. **25**: 956-983.

Tassinari, C.C.G. & Macambira, M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, **38**: 174-182.

Winchester, J.A. & Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. Chem. Geol., **20**: 325-343.

Problemática ambiental relacionada à ocorrência de fosforita no município de Olinda (PE)

Ludmila Bernardo Farias Pereira[1], João Adauto de Souza Neto[1,2], Eliane Valentim Honorato[3]

[1] Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: lud_geo@yahoo.com.br
[2] Departamento de Geologia da UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-530, e-mail: adauto@ufpe.br
[3] Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN) – CNEN, Av. Prof. Luís Freire, 200, Cidade Universitária, Recife (PE), CEP: 50.740-540, e-mail: valentim@cnen.gov.br

ABSTRACT

This work aims to warm the society about the environmental concern linked to the natural contamination of radionuclides and the exposition of human being to this contamination. At Olinda county, located in Pernambuco state, Northeastern Brazil, this environmental concern is based on the fact of the groundwater (Beberibe aquifer) used to supply the water need of this county is associated with a phosphate layer, naturally rich in radionuclides. These radionuclides could be transferred from the phosphate-bearing host rock to the groundwater. The long term exposure, mainly by water ingestion, can produce severe damages to the kidney metabolism.

Key words: *phosphate deposit, radionuclides, groundwater, environmental concerns, Northeastern Brazil*.

INTRODUÇÃO E ÁREA DE ESTUDO

A área alvo desta pesquisa é o município de Olinda (PE), a terceira maior cidade de Pernambuco com 40,83Km^2 e uma população de 367 mil habitantes (Fig. 1). O município tem como principal fonte de abastecimento de água para fins de potabilidade e uso doméstico as águas provenientes do aqüífero Beberibe, o qual vem sendo bastante utilizando, principalmente pela companhia de abastecimento de Pernambuco a COMPESA e por empresas de água mineral.

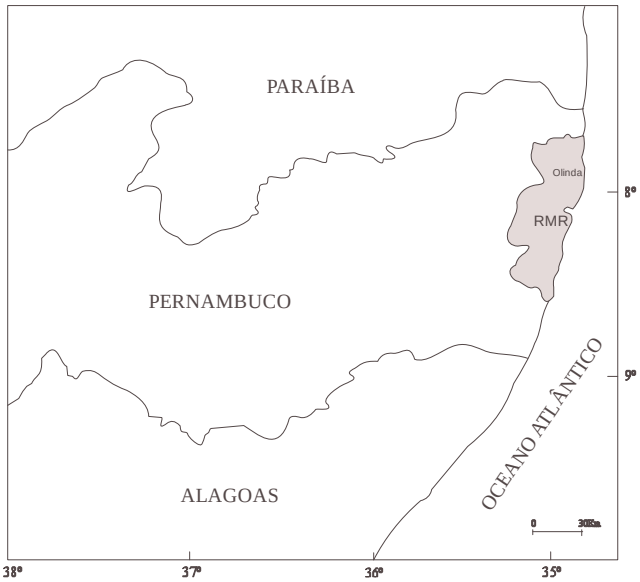


Fig. 1 – Mapa de localização do município de Olinda, no Estado de Pernambuco. Hachurado está a região metropolitana de Recife (RMR) e em destaque a localização do município de Olinda.

O Aqüífero Beberibe é formado pelos arenitos da Formação Beberibe (Santoniano), repousando sobre o embasamento cristalino e em grande parte recoberto pelo Aqüífero Barreiras. Em pequenas faixas é recoberto por sedimentos quaternários (aluviões) e em outras aflora. O Aqüífero Beberibe limita-se ao sul com o Aqüífero Cabo e ao norte estende-se por toda a faixa costeira, atravessando quase todo o estado da Paraíba, chegando próximo ao estado do

Rio Grande do Norte. Na direção Leste, estende-se na plataforma continental, por sob o Oceano Atlântico, e a Oeste o aqüífero limita-se com o falhamento normal que ocorre segundo a direção N-S. O comportamento hidrodinânico do Aqüífero Beberibe Inferior é de semi-confinado e do Aqüífero Beberibe Superior é semi-livre (Manoel Filho, 2004).

PROBLEMATICA AMBIENTAL RELACIONADA A FOSFORITA DO MUNICIPIO DE OLINDA

A região urano-fosfática na região entre Recife (PE) e João Pessoa (PB) é conhecida desde a metade do século XX, onde alguns autores expuseram a ocorrência de fosforitos marinhos com elevado teor de fosfato, associado aos arenitos calcíferos (Formação Gramame) nas bacias costeiras nos estados da Paraíba e Pernambuco (Andrade Lima,1996). O teor médio de 0,02% de U_3O_8 foi determinado, sendo que este pode chegar a picos de 0,03% de U_3O_8 nos concentrados da usina de beneficiamento da empresa Fosforita S/A em Olinda (PE) - (White, 1958).

Este urânio que ocorre na camada de fosforita sob o município de Olinda provavelmente está contido na apatita (mineral-minério da região), uma vez que pela sua similaridade geoquímica com o íon fosfato (PO_4^{-2}) é bem conhecida e relatada em analises químicas nesse mineral (Manahan, 1994).

O urânio e o tório, além do rádio e radônio (radionuclídeos produzidos naturalmente pelo decaimento radioativo desses dois primeiros elementos), ocorrem naturalmente na natureza, assim a população em geral está exposta, seja pela ingestão de alimentos e água ou pelo ar, a essas ocorrências naturais. Estudos recentes mostram que a exposição por longo prazo, principalmente pela ingestão de água, pode produzir danos ao funcionamento renal (Ting *et al.*, 1999). Nos padrões de limites brasileiros ainda não existe um limite máximo para indicar contaminação, porém a US E*nvironmental Protection Agency* (EPA) definiu o limite máximo de contaminação como sendo 20μg/l, de urânio ou de U_3O_8 na água (EPA, 2000).

CONCLUSÕES E ESTUDOS EM ANDAMENTO

A problemática ambiental que verifica-se no município de Olinda (PE) é a falta dados geoquímicos de U, Ra e Rn na água subterrânea deste município, associado a um acompanhamento a longo prazo da exposição dos moradores e uma correlação com os tipos de patologias, incluindo numero de casos destas patologias, verificada nesses moradores.

Na presente fase deste trabalho, desenvolve-se uma coleta sistemática de amostras de água subterrânea em poços de abastecimento publico, sistematicamente selecionados objetivando se ter uma boa representatividade espacial no município em foco, e a execução de analises de U, Ra e Rn nestas amostras para se diagnosticar e avaliar as concentrações destes elementos. Em paralelo produz-se um levantamento dos tipos de patologias e o número de casos das mesmas, visando uma avaliação se há patologias consideradas anômalas no município investigado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade Lima, R. 1996. *Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do nordeste que utiliza os recursos hídricos da região*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 178p.

EPA (US Environmental Protection Agency), 2000. National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides. Final Rule. Federal Register 76708-76753, 7.

Manahan, S.E. 1994. *Environmental Chemistry*. 6th edition. Lewis Publishers, Boca Raton. 811 p.

Manoel Filho, J. 2004. Explotação de água subterrânea em zona urbana: Caso da Grande Recife – PE. *In*: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Cuiabá – MT. CD-ROM.

Ting, B.G.; Paschal, J.M., Jarrett, J.M., Pirkle, J.L., Jackson, R.J., Sampson, E.J., Miller, D.T. , Caudill, A.P. 1999. Uranium and Thorium in Urine of United States Residents: Reference Range Concetrations. Environmental Research Section A. **81, 45-51.**

White, M.G., 1958, Uranium in the marine phosphate deposits neat Recife, State of Pernambuco, Northeast Brazil. Rio de Janeiro, Eng. Min. Met., **27** (160): 209–210.

DEFINIÇÃO DO COTÉTICO NA CURVA En - Ol PARA O SISTEMA LEUCITA - ENSTATITA – OLIVINA - QUARTZO EM DIAGRAMA TERNÁRIO EM CONDIÇÕES ANIDRAS E 4,5 GPa

P.Sacknies[1], R. V. Conceição[1] M. R. Gallas[2] G. Bozetti[1]

[1]Universidade 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.
[2]Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Física, Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA)
pbsacknies@yahoo.com.br - rommulo.conceicao@ufrgs.br - marcia@if.ufrgs.br

Abstract: We performed experimental studies under high pressure to investigate the enstite+olivine+liquid cotectic line in the Leucite-Olivine-Quartz diagram under 4.5GPa and to compare with the previous studies. We found one point in the cotectic curve with the $Leuc_{53}$ - O_{l9} - Qtz_{37} composition. Such result shows pressure doest not dramatically change the SiO_2-subsaturated characteristic of a liquid, in equilibrium with a harzburgite enriched in K_2O in the mantle. Such experiment will help to better constrain the metassomatism in the mantle in a compressive tectonic environment.

Key-words: sistema potássico, petrologia experimental, metassomatismo mantélico.

INTRODUÇÃO

A petrologia experimental é uma área da petrologia que através de experimentos em laboratório permite elucidar os processos formadores de rochas, determinar coeficientes de partição de vários elementos, definir paragêneses estáveis em determinadas pressões, dentre outros. As variáveis que regem estas situações são o protólito, a pressão, a temperatura e o tempo. Pode-se realizar experimentos de fusão, controlando-se a variável pressão, temperatura e tempo em uma câmara de alta pressão de vários tipos, sendo as mais comuns, os sistemas de pistão-cilindro e as multi-anvil. Nos experimentos de fusão, uma amostra de composição definida é inserida em uma cápsula de um material amorfo e com características hidrostáticas, que posteriormente é confinada a uma câmara que suporta e transmite as altas pressões para a amostra. O procedimento comum do experimento é a elevação da pressão até a pressão de experimento, posterior aumento gradual da temperatura até a temperatura requerida. Após um determinado tempo suficiente para que a reação de fusão entre em equilíbrio, a temperatura é bruscamente abaixada para que não sejam formados minerais de resfriamento e para que as condições do experimento se preservem. Nos casos de êxito, tem-se como resultado a presença de uma assembléia experimental de minerais em equilíbrio com o material fundido amorfo. Este último representa o líquido residual.

Neste estudo foi realizado um experimento de fusão com o objetivo de se verificar a composição de um líquido em equilíbrio com um harzburgito mantélico previamente enriquecido em potássio. Tal situação na natureza pode ser representada por um evento metassomático de um manto astenosférico a partir de fluídos ou líquidos silicáticos originados de uma região sub-astenosférica ou a partir de uma placa subductante em regiões de tectônica compressiva. Dessa forma, as condições de pressão e temperatura realizadas neste experimento foram escolhidas por caracterizarem condições do manto superior, mas especificamente a 4,4 GPa de pressão e 1600 ^oC de temperatura em condições anidras. Através deste experimento pretende-se gerar um líquido de fusão em condições mantélicas, mais especificamente na zona da astenosfera, região geradora de magmas. A partir da definição das composições da paragênese (melt + minerais cristalizados) formada no experimento, pode-se definir um ponto específico na curva cotética En-Ol, para o sistema Leucita (Leuc) – Enstatita (En) – Olivina (Ol) – Quartzo (Qtz), plotando-se sobre o diagrama ternário Leuc-Ol-Qtz.

METODOLOGIA

Para a realização do experimento partiu-se de uma configuração composta por uma cápsula cilíndrica de hBN dentro de um forno de grafite para processamentos em altas temperaturas. Esta configuração de materiais permite que ocorra uma distribuição de pressão quase hidrostática e que a temperatura seja transmitida homogeneamente por toda a amostra. O trabalho foi feito em uma prensa hidráulica de 1000 tonf, duas câmaras com perfil toroidal e uma gaxeta de material carbonático.

A composição da amostra está expressa na tabela 1. Esta composição representa um harzburgito enriquecido em K_2O e foi obtida a partir da mistura de uma proporção correta de olivina (Mg#89), óxido de silício (SiO_2) P.A. e vidro preparado a partir dos seguintes óxidos: K_2CO_3, Al_2O_3 e SiO_2, misturados, moídos, sintetizados a 1600°C por 7 horas e sinterizado a 800°C por 24 horas.

Neste experimento, a amostra foi confinada entre duas camadas de olivina (Fo_{89-90}) e todo este conjunto foi colocado dentro da cápsula de hBN, como na figura 1. Tal experimento em forma de sanduíche garante que a olivina seja uma das fases estáveis nos experimentos.

Tabela 1 Composição inicial da amostra

	Composição Inicial
Componentes	Experimento 1
Lc+CaTS+Jd	22,87
Ol	30,14
Qtz	46,99
Total	100,00

No processamento primeiramente elevou-se a pressão de 1atm para 4,5GPa (230 toneladas de força). Quando estabilizada tal condição, elevou-se a temperatura de 25 ^{0}C (CNTP) para 1600 ^{0}C durante um período de 4 min, caracterizando uma taxa de incremento de 400^0/min. Posteriormente, o experimento foi estabilizado a 1600 ^{0}C de temperatura e 4,5GPa de pressão por 8 min. Quando atingido o tempo estabelecido, o experimento foi resfriado bruscamente para que a paragênese fosse mantida. Após o resfriamento, a pressão foi aliviada gradualmente até atingir a pressão ambiente de 1 atm.

Para a definição da paragênese formada no experimento foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). 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 até o momento duas sessões utilizando o sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive Sistem* – EDS), que fornece a composição qualitativa e semiquantitativa da amostra. 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 o experimento foi previamente metalizado com ouro. Este foi colocado 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 5 eixos.

Os resultados das análises químicas são obtidos de forma gráfica (INTESIDADE x Kev), indicando os principais elementos químicos presentes nos minerais analisados.

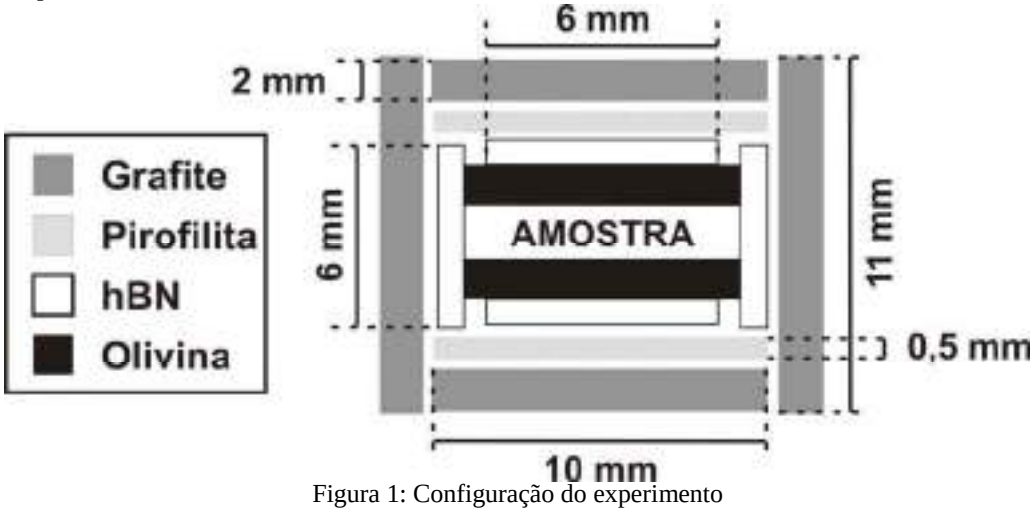


Figura 1: Configuração do experimento

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características observadas na amostra após seu processamento garantem afirmar a ocorrência da reação nas condições estudadas. Com a Microscopia Eletrônica de Varredura, através do sistema EDS, detectaram-se as seguintes fases formadas: minerais de olivina e piroxênio cristalizados durante o experimento e um material amorfo representante do líquido silicático (melt). Minerais cristalizados e líquido silicático (melt) com suas respectivas composições são observadas na tabela 2.

Tabela 2 – Condições e composição das fases formadas durante o experimento

Tabela 2 Composição das fases formadas no experimento

						Comp. Minerais								
Experimento	T^o, C	P, Gpa	Tempo, horas	Paragênese	Fase	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	FeO	Total	Al/K	Kd (Ol)	Mg#
1	1600	4.5	8 min	Ol+OPX+MELT	Melt	3,40	15,27	61,78	16,82	2,68	99,96	0,91	0,29	69,08
					STD	0,53	0,46	1,04	0,50	0,22	2,74			
					Ol	40,86		49,64		9,38	99,88			88,59
					STD	0,56		0,84		1,24	2,64			
					OPX	34,44	0,68	55,02		10,33	100,47			85,56
					STD	2,26		2,02		1,56	5,83			

Ol, olivina; OPX, ortopiroxênio; Kd = $(Fe/Mg)_{ol}/Fe/Mg)_{Liq}$; Mg# = MgO/MgO+FeO mol; STD, standard deviation

O Mg# da olivina cristalizada, em torno de 88, o Kd Ol/melt para a razão Fé/Mg, em torno de 0,29 mostram que a mineralogia está em equilíbrio com as condições mantélicas. O valor de Mg# de 69 no líquido mostra a influência dos álcalis (no caso específico, do K2O) no aumento da atividade de FeO no magma.

Utilizando o diagrama TAS e observando a porcentagem em sílica e álcalis do líquido silicático (melt) formado, pode-se concluir que o líquido gerado nas condições do experimento se caracteriza por ser um líquido sienítico subsaturado em sílica, composição fonolítica.

Com as composições das fases formadas, pode-se plotar no diagrama ternário Leuc-Ol-Qtz (Fig. 2) um ponto específico $Leuc_{53}$ - O_{l9} - Qtz_{37}, o qual situa-se na linha da curva cotética En-Ol para o sistema considerado. A mesma figura nos permite observar a influência da pressão na característica do líquido gerado neste sistema. Para pressões de 0,5; 1,0 e 1,5 GPa, o líquido em equilíbrio com um harzburgito enriquecido em potássico é saturado a supersatrado em sílica. Para pressões de 2,0 GPa, o líquido se torna subsaturado (Conceição e Green, 1999). Nosso experimento mostra que embora a 4,5GPa o líquido ainda seja subsaturado em sílica, o aumento da pressão não aumenta significativamente o caráter subsaturado do líquido.

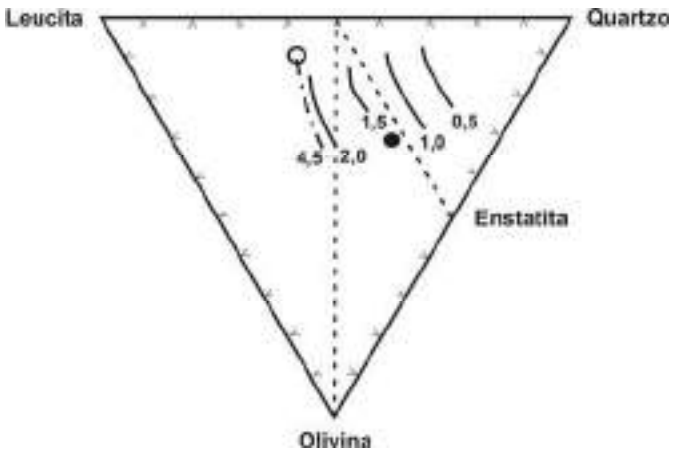


Figura 2: Diagrama ternário Leuc-Ol-Qtz. Números representam a pressão do experimento em GPa. Círculo fechado representa a composição inicial da amostra antes do processamento. Círculo aberto representa a composição do *melt* (líquido de fusão).

Em condições reais, o enriquecimento em K_2O no manto seria acompanhado de água estabilizando a flogopita. Nestas condições, inferimos que o líquido poderia aumentar o teor em sílica, reduzir os teores de potássio e caracterizar líquidos traquíticos a traqui-andesíticos.

CONCLUSÃO

Através das composições das fases detectadas pode-se concluir a existência da reação esperada no experimento, mostrando que esta reação está em equilíbrio com as condições mantélicas. Plotando-se no diagrama ternário Leuc-Ol-Qtz (Fig. 2) o ponto específico $Leuc_{53}$ - O_{l9} - Qtz_{37} na linha da curva cotética En-Ol pode-se concluir que embora a 4,5GPa o líquido ainda seja subsaturado em sílica, o aumento da pressão não aumenta significativamente o caráter subsaturado do líquido.

AGRADECIMENTOS: Os recursos dessa pesquisa foram fomentados pelo projeto CNPq- 475990/2004-8.

Variação temporal de componentes geoquímicos nos sedimentos superficiais de Cananéia com destaque às distribuições de elementos metálicos

Eduardo P. Amorim[1], Gláucia B. B. Berbel[2], Déborah I.T. Fávaro[1] & Elisabete S. Braga[2]

[1] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LAN/CRPQ
Av. Professor Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, 05508-000, ducamorim@yahoo.com.br
[2] Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT - Instituto Oceanográfico – USP, Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-120, edsbraga@usp.br

Abstract

The lagoon-estuary complex of Cananéia is located in the southern coast of São Paulo State. This preserved area composes a Biosphere Natural Reserve due to its environmental and cultural importance. The sediments from the South part of this system were sampled in two seasonal periods (summer and winter - 2005). This region shows three different parts composed by Cananéia Sea (stations 1-6), Cubatão sea (stations 10-13) and Trapandé Bay (stations 7-9). The sediments in this region are composed mainly by sand fractions, but in some points the pelitic fraction is representative. Associated with the siltic and clay sediments it was possible to observe the presence of organic matter, with values higher than 10%, with important content in total and organic P in three points (stations 4, 9 and 11). These points showed the most important values of pelitic sediments and the highest values in summer period that represents the rainy period. The metalic elements showed values positively associated to the organic matter content and to the % of pelitic fraction of sediments. The climate conditions at this region, the hidrodinamic and biogeochemical processes can promote differences in the seasonal concentrations of elements in some points, contributing to a spacial distribution. In the two periods studied it was possible to observe 3 important potential points of metallic elements retention in this system.

Key worlds: Cananéia, estuary, seasonal variation, sediments, metals, phosphorus

Introdução

Sistema estuarino-lagunar de Cananéia Iguape

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape é considerado um dos maiores berçários de vida marinha do mundo tendo importância singular, não só para a sobrevivência de diversas espécies, mas também, como fonte de renda para inúmeras famílias que vivem no seu entorno. A porção mais preservada do sistema é a área situada entre Cananéia e Paranaguá. A região de Cananéia-Iguape é considerada Área de Proteção Ambiental (APA) (Bernardes, 2001) e, em 1999, recebeu o título de Patrimônio da Humanidade pela UNESCO. No entanto, a região do Vale do Ribeira, como um todo, foi palco de intensa atividade de mineração e o refino de metais, até 1996, quando a empresa Plumbum e as últimas minas de chumbo foram fechadas, deixando importante passivo ambiental. Essa região abrigou várias minas de chumbo, zinco e prata, que estiveram em atividade de 1945 a 1995. Vários estudos comprovaram que a bacia do Ribeira foi extremamente afetada pelas atividades de refino e mineração, pela contaminação de sedimentos fluviais por chumbo, zinco, cobre e arsênio e, mais esporadicamente, pelo registro de elevadas concentrações de metais na água.

Cunha (2003), estudando a região, concluiu que embora as atividades de mineração e metalurgia tenham cessado em 1996, as populações dessa região ainda convivem com várias fontes de contaminação ambiental, em especial, o chumbo e o arsênio, tipicamente originados da atividade de extração, beneficiamento e refino mineral. As emissões de metais para a atmosfera, durante décadas de funcionamento da refinaria, e a subseqüente deposição de particulados, foram responsáveis pela contaminação de solos e sedimentos nessa região. Porém, a porção Sul do sistema, que envolve a Ilha de Cananéia, corresponde à região sob menor influência antrópica. No presente estudo, os sedimentos do estuário de Cananéia foram amostrados em 13 pontos contemplando dois Mares internos (Mar de Cananéia e Mar de Cubatão) e a Baía de Trapandé. Estes pontos localizam-se na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunar e mostram hidrodinâmica diferenciada em relação à influência marinha. (Fig. 1).

Materiais e Métodos

Amostragem

As amostras de sedimento coletadas em triplicata com o auxílio de um pegador tipo van Veen, confeccionado em aço inox, foram reunidas em uma única amostra composta, por estação, para realização das análises químicas. Os métodos de análise são descritos a seguir para cada parâmetro analisado.

Granulometria

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiramento e pipetagem, como descrito em Suguio (1973).

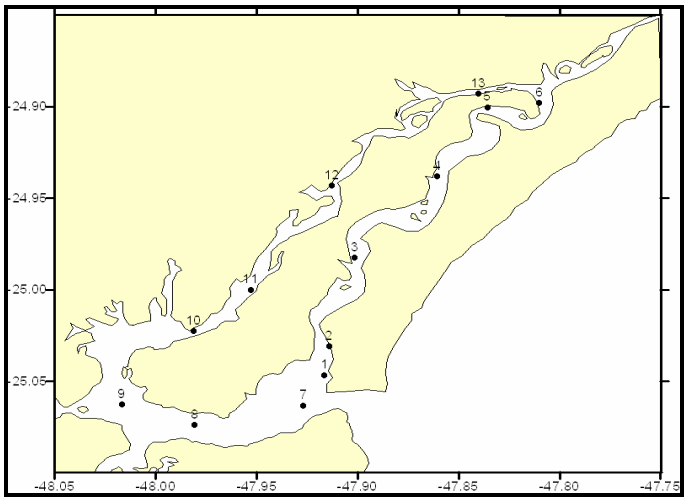


Figura 1 – Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais em Cananéia.

Matéria Orgânica

A determinação de matéria orgânica foi obtida segundo a metodologia de Byers *et al.* (1978), que consiste na calcinação a 450 ^{o}C por 4 horas de 2,000 g de sedimento seco em balança analítica de precisão ± 0,0005 g. A diferença entre o peso inicial e o peso final do sedimento fornece o teor de matéria orgânica.

Determinação de Fósforo (inorgânico, orgânico e total)

A determinação do fósforo orgânico (P org) foi feita em fração de sedimento submetida à ignição seguindo as recomendações de Aspila *et al.* (1976), pesando-se 0,5000 g de sedimento seco em balança analítica de precisão ± 0,0001 g e colocado sob agitação com 50 mL de HCl 1 M por 16 horas para a determinação de P inorg. Para a determinação de P total outra alíquota de 0,5000 g de sedimento seco foi transferido para um cadinho e calcinado a 550° C por 1h 30 min e, posteriormente, extraído com HCl 1 M pelo mesmo período de tempo. Os extratos para determinação de fósforo foram analisados segundo as recomendações de Grassholf *et al.* (1983). O P org é obtido então por diferença entre P total e P inorg. As unidades de concentração para P estão em μmol g^{-1}.

Análise por ativação neutrônica instrumental

Amostras de sedimentos (duplicata), materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Soil-7 (IAEA) e BEN (Basalt-IWG-GIT) e os padrões sintéticos dos elementos analisados foram irradiados por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Foram feitas duas séries de contagem: a primeira após uma semana e a segunda, após 20 dias de decaimento. Na primeira contagem puderam ser identificados os radioisótopos: ^{76}As, ^{82}Br,^{122}Sb, ^{239}Np (U). Na segunda contagem foram identificados: ^{60}Co, ^{51}Cr, ^{59}Fe,^{181}Hf, ^{86}Rb, ^{46}Sc, ^{233}Pa (Th) e ^{65}Zn. A espectrometria gama foi feita utilizando-se dois detectores de Ge hiperpuro da ORTEC e eletrônica associada e um detector de Ge hiperpuro CANBERRA modelo GX2020, acoplado a um sistema multicanal e eletrônica associada da CANBERRA. A análise dos dados foi feita pelos programas VISPECT2 e VERSÃO2 para identificar os picos de raios gamas e pelo programa ESPECTRO, para cálculo das concentrações. Detalhes da metodologia analítica estão descritos em Larizzatti et al (2001).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de concentração (mg kg^{-1}) para os elementos analisados por AAN e a Tabela 2, de % matéria orgânica (MO), % (silte, argila, areia), $CaCO_3$ e P_{total} (inorgânico e orgânico) analisados nas amostras de sedimentos, em cada ponto amostrado, nas duas campanhas de amostragem (verão e inverno, 2005). São apresentadas também, os valores médios, desvios, mínimos e máximos para cada parâmetro analisado em ambas as tabelas. Observa-se que a diferença sazonal média não é significativa, porém as diferenças espaciais são interessantes quando se consideram principalmente, as estações 4, 9 e 11, as quais apresentam valores da fração pelítica de sedimentos (silte + argila) bastante significativa (de 20,4 a 86,7 %), combinando com o alto valor de matéria orgânica (10.1-15,4%), e valores elevados de de P org (2,5 a 9,4 μmol.g^{-1}). No caso do ponto 4, o teor de lama (silte + argila) é superior a 80% nos dois períodos amostrados, bem como, a fração de fósforo inorgânico também é alta (>20 %). Estes dois componentes, ou seja, alto valor da fração fina e altas % de matéria orgânica auxiliam na retenção dos metais junto aos sedimentos, corroborando aos altos teores de metais traço observados. No caso ainda da estação 4, a importante presença de fósforo sob a forma inorgânica, mostra que os sedimentos neste local possuem uma riqueza mineral que pode ser proveniente da diagenese diferenciada dos sedimentos neste ponto, o qual pode estar recebendo considerável aporte de origem terrestre. No caso da estação 9, a presença de alta concentração de P orgânico destaca este ponto como um importante receptor de matéria orgânica.

Um segundo grupo é formado pelas amostras dos pontos 2, 3, 5 e 8, com importante conteúdo de matéria orgânica, o que facilita a retenção de metais e está de acordo com os resultados obtidos para a maioria dos elementos analisados. Essas amostras apresentam, em geral, valores de concentração próximos da média. O ponto 2 apresenta uma grande variação de concentração entre os períodos de inverno e o verão, destacando-se dos demais pontos (3, 5 e 8).

Para os demais pontos analisados, observam-se valores de concentração muito abaixo da média e, em geral, valores muito baixos comparativamente aos demais pontos amostrados. A Tabela 3 apresenta os coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos. Observam-se altos coeficientes de correlação (>0,60) para a maioria dos parâmetros analisados, com exceção dos elementos As e Hf.

A Figura 2 apresenta a análise de agrupamento tendo como variável os pontos amostrados, para as duas campanhas de amostragem. Observa-se que as amostras dos pontos 4 e 9 formam um grupo separado das demais, em ambas as figuras. Temos ainda dois importantes sub-grupos constituídos pelos pontos (1, 6, 7 e 13) e (2, 3, 5, 8, 10, 11, 12), para as amostras coletadas no inverno. Para as amostras coletadas no verão, os 2 sub-grupos são assim constituídos: (3, 8, 11 e 12) e (1, 2, 5, 6, 7, 10 e 13). A análise de agrupamento das amostras coletadas no inverno reflete melhor as observações feitas acima, com relação à separação dos grupos de amostras.

Este estudo revela a correlação entre aos teores de matéria orgânica, a fração pelítica e os elementos metálicos neste sistema sob baixo impacto antrópico e também mostra que há diferenças suaves na distribuição espacial dos valores, considerando o período de inverno e verão, o que deve estar relacionado a hidrodinâmica e aos processos biogeoquímicos sazonais locais.

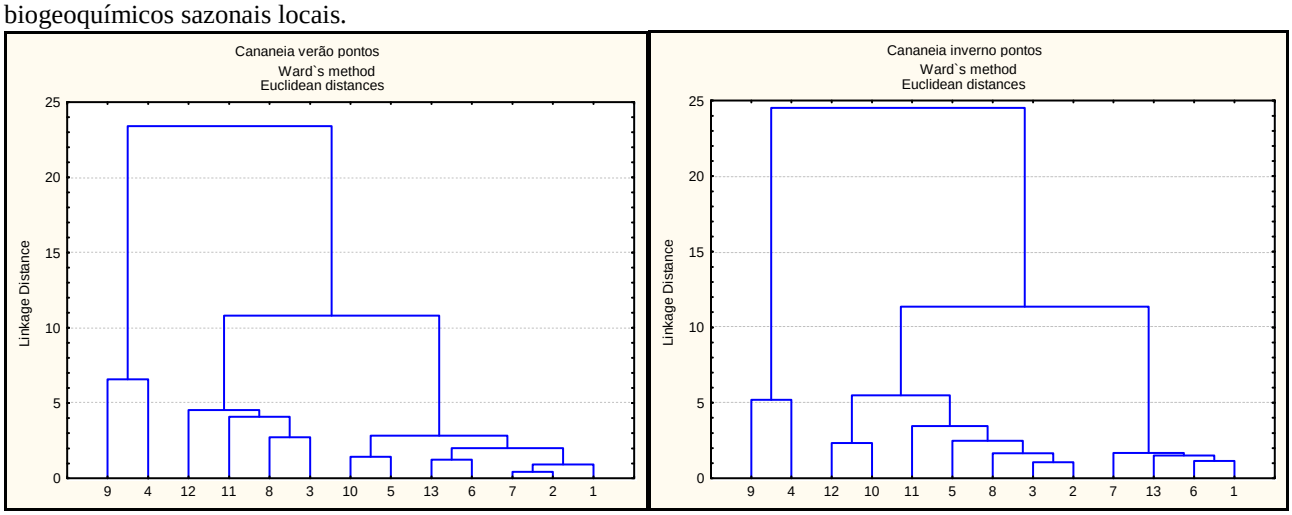


Figura 2 – Análise de Agrupamento (pontos de amostragem) para os sedimentos nas duas campanhas (verão e inverno).

Referências Bibliográficas

Aspila K. I. H., Agemian A. S., Chau Y. 1976. A semi-automatic method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, vol. 101, pp.187-197.

Bernardes, M.E.C. 2001. Circulação estacionária e Extratificação de Sal em Canais Estuarinos parcialmente misturados: simulação com modelos analíticos. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 214p.

Braga, E. S. 2006. Matéria orgânica na avaliação de impacto ambiental no meio marinho – bioquímica, biogeoquímica, bioacumulação e biotoxinas. Relatório n.1, Projeto FAPESP n. 2005/50769-2, 230p.

Byers C., Mills E.L., Stewart P.L. 1978. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments with suggestions of a standard method. *Hydrobiologia*, vol. 58 (1), pp: 43-47.

Cunha, F.G. 2003. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná. Tese de doutorado, Departamento de Geologia e Recursos Naturais, UNICAMP.

Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. 1983. Methods of Seawater Analysis, 2nd ed. Weinhein, Verlag Chemie, 419p.

Larizzatti F. E.; Favaro D. I. T.; Moreira S. R. D.; Mazzilli B. P.; Piovano E. L. (2001). Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using 210 Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249(1), pp.263-268.

Perretti A. R. 2006. Estudo biogeoquímico das águas de fundo e de matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 106 p.

Suguio K. 1973 Introdução à Sedimentologia. São Paulo, Ed Edgard Blücher, EDUSP,317p.

Tabela 1 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) dos elementos analisados nas amostras de sedimentos por ativação neutrônica (i – inverno v – verão)

	As		Br		Co		Cr		Fe(%)		Hf		Rb		Sb		Sc		Th		U		Zn	
pontos	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**	**I**	**v**	**i**	**v**	**i**	**v**
1	**1.2**	**3.0**	**14**	**23**	**0.5**	**1.3**	**3**	**6**	**0.2**	**0.4**	**2.0**	**4.0**	**16**	**23**	**0.09**	**0.15**	**0.4**	**1.3**	**0.9**	**1.7**	**0.4**	**0.5**	**1**	**12**
2	**6.1**	**2.2**	**50**	**22**	**3.7**	**1.7**	**24**	**11**	**1.2**	**0.5**	**6.0**	**2.7**	**42**	**22**	**0.24**	**0.14**	**4.0**	**1.8**	**3.7**	**2.4**	**2.2**	**0.5**	**25**	**14**
3	**4.3**	**6.4**	**37**	**42**	**3.4**	**4.1**	**19**	**31**	**1.2**	**1.3**	**6.6**	**6.7**	**44**	**n.d.**	**0.24**	**0.30**	**3.7**	**4.3**	**3.9**	**6.3**	**1.8**	**1.2**	**25**	**29**
4	**11.3**	**2.1**	**74**	**91**	**12.2**	**11.7**	**76**	**71**	**4.7**	**4.5**	**3.7**	**4.5**	**76**	**86**	**0.87**	**n.d.**	**14.8**	**14.1**	**13.1**	**12.0**	**3.7**	**3.3**	**94**	**96**
5	**5.3**	**3.9**	**17**	**17**	**3.8**	**2.8**	**22**	**16**	**1.3**	**1.0**	**4.8**	**4.7**	**27**	**24**	**0.48**	**0.32**	**4.1**	**3.0**	**8.1**	**3.9**	**1.6**	**1.0**	**28**	**29**
6	**1.0**	**1.0**	**6**	**7**	**0.8**	**0.7**	**5**	**5**	**0.2**	**0.2**	**2.2**	**2.9**	**11**	**14**	**0.07**	**0.10**	**0.6**	**0.7**	**0.9**	**1.3**	**0.5**	**0.5**	**3**	**8**
7	**2.1**	**2.5**	**12**	**21**	**1.0**	**1.8**	**3**	**9**	**0.3**	**0.5**	**1.2**	**2.6**	**21**	**22**	**0.10**	**0.14**	**0.6**	**1.5**	**0.9**	**2.0**	**0.3**	**0.5**	**7**	**13**
8	**5.6**	**5.3**	**35**	**42**	**4.2**	**4.3**	**19**	**24**	**1.2**	**1.3**	**3.4**	**3.5**	**40**	**46**	**0.34**	**0.29**	**3.5**	**3.9**	**3.3**	**3.7**	**1.3**	**1.3**	**33**	**35**
9	**15.4**	**15.8**	**109**	**74**	**8.8**	**10.1**	**57**	**60**	**3.0**	**3.4**	**5.0**	**5.4**	**75**	**77**	**0.47**	**0.61**	**9.7**	**11.2**	**8.6**	**10.4**	**3.2**	**2.9**	**70**	**62**
10	**2.6**	**2.6**	**23**	**22**	**1.6**	**1.7**	**15**	**12**	**0.5**	**0.5**	**9.7**	**5.7**	**13**	**10**	**0.21**	**0.26**	**1.6**	**1.8**	**2.3**	**3.4**	**2.0**	**1.9**	**19**	**14**
11	**6.3**	**9.4**	**60**	**42**	**4.1**	**4.6**	**31**	**41**	**1.6**	**1.5**	**4.7**	**4.6**	**40**	**22**	**0.38**	**0.40**	**5.5**	**5.4**	**5.3**	**5.5**	**2.1**	**4.8**	**32**	**29**
12	**2.0**	**2.8**	**17**	**26**	**2.9**	**2.7**	**21**	**29**	**0.9**	**0.9**	**16.1**	**11.9**	**34**	**17**	**0.25**	**0.24**	**2.8**	**1.7**	**5.3**	**6.3**	**2.8**	**2.5**	**16**	**19**
13	**1.7**	**1.3**	**11**	**14**	**1.1**	**1.2**	**4**	**12**	**0.3**	**0.3**	**2.7**	**5.3**	**28**	**8**	**0.11**	**0.15**	**0.8**	**1.0**	**3.2**	**1.5**	**0.6**	**0.8**	**11**	**1**
Média	**5.0**	**4.5**	**36**	**34**	**3.7**	**3.8**	**23**	**25**	**1.3**	**1.3**	**5.2**	**5.0**	**36**	**31**	**0.30**	**0.24**	**4.0**	**4.0**	**4.6**	**4.7**	**1.7**	**1.7**	**28**	**28**
Desvio	**4.2**	**4.1**	**30**	**24**	**3.4**	**3.4**	**22**	**21**	**1.3**	**1.3**	**4.0**	**2.4**	**21**	**25**	**0.22**	**0.16**	**4.1**	**4.1**	**3.6**	**3.4**	**1.1**	**1.3**	**27**	**26**
Min	**1.0**	**1.0**	**6**	**7**	**0.5**	**0.7**	**3**	**5**	**0.2**	**0.2**	**1.2**	**2.6**	**11**	**8**	**0.07**	**0.00**	**0.4**	**0.7**	**0.9**	**1.3**	**0.3**	**0.5**	**1**	**1**
Max.	**15.4**	**15.8**	**109**	**91**	**12.2**	**11.7**	**76**	**71**	**4.7**	**4.5**	**16.1**	**11.9**	**76**	**86**	**0.87**	**0.61**	**14.8**	**14.1**	**13.1**	**12.0**	**3.7**	**4.8**	**94**	**96**

Tabela 2 – Valores de MO (%), silte, argila e areia (%) e P (μmol g^{-1})

	%MO*		%Sil + Arg*		%Areia*		*$CaCO_3$		P inorg		P org.		P total	
pontos	**I**	**V**	**I**	**V**	**I**	**V**	**I**	**V**	**I**	**V**	**I**	**V**	**I**	**V**
1	**3.1**	**1.0**	**0.7**	**0.4**	**99.3**	**99.6**	**2.1**	**2.7**	**1.0**	**1.3**	**0.0**	**0.9**	**1.0**	**2.2**
2	**3.0**	**1.3**	**0.7**	**1.7**	**99.3**	**98.3**	**2.0**	**1.9**	**2.2**	**1.2**	**2.4**	**0.9**	**4.6**	**2.1**
3	**2.2**	**8.3**	**4.1**	**3.1**	**95.9**	**96.9**	**3.0**	**2.9**	**3.7**	**3.0**	**0.9**	**2.3**	**4.5**	**5.3**
4	**11.8**	**15.4**	**85.5**	**86.7**	**14.5**	**13.3**	**7.1**	**9.8**	**26.1**	**26.4**	**6.4**	**6.7**	**32.5**	**33.1**
5	**3.5**	**3.7**	**12.6**	**17.2**	**87.5**	**82.8**	**2.6**	**2.6**	**2.9**	**2.1**	**1.6**	**1.3**	**4.5**	**3.4**
6	**0.5**	**0.5**	**0.0**	**0.0**	**100**	**100**	**0.0**	**0.4**	**1.3**	**1.3**	**0.2**	**0.2**	**1.5**	**1.5**
7	**0.7**	**2.2**	**3.5**	**0.0**	**96.5**	**100**	**4.1**	**1.2**	**1.5**	**2.0**	**0.6**	**0.8**	**2.0**	**2.7**
8	**3.2**	**3.1**	**18.8**	**8.4**	**81.2**	**91.7**	**3.4**	**4.7**	**3.7**	**3.2**	**2.9**	**2.6**	**6.6**	**5.8**
9	**11.7**	**10.5**	**49.5**	**63.9**	**50.5**	**36.1**	**8.7**	**9.2**	**7.8**	**7.5**	**9.4**	**7.6**	**17.2**	**15.0**
10	**2.1**	**2.7**	**0.6**	**0.1**	**99.4**	**99.9**	**1.6**	**1.7**	**1.4**	**1.3**	**1.6**	**1.3**	**3.0**	**2.6**
11	**11.2**	**10.1**	**20.4**	**39.6**	**79.6**	**60.2**	**2.9**	**3.8**	**4.2**	**2.8**	**4.1**	**2.5**	**8.3**	**5.3**
12	**3.1**	**5.8**	**11.5**	**1.3**	**88.5**	**98.7**	**1.9**	**4.0**	**1.2**	**1.7**	**2.2**	**1.5**	**3.4**	**3.2**
13	**0.7**	**0.6**	**0.1**	**0.1**	**99.9**	**99.9**	**1.0**	**0.9**	**2.6**	**1.8**	**1.5**	**0.6**	**4.1**	**2.4**
média	**4.4**	**5.0**	**16.0**	**17.1**	**84.0**	**82.9**	**3.1**	**3.5**	**4.6**	**4.3**	**2.6**	**2.2**	**7.2**	**6.5**
desvio	**4.2**	**4.7**	**25.0**	**28.5**	**25.0**	**28.5**	**2.4**	**2.9**	**6.7**	**6.9**	**2.7**	**2.3**	**8.7**	**8.7**
min	**0.5**	**0.5**	**0.0**	**0.0**	**14.5**	**13.3**	**0.0**	**0.4**	**1.0**	**1.2**	**0.0**	**0.2**	**1.0**	**1.5**
max	**11.8**	**15.4**	**85.5**	**86.7**		**100.0**	**8.7**	**9.8**	**26.1**	**26.4**	**9.4**	**7.6**	**32.5**	**33.1**

*Dados de Braga (2006) e Perretti (2006) I-inverno V- verão

Tabela 3 – Coeficientes de Correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos ($p<0,05$)

	%MO	**$CaCO_3$**	**Pinorg**	**Porg**	**Ptot**	**As**	**Br**	**Co**	**Cr**	**Fe(%)**	**Hf**	**Rb**	**Sb**	**Sc**	**Th**	**U**	**Zn**
%MO	1,00	**0,85**	**0,78**	**0,85**	**0,84**	0,52	**0,91**	**0,91**	**0,96**	**0,91**	0,26	**0,73**	**0,67**	**0,91**	**0,95**	**0,81**	**0,89**
$CaCO_3$	**0,85**	1,00	**0,79**	**0,97**	**0,88**	0,57	**0,96**	**0,97**	**0,94**	**0,96**	0,17	**0,70**	**0,65**	**0,95**	**0,93**	**0,64**	**0,94**
Pinorg	**0,78**	**0,79**	1,00	**0,76**	**0,99**	0,05	**0,84**	**0,85**	**0,79**	**0,89**	-0,03	**0,61**	**0,97**	**0,87**	**0,78**	0,45	**0,91**
Porg	**0,85**	**0,97**	**0,76**	1,00	**0,86**	**0,66**	**0,96**	**0,98**	**0,94**	**0,96**	0,09	**0,74**	0,59	**0,97**	**0,93**	**0,62**	**0,92**
Ptot	**0,84**	**0,88**	**0,99**	**0,86**	1,00	0,22	**0,91**	**0,92**	**0,87**	**0,95**	-0,00	**0,67**	**0,92**	**0,94**	**0,86**	0,52	**0,96**
As	0,52	0,57	0,05	**0,66**	0,22	1,00	0,54	0,57	0,59	0,49	0,09	0,48	-0,17	0,53	0,54	0,55	0,41
Br	**0,91**	**0,96**	**0,84**	**0,96**	**0,91**	0,54	1,00	**0,98**	**0,96**	**0,98**	0,08	**0,80**	**0,71**	**0,97**	**0,93**	**0,64**	**0,95**
Co	**0,91**	**0,97**	**0,85**	**0,98**	**0,92**	0,57	0,98	1,00	**0,97**	**1,00**	0,08	**0,76**	**0,70**	**0,99**	**0,95**	**0,65**	**0,97**
Cr	**0,96**	**0,94**	**0,79**	**0,94**	**0,87**	0,59	**0,96**	**0,97**	1,00	**0,96**	0,25	**0,73**	**0,66**	**0,96**	**0,97**	**0,78**	**0,92**
Fe(%)	**0,91**	**0,96**	**0,89**	**0,96**	**0,95**	0,49	**0,98**	1,00	**0,96**	1,00	0,08	**0,75**	**0,76**	**0,99**	**0,95**	**0,64**	**0,98**
Hf	0,26	0,17	-0,03	0,09	-0,00	0,09	0,08	0,08	0,25	0,08	1,00	0,08	-0,05	0,01	0,35	0,35	0,03
Rb	**0,73**	**0,70**	**0,61**	**0,74**	**0,67**	0,48	**0,80**	**0,76**	**0,73**	**0,75**	0,08	1,00	0,48	**0,75**	**0,76**	0,26	**0,75**
Sb	**0,67**	**0,65**	**0,97**	0,59	**0,92**	-0,17	**0,71**	**0,70**	**0,66**	**0,76**	-0,05	0,48	1,00	**0,74**	**0,65**	0,36	**0,80**
Sc	**0,91**	**0,95**	**0,87**	**0,97**	**0,94**	0,53	**0,97**	**0,99**	**0,96**	**0,99**	0,01	**0,75**	**0,74**	1,00	**0,93**	**0,64**	**0,97**
Th	**0,95**	**0,93**	**0,78**	**0,93**	**0,86**	0,54	**0,93**	**0,95**	**0,97**	**0,95**	0,35	**0,76**	**0,65**	**0,93**	1,00	**0,71**	**0,92**
U	**0,81**	**0,64**	0,45	**0,62**	0,52	0,55	**0,64**	**0,65**	**0,78**	**0,64**	0,35	0,26	0,36	**0,64**	**0,71**	1,00	0,58
Zn	**0,89**	**0,94**	**0,91**	**0,92**	**0,96**	0,41	**0,95**	**0,97**	**0,92**	**0,98**	0,03	**0,75**	**0,80**	**0,97**	**0,92**	0,58	1,00

COMPORTAMENTO SAZONAL DO MERCÚRIO EM SEDIMENTOS RECENTES DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO (SP): IMPLICAÇÕES DA GRANULOMETRIA E MATÉRIA ORGÂNICA

Rafael Augusto Reginato[1,2], Wanilson Luiz-Silva[1]

[1]Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal: 6152 - CEP: 13083-970 Campinas - SP. wanilson@ige.unicamp.br; [2]PIBIC-CNPq.

ABSTRACT

Estuarine sediments commonly form major sinks for contaminants from both industrial effluent and discharge of raw sewage. Factors such as grain-size of silt-clay and organic matter contents in the sediments are important, which may act as traps for the metal loads carried by the rivers. This study presents an evaluation of mercury concentrations in sediments from some rivers in the Santos-Cubatão estuarine system in order to identify seasonal variation and the possible role of grain-size and organic matter as barriers to this metal. The mercury and organic matter concentrations were analyzed in fine (<177 µm and <63 µm fractions) and total surface sediments. The range of Hg values obtained was between 61±19 µg kg^{-1} and 921±74 µg kg^{-1} and the organic matter content reached up to 14%. In general, relationships between the metal content and fine grain-size were not observed, so that sandy mud may present higher Hg content than muddy sediments. In contrast, the relationship between organic matter and mercury concentrations was evident in the study area.

Keywords: seasonality, mercury, grain-size, organic matter.

INTRODUÇÃO

Recursos naturais e de infra-estrutura (e.g. água, energia, rodovia e porto marítimo) proporcionaram à região no entorno das cidades de Santos, São Vicente e Cubatão (esta última em especial), Estado de São Paulo, condições para a instalação de um grande pólo industrial na década de 1950. Este pólo e a ocupação urbana (~ 1 milhão de habitantes) têm exercido pressão neste importante ambiente costeiro. Como resultado, despejos de águas industriais e urbanas nas dezenas de rios e canais de maré que compõem o sistema estuarino que ali se encontra acarretam problemas sérios de poluição, que prejudicam ecossistemas frágeis como os manguezais. Dentre os poluentes introduzidos neste ambiente por ação antrópica estão os metais pesados, incluindo o mercúrio (CETESB, 1981).

O comprometimento dos sedimentos, da água e da biota por mercúrio no sistema estuarino de Santos-Cubatão vem sendo documentado ao longo das três últimas décadas (CETESB, 1989; Boldrini & Navas-Pereira, 1987; Gutberlet, 1996; Luiz-Silva *et al*., 2002, 2006; Matos, 2002).

Mesmo com as reduções na emissão de poluentes no pólo industrial de Cubatão, em decorrência de um programa de controle ambiental da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (CETESB), iniciado em 1984, metais como o mercúrio persistem no estuário, como foi verificado em sedimentos de dragagem coletados em 1999 (CETESB, 2001). A exposição ao mercúrio coloca em risco, direta e indiretamente, muitos organismos e a própria população humana e pode comprometer a pesca, uma importante atividade econômica local.

Tem sido muito discutido na literatura a importância da textura dos sedimentos no controle da concentração de elementos-traço. Em geral, a fração fina (e.g.silte-argila) tem sido adotada como a mais indicada na avaliação de contaminação antrópica, pelo fato de concentrar mais metais (Villaescusa-Celaya *et al*., 2000). Entretanto, poucos são os estudos que investigaram essa situação em sistemas estuarinos, onde a elevada concentração de matéria orgânica nos sedimentos pode ser outro fator regulador.

O comportamento sazonal dos elementos químicos em sedimentos de áreas afetadas por contaminação antrópica tem merecido atenção especial recentemente, devido à possibilidade de maior ou menor disponibilidade destes constituintes à biota ser fortemente controlada por fatores físico-químicos do meio (estações do ano). Condições físico-químicas variáveis para as estações seca e chuvosa podem mudar a natureza das espécies de mercúrio e sua distribuição no ambiente aquático (Lau & Chu, 1999). Além disso, a riqueza de matéria orgânica desse ambiente e a presença de altos teores de argila levam a um comportamento bastante complexo do mercúrio. Assim, é possível que a concentração deste metal seja amplificada em determinadas épocas do ano. Vale ressaltar, também, que concentrações acima do recomendável podem provocar efeitos tóxicos ou bioacumulação aos organismos expostos, sendo os sedimentos uma das principais formas de exposição da biota aquática.

A meta principal deste trabalho foi quantificar a concentração de Hg em sedimentos de superfície do sistema estuarino de Santos-Cubatão a fim de identificar possível sazonalidade (inverno-verão) e sua relação com o conteúdo de matéria orgânica e a textura dos sedimentos.

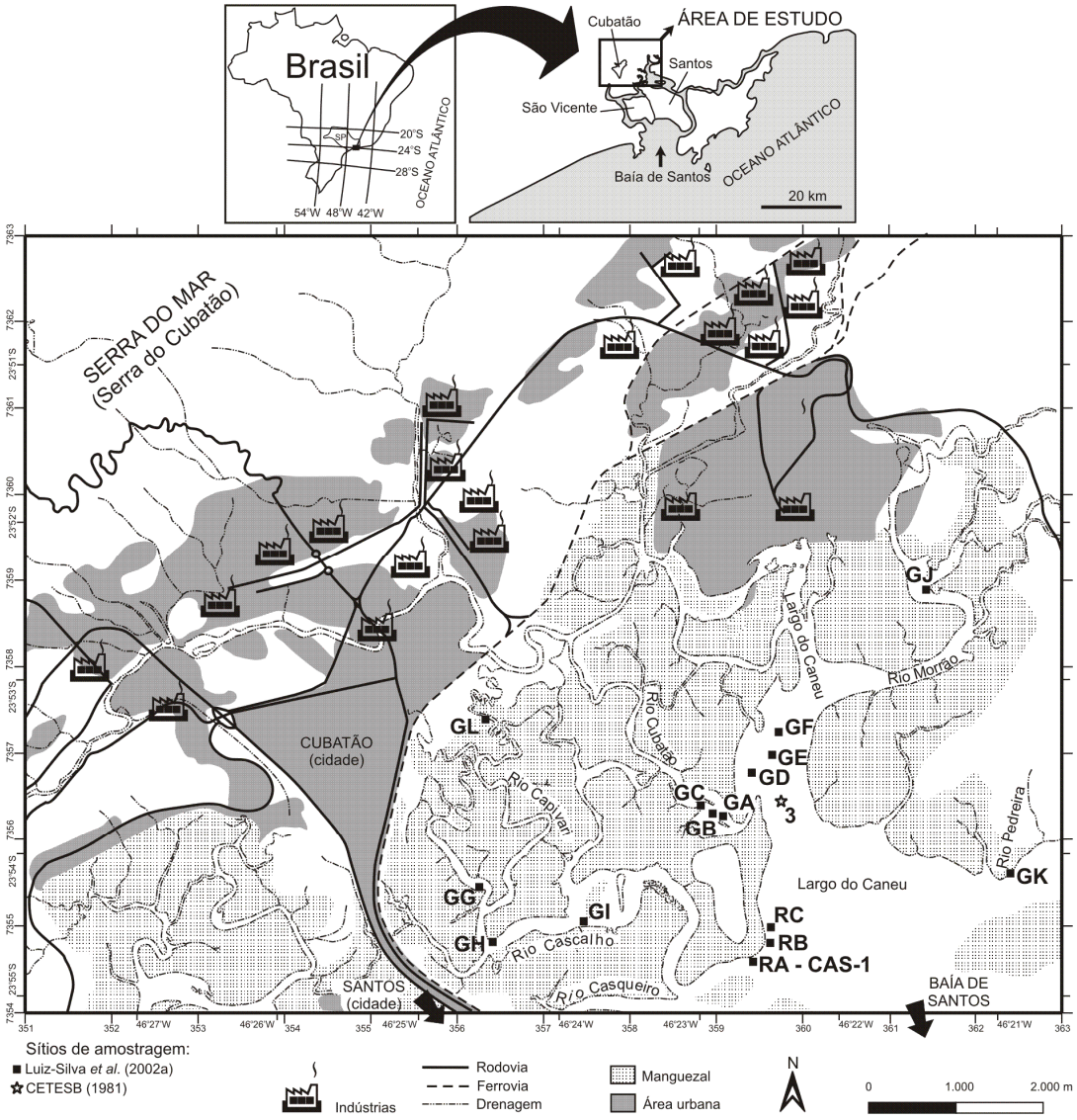


Figura 1. Localização do sistema estuarino de Santos-Cubatão e dos sítios de amostragem (Adaptada de Luiz-Silva *et al*., 2002).

MÉTODO

Sedimentos de superfície foram coletados em cinco sítios distribuídos nos principais rios contaminados do estuário (Fig. 1), identificados por pesquisas anteriores. As amostras foram coletadas em setembro/2005 (inverno) e fevereiro/2006 (verão). Cada sítio, geoposicionado, continha uma área de 3 x 3 m, dentro da qual, 10 subamostras foram coletadas aleatoriamente a uma profundidade inferior a 5 cm. Estas subamostras foram misturadas e homogeneizadas, compondo assim a amostra de interesse (amostragem composta). Esse procedimento foi repetido três vezes em cada sítio de coleta (amostragem em triplicata). Em cada amostra, a concentração do Hg foi quantificada em três tipos granulométricos: no sedimento integral (total) e nas frações < 177 µm e <63 µm, estas últimas, após peneiramento de ~300 g do material original em malha de nylon. As análises de Hg foram realizadas por meio de absorção atômica em um instrumento OhioLumex, com correção de background por efeito Zeeman. A atomização do mercúrio contido na amostra foi efetuada em forno RP – 91C (AAS) 915. A qualidade analítica foi certificada com amostra de referência NIST e duplicatas. Em adição, estimou-se também a quantidade de matéria orgânica para cada amostra por meio de perda ao fogo em mufla (550 ^{O}C) (EMBRAPA, 1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em geral, a diferença percentual relativa nas concentrações de Hg das amostras em triplicata foi inferior a 15%, indicando que a amostragem dos sedimentos foi representativa dos sítios de coleta. A Figura 2 ilustra a distribuição da concentração média do mercúrio nas diferentes frações granulométricas dos sedimentos de superfície para cada sítio de amostragem estudado. Os maiores valores de concentração deste metal (amostras integrais) foram encontrados nos sedimentos do rio Cascalho, com médias de 511±15 µg kg^{-1} (inverno) e 921±74 µg kg^{-1} (verão), seguido pelos rios (valores a seguir de inverno/verão em µg kg^{-1}) Cubatão (401±7 / 625±27), Morrão (421±43 / 557±33), Casqueiro (150±13 / 266±35) e Capivari (69±6,7 / 61±19). Estes dados mostram claramente que, com exceção do Capivari, os rios investigados apresentaram concentrações de Hg mais significativas nos sedimentos amostrados no verão. Essa tendência também foi observada nas frações granulométricas <177 e <63 µm (Fig. 2). A sazonalidade geoquímica aqui identificada é corroborada por Luiz-Silva *et al.* (2006). De acordo com estes autores, maiores concentrações de Hg (e outros elementos) neste ambiente são esperadas em sedimentos amostrados no verão-primavera, quando comparados aos de outono-inverno. Fatores físico-químicos (e.g. pH, Eh, salinidade) devem desempenhar um papel importante como reguladores dessa variabilidade (Lau & Chu, 1999).

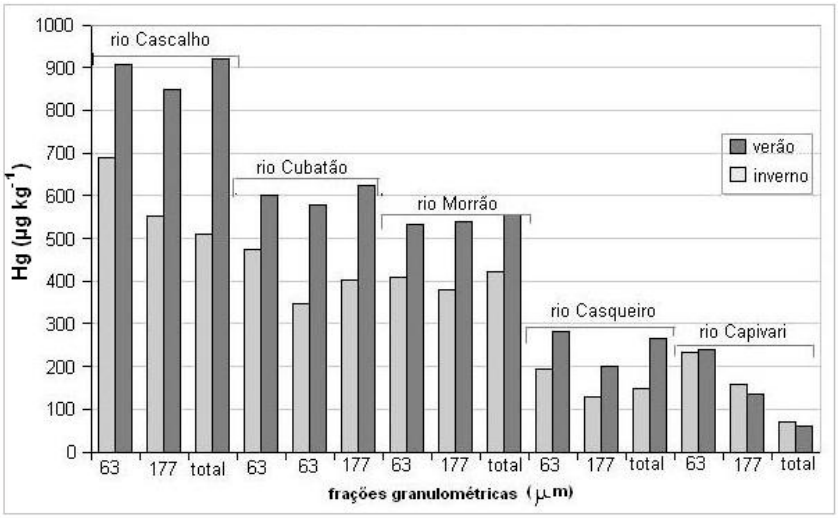


Figura 2. Concentrações médias de mercúrio (frações granulométricas <63 µm, <177 µm e total) em sedimentos de superfície coletados no inverno (2005) e verão (2006) nos principais rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão. As amostras foram do tipo composta, coletadas em um mesmo local (3 x 3 m) em cada ambiente fluvial.

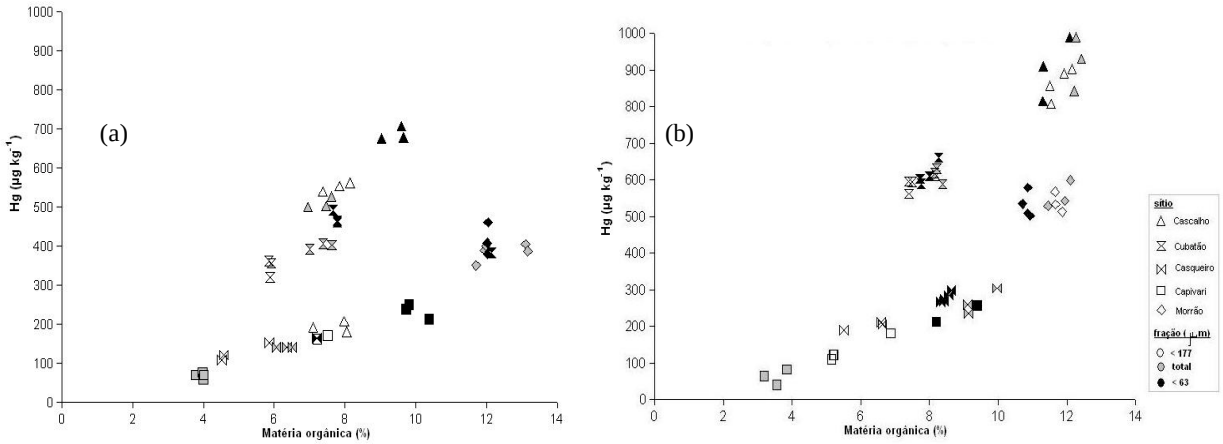


Figura 3. Relação entre as concentrações de mercúrio e matéria orgânica em sedimentos amostrados no inverno/2005 (a) e verão/2006 (b) nos rios Cascalho, Cubatão, Casqueiro, Capivari e Morrão – sistema estuarino de Santos-Cubatão. São apresentados valores em amostras totais (símbolos em branco); <177 µm (símbolos preenchidos com cinza) e <63 µm (símbolos preenchidos com preto).

A variabilidade da concentração de metais em sedimentos tem sido freqüentemente discutida na literatura e relacionada, especialmente, à variação da granulometria. Em geral, as frações mais finas acumulam preferencialmente os elementos-traço (Villaescusa-Celaya *et al*., 2000). Na área de estudo, esta preferência foi notificada nos sedimentos do rio Capivari (Fig. 2). A contaminação por Hg neste rio é inexpressiva ou até mesmo ausente, como sugerem os baixos níveis deste metal em seus sedimentos (237±25 μg kg^{-1} na fração <63 μm), muito próximos do background geogênico (120±40 μg kg^{-1}) proposto para a fração silte-argila do sistema estuarino de Santos-Cubatão (Luiz-Silva *et al*., 2006). Por outro lado, a relação textura fina vs. concentração de mercúrio não é tão evidente nos sedimentos dos rios Cascalho, Cubatão, Morrão e Casqueiro, os mais contaminados da área de estudo. Na Figura 2 pode ser notado que as concentrações de Hg nas diferentes frações granulométricas investigadas são muito próximas, especialmente nas amostras referentes ao verão. Em adição, a Figura 3 mostra que os teores de Hg nos sedimentos da área de estudo apresentam expressiva correlação positiva com os níveis de matéria orgânica. Como resultado, quanto maior a concentração de matéria orgânica no sedimento, maior o teor de Hg. De acordo com Müller (2002), a perda ou adsorção de elementos-traço em sedimentos, dentre outros fatores, é dependente das taxas de acumulação e degradação da matéria orgânica. Na área de estudo, o componente orgânico, cujos valores alcançaram 13% em peso, deve exercer um papel importante no controle dos teores de mercúrio nos sedimentos, colocando a granulometria em uma posição secundária.

CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicam tendência de sazonalidade geoquímica do Hg nos sedimentos de superfície dos principais rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão e destaca a importância da matéria orgânica no controle dos níveis deste metal. O mercúrio representa um dos maiores problemas de contaminação deste estuário e o risco de biomagnificação existe e, possivelmente, depende dos fatores físico-químicos condicionados às estações do ano.

Financiamento: FAPESP (Processo # 04/00059-6) e FAEPEX-UNICAMP (Processo # 1178/05).

REFERÊNCIAS

Boldrini, C.V., Navas-Pereira, D. 1987. Metais pesados na Baía de Santos e estuário de Santos e São Vicente: bioacumulação. *Ambiente*, **1**: 118-127.

CETESB. 1981. *Metais pesados na Baía de Santos e Estuário de Santos e São Vicente*. Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 82 p.

CETESB. 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 141 p.

EMBRAPA. 1997. *Manual de métodos de análises de solos*. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 212 p.

Gutberlet, J. 1996. *Cubatão: desenvolvimento, exclusão social, degradação ambiental*. São Paulo: Edusp, 244 p.

Lau, S.S.S., Chu, L.M. (1999) Water quality degradation at tha Mal Po Marshes Nature Reserve (Hong Kong) with reference to nutrient enrichment. *Hidrobiologia*, **403**: 195-203.

Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C. 2002. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do Estuário de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, **25**: 753-756.

Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C., Machado, W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quimica Nova*, **29**: 256-263.

Matos, R.H.R. 2002 *Abundância e ecologia alimentar de ciconiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas do forrageamento*. Tese de Doutorado. Departamento de Zoologia. Universidade Estadual Paulista.

Müller, A. 2002. Organic carbon burial rates, and carbon and súlfur relationships in coastal sediments of the southern Baltic Sea. *Applied Geochemistry*, **17**: 337-352.

Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Munõz, G. 2000. Heavy matals in the fine fractions river sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). *Environmental Pollution*, **108**: 453-462.

BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SEDIMENTOS DO RIO CUBATÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO (SP)

Fanny Roxana Mamani Matamet, Wanilson Luiz-Silva

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas – SP, wanilson@ige.unicamp.br

ABSTRACT

Industrial activities since the 1950s have resulted in significant metal contamination in the Santos-Cubatão estuarine system, São Paulo State, Brazil. A site-specific evaluation of metal bioavailability was conducted for sediments of the Cubatão River. Sediment cores, collected in winter 2005 and summer 2006, were analyzed for acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously-extracted (SEM) metals (Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb). Seasonal differences in SEM and AVS concentrations were observed, which may be higher in warmer season (summer). For those divalent metals that fit the AVS model examined in this study, the low SEM/AVS ratios suggest excess AVS and a lack of bioavailability in winter sediments. However, concentrations of SEM higher than AVS contents in summer sediments suggest bioavailability risk in warmer seasons.

Keywords: Contamination; pollution; AVS-SEM.

INTRODUÇÃO

A região da Baixada Santista (~ 1 milhão de habitantes), Estado de São Paulo, apresenta uma faixa costeira com grandes áreas de manguezais que constituem um valioso fornecedor de alimentos (peixes e crustáceos) para o consumo da população local e abrigam inúmeras espécies de aves (Matos 2002). Este ecossistema é composto por um sistema estuarino muito sensível às mudanças hidrodinâmicas e ações antrópicas, as quais têm provocado contaminações nos sedimentos por elementos-traço de origens industrial e urbana. Dispersadas pelas correntes fluviais, de marés e atmosféricas, as contaminações química e biológica têm perturbado os sedimentos do sistema estuarino da área e da Baía de Santos adjacente. Em adição, são freqüentes as alterações físicas dos habitats, provocadas por processos de erosão, assoreamento, aterros de canais fluviais e de manguezais e intervenções/dragagens nos sistemas de drenagens (CETESB 2001).

Neste cenário de contaminação ambiental, especialmente por metais pesados, encontra-se o agravante do mercúrio, elemento muito tóxico para a biota aquática local e saúde humana, que mostra condições críticas de concentração nos sedimentos do setor estuarino no entorno da cidade de Cubatão, que aloja um importante pólo industrial (petroquímico e siderúrgico) da América Latina (Luiz-Silva *et al*. 2006). 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. A concentração de Hg total em alguns setores da área estuarina de Cubatão pode ser tão elevada quanto 7 mg kg^{-1} (especialmente nos sedimentos do rio Cubatão; Luiz-Silva *et al.* 2006), em contraste com 0,4 mg kg^{-1} da média global dos folhelhos (Turekian & Wedepohl 1961).

Vários trabalhos nos últimos anos têm se dedicado ao estudo de modelos de avaliação de biodisponibilidade de metais. O modelo que leva em consideração a relação entre AVS e SEM (sulfetos volatilizados por acidificação e metais simultaneamente extraídos) foi desenvolvido por Di Toro *et al.* (1990) e Ankley *et al.* (1991). Diversos metais bivalentes, como Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb, reagem com monossulfetos de ferro (referidos como AVS no método), tais como mackinawita e greigita. Devido à maior insolubilidade, estes metais-traço deslocam o Fe da estrutura cristalina de monossulfetos e são aprisionados no sedimento. O AVS é formado a partir da geração de sulfeto pela redução de sulfato sem a presença de oxigênio. Em sedimentos anaeróbicos, em presença de bactérias redutoras de sulfato, o AVS pode ser a fase ligante predominante na associação de metais. No equilíbrio, o íon sulfeto compete com qualquer outro ligante de íons metálicos dissolvidos na água intersticial ou associados às partículas, formando sulfetos metálicos muito pouco solúveis. A presença de AVS no sedimento fornece mecanismo para reter, na fase sólida, os metais presentes na água intersticial, reduzindo sua solubilidade e, portanto, a biodisponibilidade. Enquanto houver monossulfetos de ferro no sedimento, metais como Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb (referidos como SEM no método) serão aprisionados, ou seja, enquanto a razão molar entre as concentrações de ∑SEM e AVS for menor que 1 não há biodisponibilidade potencial destes metais (McGrath *et al*. 2002). O objetivo deste estudo foi verificar a variabilidade das concentrações lábeis de Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb em sedimentos do rio Cubatão no inverno e verão, e o risco de biodisponibilidade destes metais.

ÁREA DE ESTUDO

O sistema estuarino de Santos-Cubatão localiza-se no litoral do Estado de São Paulo (Baixada Santista) e é composto por uma complexa rede de rios e canais de maré, com destaque para os rios Cubatão, Cascalho, Casqueiro, Morrão e o Largo do Caneu. Este último é um canal de navegação que liga o estuário à Baía de Santos. O estudo foi

centrado em uma área no rio Cubatão, com coordenadas UTM 358681 e 7356520. A bacia de drenagem do sistema estuarino tem origem na Serra do Mar, marcada por uma falha de expressão regional (Falha de Cubatão) com direção NE. Ocorrem litologias tais como metassedimentos (filitos, xistos, rochas cálcio-silicatadas e quartzitos) no bloco norte da falha, e um complexo gnáissico-migmatítico, na porção sul da estrutura (Almeida & Carneiro 1998). A região serrana é dominada pelo bioma Mata Atlântica e a faixa estuarina apresenta vegetação de mangue.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem no estuário do rio Cubatão (área de estudo) foi conduzida em um mesmo local (2 x 2 m), o qual foi amostrado em setembro/2005 (representando o período seco) e fevereiro/2006 (período úmido). Foram coletados dois testemunhos de sedimentos com tubos de PVC (10 cm de diâmetro) em cada estação do ano, denominados XX (50 cm de profundidade) e YY (40 cm), para o inverno, e PP (50 cm) e QQ (60 cm), para o verão. Após a coleta, os testemunhos foram mantidos sob refrigeração. No laboratório, os testemunhos foram abertos em uma câmara fechada com atmosfera de nitrogênio para minimizar a oxidação dos sedimentos. Os perfis foram amostrados em intervalos de 3 cm (até os 12 cm de profundidade), 6 cm (dos 12 aos 30 cm) e 10 cm (a partir dos 30 cm).

As extrações de AVS e SEM (Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb) seguiram a técnica de Allen *et al*. (1993) e foram realizadas na Universidade Federal Fluminense (Niterói-RJ). Os sedimentos (~3 g de amostra) foram submetidos a uma extração de HCl 6N em um sistema fechado. Os sulfetos volatilizados (AVS) durante a extração foram recuperados em uma solução de NaOH 0,5 M e suas concentrações, quantificadas via espectrofotometria (Machado *et al*. 2004). As concentrações de metais nesta solução (SEM) foram determinadas via ICPOES, após filtragem do extrato em papel de filtro quantitativo e elevação a 50 mL com água ultra pura (Milli-Q).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises obtidas para AVS e SEM (Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb) ao longo dos testemunhos estudados no rio Cubatão estão apresentadas na Figura 1. A Tabela 1 mostra um resumo dos valores médios e intervalos dessas concentrações, assim como as relações ΣSEM/AVS.

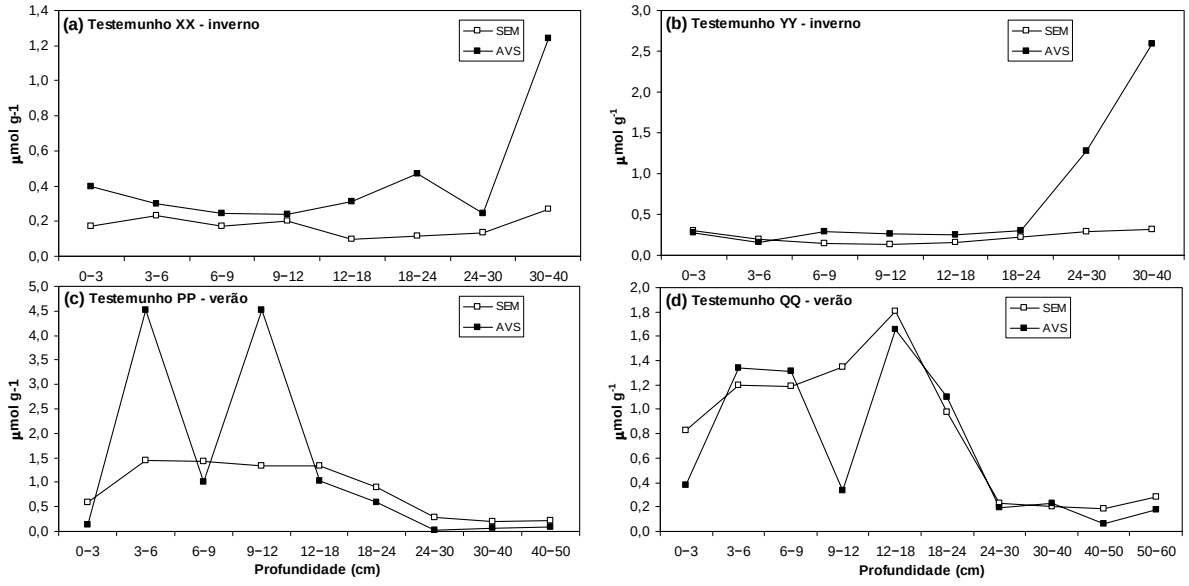


Figura 1. Concentrações de metais simultaneamente extraídos (ΣSEM = Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb) e sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) em testemunhos coletados no rio Cubatão no inverno/2005 (a)-(b) e verão/2006 (c)- (d).

Os valores de AVS, em geral, variaram bastante, com concentrações entre 0,15 e 2,60 µmol g^{-1} nos testemunhos de inverno, e entre 0,03-4,52 µmol g^{-1} nos perfis de verão. Nos testemunhos de inverno, esses sulfetos apresentaram maiores concentrações nos sedimentos da base (Fig. 1a-b). Em contraste, nos testemunhos de verão a distribuição dos valores de AVS ao longo dos perfis foi irregular, mas a tendência de maiores incrementos nos sedimentos de topo foi observada (Fig. 1c-d). A concentração de SEM variou pouco nos perfis sedimentares do inverno, com intervalo de 0,10 a

0,31 μmol g^{-1}. Nos testemunhos de verão, ao contrário, a variação foi significativa, com SEM entre 0,19 a 1,80 μmol g^{-1}. Dentre os metais que computaram o somatório SEM, a maior contribuição veio do Zn, com valores variando de 0,0642 a 0,1633 μmol g^{-1} nos perfis de inverno, e 0,1243 a 1,3968 μmol g^{-1}, nos testemunhos de verão. As menores contribuições ao somatório SEM vieram do Hg, com valores semelhantes nos perfis de inverno e verão (<0,0002 a 0,0008 μmol g^{-1}).

Tabela 1. Valores médios (± desvio padrão) e intervalos de concentração dos metais simultaneamente extraídos (ΣSEM = Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb), sulfetos volatilizados por acidificação (AVS), e relações ΣSEM/AVS em testemunhos do rio Cubatão.

Testemunhos	ΣSEM (μmol g^{-1})		AVS (μmol g^{-1})		Relação: ΣSEM/AVS	
	média	intervalo	média	intervalo	média	intervalo
XX (inverno)	0,17 ± 0,06	0,10-0,27	0,43 ± 0,34	0,24-1,24	0,51 ± 0,24	0,22-0,84
YY (inverno)	0,22 ± 0,07	0,13-0,31	0,68 ± 0,86	0,15-2,60	0,64 ± 0,40	0,12-1,29
PP (verão)	0,86 ± 0,54	0,20-1,44	1,33 ± 1,85	0,03-4,52	2,90 ± 3,42	0,30-11,28
QQ (verão)	0,82 ± 0,57	0,19-1,80	0,68 ± 0,60	0,06-1,66	1,67 ± 1,08	0,89-4,00

Nos testemunhos de inverno, os valores de SEM não variaram muito ao longo dos perfis (Fig. 1a-b). Ao contrário, foram observadas variações de SEM significativas ao longo dos perfis de verão, com valores maiores nos sedimentos de topo das colunas estudadas. Nesta estação quente e úmida, a razão ΣSEM/AVS > 1 foi observada em algumas profundidades ao longo dos perfis (Fig. 1c-d). Ao contrário, nos sedimentos de inverno a relação ΣSEM/AVS < 1 foi comum ao longo dos perfis, ocasionalmente com SEM levemente superior ao AVS no topo da seqüência sedimentar (Fig. 1a-b).

Considerando a inexistência de biodisponibilidade de Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb quando a concentração de AVS é maior que a concentração do ∑MSE, os sedimentos amostrados no inverno, em geral, satisfazem essa condição de não-biodisponibilidade. Entretanto, nos sedimentos de verão essa condição não foi satisfatória em alguns casos. Como resultado, o papel dos monossulfetos (AVS) no controle da biodisponibilidade de metais nos sedimentos do rio Cubatão pode ser limitado durante o verão, estação na qual o risco de incorporação de metais pela biota aquática pode ser maior.

Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processo # 04/00059-6).

REFERÊNCIAS

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. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**: 1441-1453.

Almeida F.F.M & Carneiro C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**: 135-150.

Ankley G.T., Phipps G.L., Leonard E.N., Benoit D.A., Mattson V.R., Kosian P.A., Cotter A.M., Dierkes J.R., Hansen D.J. & Mahony J.D. (1991) − Acid. Volatile sulfide as a fator mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**: 1299-1307.

CETESB 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, 141 p.

Di Toro D. M., Mahony J.D., Hansen D.J. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**: 1487-1502.

Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quimica Nova*, **29**: 256-263.

Matos R. H. R. 2002. *Abundância e ecologia alimentar de ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoriamento de metais pesados nas áreas de forrageamento*. Tese de Doutorado, Departamento de Zoologia, Universidade Estadual Paulista, 80 p.

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*, Nº 10. London: International Council on Mining and Metals, 10 p.

Turekian K.K., Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**: 175-192.

COMPORTAMENTO DA RAZÃO ELEMENTAR C/P EM SEDIMENTOS DO SISTEMA ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA- IGUAPE, ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

Barcellos, R. L.[1]; Braga, E de S.[2]; Berbel, G.B.B.[2]; & Furtado V. V.[1]

1 Grupo de Oceanografia Geológica e 2 Laboratório de Geoquímica de Nutrientes - Instituto Oceanográfico da USP; End. Pça. do Oceanográfico ,191. Sls175 (1) e 163 (2). Cid. Universitária. São Paulo-SP E-mail: rlb@usp..br.
Apoio financeiro FAPESP procs.: (01/01283-9, 02/13232-2).

ABSTRACT

This study evaluates the distribution, seasonal variations (summer-2002 and summer-winter/2003) and origin of sedimentary organic matter through the use of C/P elemental ratios values of Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo State, Brazil. The C/P ratios varies from 91 to 844 (summer/02), from 21 to 995 (summer/03) and from 34 to 382 (winter/03), being observed for these three periods prevalent values between 0 and 300. The obtained values were higher when compared to other tropical environments located in amazonian shelf, and in a mexican and an indian tropical estuaries. The organic phosphorus contents were relatively variable in its spatial distribution in studied periods. It reflects directely in C/P ratios distribution, that also presented differences between these periods. Although the C/P ratios spatial ditribution pattern presented differences, in general, as the other parameters of sedimentary organic matter studied for these samples, the C/P ratios indicates higher terrigenous input for the northern part of the system and a marine origin for sedimentary organic matter in the southern lagoonal-estuary area. The C/P ratio demonstrates to be a good complementary parameter for organic matter sources interpretations.

Keywords: estuarine sedimentation, sedimentary organic matter, C/P ratio.

INTRODUÇÃO

Em regiões costeiras, os estuários estão entre os ambientes mais férteis, sendo considerados como a principal zona de deposição de material em suspensão, e dos elementos biogênicos associados (carbono, nitrogênio, enxofre, fósforo), oriundos da produção primária ou de fontes continentais (mineral ou antrópica) (Thornton & McManus, 1994). A distribuição, composição e origem da matéria orgânica sedimentar, em ambientes estuarinos, ocorrem em função das características gerais de cada estuário em particular, determinadas por fatores relacionados à sua própria gênese e morfologia, e condições hidrodinâmicas, físico-químicas, biológicas e climáticas locais.Desde a primeira metade do séc. XX a razão elementar C/N vem sendo utilizada para determinar a origem da matéria orgânica em sedimentos de áreas costeiras (Lamb *et al.*, 2006). Outros estudos como o de Ruttenberg & Goñi (1997) apontam também para o emprego da razão C/P para tal fim, na forma de um parâmetro auxiliar para avaliações de caráter ambiental. Segundo estes mesmos autores as razões C/P observadas no fitoplâncton marinho, tecidos foliares e lenhosos de plantas superiores, e bactérias foram: 106, de 300 a 1300, > 1300 e de 7 a 80, respectivamente. O objetivo do presente trabalho está na avaliação da distribuição, variabilidade sazonal e origem da matéria orgânica sedimentar através dos valores da razão elementar C/P, no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) para um conjunto de amostras coletadas nos verões de 2002/2003 e no inverno de 2003.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é o sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, localizado no litoral sul do estado de São Paulo. Este sistema é composto por 4 corpos d'água lagunares (Mar Pequeno, Mar de Cananéia, Mar de Cubatão e Baía de Trapandé), e de duas desembocaduras principais, as desembocaduras de Cananéia e de Icapara, sendo separado do oceano pela Ilha Comprida. Manguezais bem desenvolvidos estão presentes (200 km^2), além de grandes áreas preservadas da Floresta Tropical Pluvial Atlântica. A ocupação humana é maior na porção norte do sistema, área em que impactos ambientais já são observados. A propagação da onda de maré é o principal processo que dirige a circulação hidrodinâmica no sistema e promove as misturas entre as águas oceânicas e estuarinas, em um regime de micro-marés (Miyao, 1977). O Rio Ribeira de Iguape, através do canal artificial do Valo Grande, é o maior contribuinte de material terrígeno e nutrientes para os canais lagunares, principalmente em sua porção central e norte. A porção sul do sistema, por sua vez, é associada a uma pequena bacia hidrográfica (1.340 km^2). De acordo com (Braga, 1995) o ambiente estudado é um sistema eutrófico. Estudos prévios indicam que ocorre um predomínio de sedimentos arenosos no sistema (Barcellos, 2005).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas, através de um pegador de mandíbulas tipo Petersen modificado, 114 amostras de sedimentos superficiais, 44 no verão de 2002, 35 no verão de 2003 e 35 no inverno de 2003. As amostras foram congeladas a bordo

e, posteriormente, liofilizadas por 48 horas. Os conteúdos de carbono orgânico das 114 amostras analisadas foram efetuadas através do aparelho LECO®CNS-2000. Após a liofilização de cerca de 0,5g de sedimento, este sofreu um ataque com uma solução 1M de HCl para eliminação do carbonato de cálcio, sendo posteriormente lavado por 3 vezes com água destilada, congelado e liofilizado, estando então pronto para ser analisado no aparelho. Os teores de fósforo total (PT), inorgânico (PI) e orgânico (PO) foram determinados pelo método de ignição descrito em (Aspila *et al.*, 1976)) e as concentrações de fósforo foram medidas pelo método colorimétrico descrito em (Grasshoff *et al.*, 1983). Os valores da razão C/P foram obtidos pela divisão simples dos valores de carbono orgânico (em %) pelos valores de fósoforo orgânico (em %) após conversão dos valores deste, em μmol g^{-1}, para notação em percentual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os conteúdos de carbono orgânico variaram de 0,06 a 8,16% no verão de 2002, e de 0,11 a 4,55% e 0,05 a 6,08% no verão e inverno de 2003, respectivamente. Os teores de fósforo orgânico (PO) variaram de 0,5 a 15,2μMol/g (verão/02), de 0,0 a 15,8μMol/g (verão/03) e 0,2 a 24,3μMol/g (inverno/03). A exceção de alguns pontos determinados dos canais lagunares que apresentaram maiores teores, como no Mar Pequeno e em pontos do sul do sistema associados à baixa dinâmica de correntes, os conteúdos encontrados podem ser considerados de médios a baixos (< 2,0% C Org. e <5,0 μMol/g P Org.), sendo similares a outros ambientes estuarinos tropicais do globo (Huanxin *et al*., 1994; Lamb *et al*., 2006).

Os valores da razão C/P variaram de 91 a 844 (verão/02), de 21 a 995 (verão/03) e de 34 a 382 (inverno/03) (Fig. 1), dominando para as três épocas valores entre 0 e 300. São valores que estão dentro da escala encontrada na literatura, mas superiores aos observados para a plataforma continental amazônica (PA) (38 a 161, media: 59) (Ruttenberg & Goñi, 1997), no estuário do Rio Culiacan (México) (14 a 79) (Ruiz-Fernandez *et al*., 2002) e no estuário de Cochin (S da Índia) (11 a 36) (Mathews & Chandramohanakumar, 2003). Deve-se observar que estes dois últimos estuários citados estao submetidos a impactos ambientais derivados de atividades antrópicas portuárias, agrícolas, industriais e sanitárias (lixões e esgotos domésticos).

Serão discutidos, primeiramente, o verão e inverno de 2003, cuja malha amostral foi a mesma. Os valores da razão C/P no verão 2003 (Fig. 1B), foram indicativos de matéria orgânica de origem, predominantemente, mista e continental nas amostras do Mar Pequeno, sendo encontradas também sedimentos com valores de origem bacteriana. O sul do sistema, por outro lado, apresentou valores mais baixos (< 200) de C/P, indicativos de matéria orgânica de origem marinha e bacteriana. Este padrão de distribuição é concordante com os outros parâmetros da matéria orgânica estudados por Barcellos (2005) nos mesmos sedimentos (N e S totais, razões C/N e C/S e razão isotópica $\delta^{13}C$) indicando a maior influência de material terrígeno ao norte do sistema, e a maior influência marinha ao sul. Para as amostras do sul do sistema, com razões C/S indicativas de ambientes redutores (Barcellos & Furtado, 2004), os valores mais baixos de C/P não são influenciados somente pela deposição de matéria orgânica de origem marinha, mas também pelas condições redutoras que permitiriam uma preservação diferencial do PO nos sedimentos, além de promover um enriquecimento de biomassa bacteriana.

De acordo com Ruttenberg & Goñi (1997) e Ruiz-Fernández *et al*. (2002) as causas para baixos valores da razão C/P (< 106) seriam: (1) reflexo da dominância da biomassa bacteriana, (2) a matéria orgânica sedimentar ser rica em compostos refratários de PO, na coluna d'água sobrejacente e nos sedimentos, (3) a regeneração preferencial do C e enriquecimento relativo de P, devido à transformação do C em suspensão em formas gasosas de decomposição e (4) o processo de adsorção do P pelas argilas, ou mesmo óxidos de ferro, que poderia protegê-lo da mineralização.

Para os pontos do controle do inverno 2003 (Fig. 1C), o padrão indicativo observado foi distinto do verão, com as amostras do norte do sistema até o Rio do Cordeiro, apresentando razões C/P abaixo de 106, indicativas de matéria orgânica de origem bacteriana. O Mar de Cubatão também apresentou valores de razão C/P distintos do verão, indicativos de material de origem mista e continental. No caso do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé são novamente observados baixos valores de C/P, indicativos de material de origem marinha e bacteriana. Observa-se, de acordo com os valores de C/P, uma expansão desta região com características mais marinhas para o norte, até a porcão central do sistema, o que pode estar ligado ao decréscimo da influência do aporte de material continental de origem fluvial no inverno, 2 vezes menor (357,9m^3/s) que nos verões de 2002 e 2003 (DAEE, 2005). Para o norte do sistema, a diferença entre as duas épocas pode estar relacionada ao padrão de distribuição do PO, mais homogêneo no inverno, devido à diminuição do aporte de fósforo continental, associada a maior disponibilidade de PO na coluna d'água (Braga, 1995).

As razões C/P das amostras do verão de 2002 (Fig. 1A) apresentaram uma maior semelhança na distribuição espacial com as amostras do inverno 2003, em especial, para o norte do sistema. Para o sul do sistema é distinta em relação ao verão e inverno de 2003, com amostras mostrando um equilíbrio entre as origens continental e marinha. Valores indicativos de influência marinha ao sul são, no entanto, novamente observados na Baia do Trapandé. Para este período, as amostras que apresentaram baixas razões C/P são compostas por sedimentos ricos em argilas. As amostras do verão e inverno de 2003 apresentaram, no entanto, correlações lineares muito pouco significativas entre as argilas e a razão C/P: r^2=0,13 e 0,03, não sendo possível estabelecer qualquer relação entre o comportamento destes parâmetros.

O fósforo orgânico apresentou relativa variabilidade na distribuição espacial dos teores entre os três períodos estudados que se reflete diretamente na distribuição da razoes C/P, que também apresentam certas distinções (Barcellos,

2005; Barcellos *et al*., 2005). Braga (1995) observou que as formas inorgânicas de fósforo e nitrogênio predominam nas águas do sistema no período de verão, enquanto que as formas orgânicas deste elemento predominam no inverno, o que estaria relacionado à maior utilização dos compostos oxidados de nitrogênio e fósforo pela produção primária no verão, cerca de 2 a 10 vezes maior que no inverno. O aporte diferencial de PI fluvial no período de verão, para o norte do sistema através do Valo Grande (Rio Ribeira de Iguape) deve intensificar mais ainda este processo, acarretando nas diferenças na distribuição do PO observada entre as três épocas (Barcellos *et al*., 2005). Seria esperado, então, uma similaridade entre as distribuições da razão C/P entre os verões, que segundo (DAEE, 2005) estiveram submetidos a aportes fluviais relativamente semelhantes, cuja vazão media durante as coletas foi de 791,0m3/s e 729,3m3/s, para o verão/02 e verão/03, respectivamente. Isto não ocorre, possivelmente, devido a diferenças entre as malhas amostrais das duas épocas que são distintas.

Observa-se que os valores de C/P, de forma distinta da razão C/N, não parecem estar estritamente associados a um simples modelo indicativo de dois membros finais (fitodetritos continentais X fitoplâncton). Existem outras componentes que influenciam nos valores, como as bactérias ou processos geoquímicos, conforme observado por Ruttenberg & Goñi (1997) e Ruiz-Fernández *et al*. (2002). Deve-se atentar também que os maiores valores da razão C/P do presente estudo estão, muitas vezes, associados a sedimentos arenosos e pobres em matéria orgânica, especialmente nos sedimentos da malha amostral do verão de 2002. Esses valores mais elevados seriam, a princípio, indicativos da influência de matéria orgânica de origem continental, enriquecida em tecidos lenhosos de plantas superiores. Este comportamento pode, no entanto, estar associado a um processo de remineralização preferencial do fósforo em relação ao carbono, em ambientes oxidantes, associados a alta dinâmica de correntes, que é o caso das amostras que apresentaram esses altos valores da razão C/P. Os valores da razão C/N apresentam a mesma tendência em amostras com baixos teores orgânicos, conforme observado por diversos autores (Bader, 1955).

CONCLUSÕES

A princípio a razão C/P mostrou-se, para o presente estudo, como um bom indicador complementar da origem da matéria orgânica no sistema sendo, entretanto, necessária a comparação com outros estudos do gênero para uma melhor compreensão de seu comportamento. Por outro lado, seu padrão de distribuição espacial, assim como outros parâmetros da matéria orgânica estudados na região (Barcellos, 2005), foi, no geral, indicativo de uma maior influência de material terrígeno para o norte da área de estudo, e uma maior influência marinha ao sul, em especial, nos períodos de verão e inverno de 2003.

REFERÊNCIAS

ASPILA, K.I.; AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y 1976. A semi-automated method for determination of inorganic, organic and total phosphates in sediments. *Analyst*, vol. 101: p. 187-197.

BADER, R. G. 1955. Carbon and Nitrogen Relations in Surface and Subsurface Sediments. *Geochimical & Cosmochimical Acta*, 7(5/6): 205-211.

BARCELLOS, R L. 2005. Distribuição da Matéria Orgânica Sedimentar e o Processo Sedimentar Atual no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (SP). Tese de doutorado, IOUSP, São Paulo, 2 vol.

BARCELLOS, R.L.; BERBEL, G.B.B.; BRAGA E. de S. & V. V. FURTADO 2005. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. Geochimica Brasiliensis, 19 (1): 22-36.

BRAGA, E de S. 1995. Nutrientes Dissolvidos e Produção Primária do Fitoplâncton em 2 Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo. Diss. Doutorado, IOUSP, 2v.

DAEE. 2005. "Dados hidrográficos e pluviométricos dos anos de 1954-2004", consultado em página na internet www.daee.gov.sp.

GRASSHOFF, K.; EHRARDT, M. & KREMLING, K. 1983. Methods of sewater analysis. Verlag Chemie, 419p.

HUANXIN, W.; PRESLEY, B.J & ARMSTRONG, D. 1994. Distribution of sedimentary phosphorus in Gulf of Mexico Estuaries. *Marine Environ. Research*: (37):375-392.

LAMB, A L..; GRAHAM, P.W. & LENG, M.J. 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}C$ and C/N ratios in organic matter. Earth-Science Reviews: 75: 29-57.

MATHEUS, L. & CHANDRAMOHANAKUMAR, N. 2003. The ratios of carbon, Nitrogen, and Phosphorus in a wetland coastal system of southern India. International Rev. Hydrobiol., 88 (2): 179-186.

MIYAO, S. Y. 1977. Contribuição ao Estudo da Oceanografia Física da Região de Cananéia (lat. 25°S long. 48°W). Dissertação de Mestrado, IOUSP, São Paulo, 87p.

RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; HILAIRE-MARCEL,C.; GHALEB, B. & SOTO-JIMÉNEZ, M. 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, NW Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental pollution*: 118: 365-377.

RUTTENBERG, K. C. & M. A GOÑI. 1997. Phosphorus Distribuition, C:N:P Ratios, and $\delta^{13}C$ in Arctic, Temperate and Tropical Coastal Sediments: Tolls for Characterizing Bulk Sedimentary Organic Matter. *Mar. Geology*: 139(1/4):123-145.

THORNTON, S.F. & McMANUS, J. 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratio as source indicators of organic matter provenance in esturine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. Est, Coas. Shelf. Scie., 38: 219-233

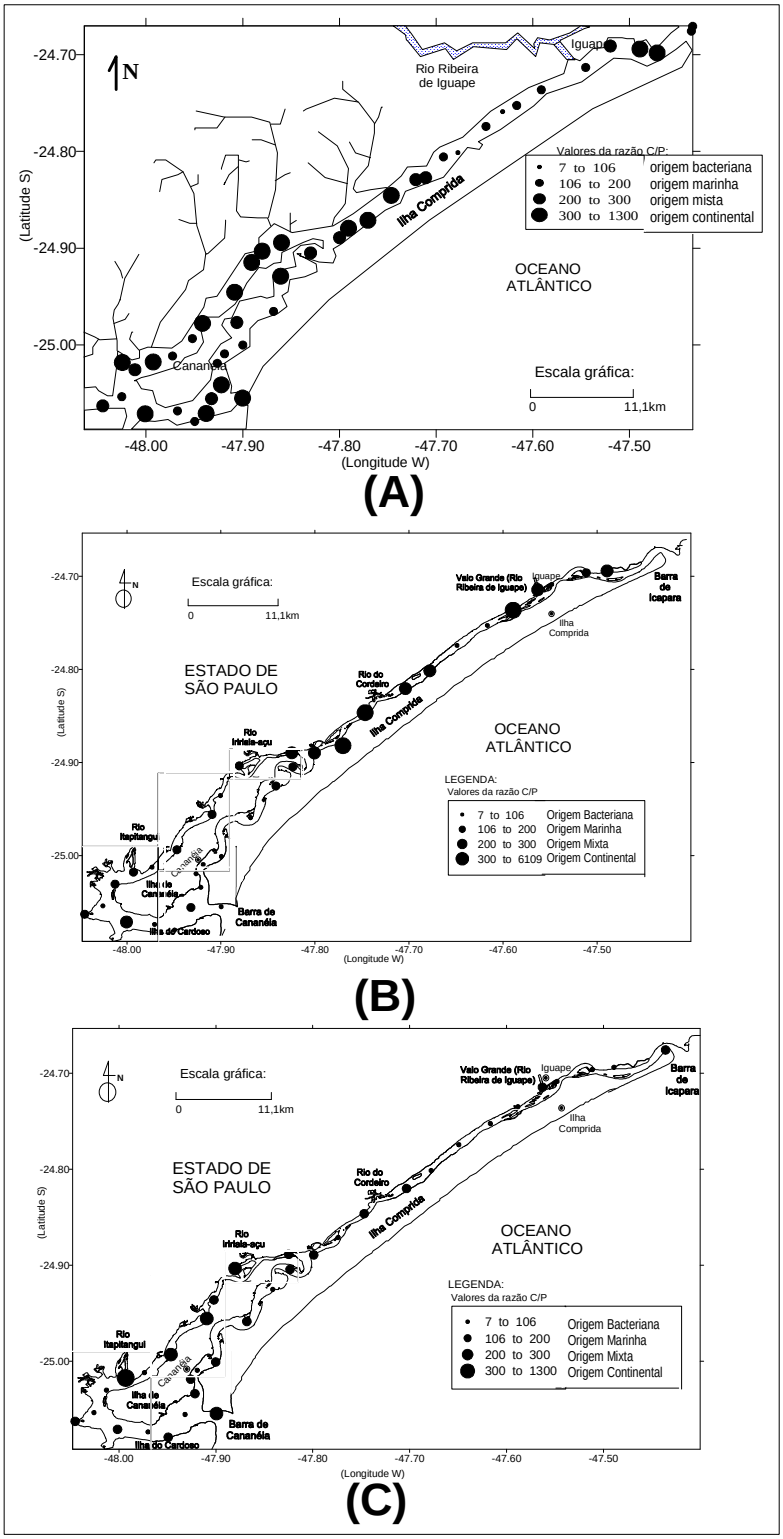


Figura 1 – Razões elementares C/P no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape no verão/2002(A), verão/2003(B) e inverno/2002(C)

GEOCHEMICAL SIGNATURES FOR ECLOGITE FROM THE NW BORBOREMA PROVINCE, BRAZIL.

Ticiano J. Saraiva dos Santos[1], Eberhard Wernick[2], Wagner da Silva Amaral[1]

[1] Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal: 6152, CEP 13081-970, Campinas, SP – Brazil, E-mail: *ticiano@ige.unicamp.br*
[2] IGCE- Universidade Estadual Paulista (UNESP), Av 24A, CEP 13506-900, Rio Claro, SP – Brazil.

INTRODUCTION

Pan-African/Brasiliano (725–500 Ma) orogenic belts that boundary the (Pharusian–Tuareg, Gourma, and Dahomeyides belts), the west of São Francisco craton (Brasilia belt) and the east of Amazonian craton (Araguaia belt) in South America, are resulted of successive process of subduction, arc-related calc-alkaline plutonism, collisions of magmatic arcs, continental collision and amalgamated terrenes (Pimentel et al., 2000; Caby, 2003;). Ocean closed has been well characterized in east of West African Craton and Brazil Central by prominent gravity anomaly (El-Hadj Tidjane et al., 1997). The suture zone that boundary the West African craton extends from Hoggar to the Gulf of Guinea and continues to the Brazilian mobile belt of northeastern and central Brazil. These zones are consistently characterized by high pressure granulite, eclogites and retroeclogites rocks (Moraes and Fuck, 2000; Janh et al., 2001; Agbossoumondé et al., 2004) and has been interpreted as originate from subduction and continent-continent collision that define a metamorphic *PT* paths follow a clock-wise prograde path, with early high-*P* –low-*T* (eclogites), followed by high-*T* (granulites) conditions.

The collision between the West African- São Luis Craton and the Borborema Province is well recorded by the rocks of the Médio Coreaú Domain (MCD) and Ceara Central Domain (CCD), located in the northwest portion of the Borborema Province (northeast Brazil) (Santos et al., 2004). This portion correspond the SE extension of African Dahomeyan-Pharusian belt that borders the eastern margin of the West African-São Luiz Craton (Caby, 1989).

The Transbrasiliano-Sobral Pedro II lineament in Brazil, which continues into Africa as the 4°50´- Kandi Fault, defines the boundary between the Médio Coreaú and Ceará Central domains. The contact between the Médio Coreaú domain and São Luis craton to the northwest is obscured beneath the Phanerozoic sediments of the Parnaíba Basin (Fig. 1). The MCD is composed by crystalline basement of early Paleoproterozoic gneisses (2.3-2.4Ga), migmatites and granulites, which are overlain by late Paleoproterozoic to Neoproterozoic supracrustal sequences. Syn-, late-, and post-tectonic (late Neoproterozoic to Cambrian) granitoids, generated during the Brasiliano orogen, intrude both basement and supracrustal units. Otherwise, the Ceará Central Domain displays a juvenile Paleoproterozoic basement (2.0-2.1 Ga), large portion of Neoproterozoic supracrustal sequences and a large continental arc batholith (Santa Quitéria batholith) emplaced between 665 and 620 Ma (Fetter et al., 2003). As the construction of a continental arc requires the subduction of oceanic crust, this implies that a substantial oceanic domain existed to the northwest of the Borborema Province prior to the amalgamation of West Gondwana, presumably the Pharusian Ocean. The northwestern portion of the Ceará Central Domain is composed of an assemblage of rocks that include N-S to NE-SW boundin lenses of garnet-pyroxene-bearing mafic rocks intercalated with augen gneiss granodioritic, garnet-bearing amphibolites and metasedimentary rocks.

The objective of this article are to present the geochemical data of the garnet-bearing metabasic rocks present in the west portion of the Santa Quitéria magmatic arc and discuss their tectonic significance for the understanding of the paleogeographic setting that existed between the Borborema Province and São Luis-West African craton prior to the assembly of West Gondwana.

GEOLOGICAL SETTING

This domain is a composite crustal block formed of vast tracts of juvenile middle Paleoproterozoic (2.1-2.0 Ga, Fetter, 1999) high-grade felsic orthogneisses and migmatites, an inlier of Archean crust known as the Tróia-Pedra Branca Massif, and the roots of a Neoproterozoic continental arc called the Santa Quitéria Batholith (Fig.1). The southeastern limit of this domain is the Senador Pompeu Lineament, which is a major tectonic and crustal boundary between the Central Ceará domain and the Rio Grande do Norte domain to the east.

The plutonic rocks of the Santa Quitéria Batholith, enclosed a large variety of dioritic to granitic lithologies and is flanked by para and orthoderivates rocks, composed by volcanic, volcanoclastic and calc-silicate rocks, gneiss and migmatites, schists, quartzites, marble and turbidites, generally denominated of Independência and Canindé Complex. The U-Pb ages obtained thus far from the complex range from 665 to 622 Ma, although outlying remnants of supracrustal rocks suggest development of this arc could have begun as early as 775 Ma (Fetter et al., 2003). Nd isotopic signatures are consistent with variable mixtures between juvenile Neoproterozoic magmas and the surrounding Paleoproterozoic gneisses (or lithosphere), indicating that the complex neither represents a juvenile arc nor a suite of crustal melts, but probably represents the remnants of a Brasiliano continental arc (Fetter et al, 2003).

The western portion of the Santa Quitéria Batholith enclosed a sequence of biotite gneiss, sillimanite-garnet gneiss, muscovite-sillimanite quartzite, quartz-muscovite schist, amphibole gneiss, augen gneiss granitic, garnet-bearing

leucogranite and mafics rocks. These rocks display a predominant N-S low-angle E-dipping foliation and low- medium (until 30°) E or SE-plunging stretching lineation defined by sillimanite, quartz, biotite and muscovite. Westward the thrusting event evolves progressively to the strike-slip event, whose main manifestation is a pervasive NE-SW to NS-trending and steeply dipping foliation with NE-SW to N-S oriented stretching lineation. The orientation of the foliations and lineations and kinematic features indicate an evolutionary history with west-northwestward thrusting progressively changing to an overall dextral strike-slip motion along NE-SW-trending shear zones.

Normally associated with thrusting faults occur small bodies of metabasic rocks represented by garnet-clinopyroxenites and garnet-amphibolites, and incipient metagabro-norite rocks with relicts of porphyritic or gabro-ophitic texture as enclaves, boundins, dismembered blocks and sheets ranging from 0.5 to 100m in width and 0.2 to 6 km in length, within of migmatite- grey granitic gneiss, augen gneiss granitic to ultramylonitic, amphibolites and metasedimentary rocks. These rocks were submitted at amphibolite- to granulite- facies metamorphic grade.

Five samples of garnet amphibolites collected west of the Santa Quitéria batholith for detailed petrographic studies, mineral chemistry analyses, and thermobarometric purposes (Santos et al., in prep). The metamorphic evolution is coherent with a clockwise *P-T* path marked by an early stage in which high-pressure parageneses were preserved (omphacite + garnet). These baric peak (P ~ 18 Kbar for T ~ 800 ºC) was registered in one sample (TJFC-302) and represent deep conditions relative to a highly thickened crust in these terrains. The retrogressive path is characterized by a possibly brief increase in temperature associated with a pressure drop still in the eclogite-facies field, followed by an overprinting of granulite-facies assemblages (e.g. cpx + plagioclase symplectites), already in the granulite-facies.

GEOCHEMISTRY

Twenty matabasic rocks and six retroeclogites were analysis, where major element data were obtained by ICP-ES, trace elements and REE by ICP-MS. Analyzed reference standard was SO-18/CSB.

In the TAS diagram (Fig.2A) the samples define 2 distinct evolutional trends: one, which fits primitive N-MORB data and other located on the boundary between the subalkaline and alkaline basalt fields. 18 of the samples are basic rocks, mainly in the range 46 – 48% SiO_2. Mg number using total Fe concentration [mg # = 100MgO/(MgO+FeO)] ranges from 77 to 33.

Chondrite – normalized REE – pattern allows the subdivided of the samples in two groups. The first one, more primitive, defines a subhorizontal envelope. Samples of the second group more evolved display a tilted envelope (Fig.2B). Both groups are limited by fractionation (Fig.2C) and all samples define a Ce/La ration of 2 (Fig.2D), the same of Atlantic MORB. Selected samples of the two groups display a noticeable and regular shift of the REE pattern in each group as well as the parallelism of group 1 samples with Chondrite standards, suggesting that LREE not substantially mobilized during metamorphism (Fig.2E).

The combination of progressive partial melting and fractionation as major genetic and evolutional processes is supported by diagrams MgO vs. Zr, La/Sm vs. Ba/La, Th vs. Zr, Ti/Y vs. Zr/Y, and Y/Nb vs. Zr/Nb which also stresses the existence of two major magma batches which underwent stronger fractionation. The batches differ by their Zr, Y, Ti and Nd (immobile elements) ratios which define slightly more and less enriched magmas, in concordance with Fig. 2a.

Also the spider-pattern of 1 and 2 groups are fairly distinct. Again here the parallelism of the pattern is remarkable as well as the fit of their shape with those of several standards. Chondrite normalization of the sample results in typical MORB-pattern with lower sample/chondrite values around 1. The spider-diagrams suggest the immobility of LIL – elements during metamorphism. The composition of the patterns from groups 1 and 2 also stresses that magmas involved by fractionation of plagioclase (Sr), zircon (Zr) and Fe and Ti (oxides) among others minerals (sphene, pyroxene).

The toleiitic nature of the samples is confirmed by their plots in several diagrams (Figs. 2F-G). The pre-metamorphic MORB-nature of the samples was listed rocks series/types discrimination, Zr vs. Y, Zr vs. Nb, Zr/Nb vs. Zr/Y, and Sr/Ce vs. Sm/Ce. For constraining the geotectonic environment of emplacement basic modern volcanics from know tectonic require more compared with the rocks under study. In the Zr/Y vs. Zr/Nb plot after Kampuzo and Mohr (1991) the garnet amphibolites and eclogites plot in or near the oceanic rift environment and is supported by the ration of LIL elements and REE which also remember MORB values.

* The lower normalized values, near 1, are the same of upper level gabbros from ophiolite complexes.

DISCUSSION AND CONCLUSION

Eclogites and garnet amphibolites have identical geochemical characteristic and indicate subalkaline tholeiitic chemistry. Their high mg# (77-33) and wide range of REE indicates that their pre-metamorphic results from a combination of progressive partial melting and fractional crystallization. The rocks do not represents cumulate nature as is evident from their TiO_2 vs Al_2O_3 and mg# vs TiO_2 diagrams. The protoliths evolved from two slightly different magmas batches in terms of Nb, Zr, Y, Ti and Ba rations, indicative of some local mantle heterogeneity. he shape and values for chondrite-normalized REE and trace-elements pattern of group 1 samples (the most primitive rocks) are compatible with a MORB recorded protolith , a feature reinforced by discrete Rb, Th, K, Ce and Zr negative anomalies. Neither the typical Ti negative anomaly nor the LIL-element enrichment of ocean island basalts is shown by the pattern.

The narrow range of (La/Yb)N of group 1 samples is consistent with a magma generation by partial melting of a mantle source in which garnet does not remain as a residual phase. The melting of a slightly heterogeneous source, probably E-MORB component sliver a MORB-astenosphere, is indicate by invariable Zr, Nb, and Y in different magmas batches, which cannot be explained by fractional crystallization as this process is enable to produce significant variation incompatible element ratios. The dominant MORB-source of the protolith is appointed by several binary variation diagrams as La/Ce, P/Ce, Zr/Nb, etc.

High Zr rocks with low Zr/Nb and Zr/Ce rations, typical for E-MORB and basic continental rift rocks, are absent. The MgO vs Ce (or mg# vs Ce) diagram provides a picture of the envisaged protolith generation process, a combination of progressive partial melting process combined with continuum fractionation of the produced magmas. This model is consistent with the process processes operating in mid-ocean ridge rifts and is supported by comparation of the studied rocks with the modern basic volcanic from oceanic rift environment.

Garnet-amphibolites along with UHP eclogites occur as lenses within augen gneisses and metapelitic rocks in the Forquilha region, state of Ceará, NE Brazil. The area belongs to the Borborema Province a complex of several upper Precambrian (Brasiliano) fold belts, and Lower Proterozoic – Archean basement blocks more or less reactived during the Pan-african/Brasiliano orogenesis. The protoliths of the amphibolites and eclogites were basic MORB-related rocks. The chemical data show good coherence compatible with progressive source partial melting together with the fractionation of the successive produced magma batches. No typical geochemical signature of either subduction related non to continental rift tectonic environment has been found. No outstanding metamorphic fractionation of the LIL-element and REE was detected. The data also not show the scattering described elsewhere in UHP garnet-amphibolite – eclogite associations. Hence the authors relate the UHP metamorphism to the subduction of ocean floor rocks under ocean closing conditions.

It's follow that the persistent (over hundreds of kilometers) garnet-amphibolite – eclogite horizon, although dismembered in major to minor lenses, may represents the geological expression of a nearby eastern suture which extends to the boundary zone of the West Africa craton where UHP eclogites with MORB-affinities were described.

REFERENCES

Agbossoumondé, Y.; Guillot, S.; Ménot, R.P., 2004. Pan-African subduction–collision event evidenced by high-P coronas in metanorites from the Agou massif (southern Togo). Precambrian Research 135, 1-21

Bernard-Griffiths, J., Peucat, J.J., Ménot, R.P.. 1991, Isotapic (Rb-Sr, U-Pb and Sm-Nd) and trace element geochemistry of eclogites from the Pan-African belt: a case study from REE fractionation during high-grade metamorphism. Lithos 27, 43-57.

Caby, R. & Monié, P. 2003. Neoproterozoic subduction and differential exhumation of western Hoggar (southwest Algeria): new structural, petrological and geochronological evidence. *J. African Earth Sciences*, 37, 269-293.

Caby, R. 1989. Precambrian terranes of Benin Nigeria and Northeast Brazil and the Late Proterozoic South Atlantic. *Geological Society of America, Special Papers*, **230**, 145-158.

Duclaux, G., Ménot, R.P., Guillot, S., Agbossoumondé, Y., Hilairet, N., 2006. The mafic layered complex of the Kabyé massif (north Togo and north Benin): Evidence of a Pan-African granulitic continental arc root. Precambrian Research 151, 101-118.

El-Hadj Tidjani, Affaton, P., Louis, P. & Socohou, A. 1997. Gravity characteristics of the Pan-African Orogen in Ghana, Togo and Benin (West Africa). *Journal of African Earth Sciences*, **24**, 241-258

Fetter, A.H. 1999. U–Pb and Sm–Nd Geochronological constraints on the crustal framework and geological history of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the assembly of Gondwana. University of Kansas, Ph.D. thesis, 164 pp.

Fetter, A.H., dos Santos, T.J.S., Van Schmus, W.R., Hackspacher, P.C., Brito Neves, B.B., Arthaud, M.H., Nogueira Neto, J.A. & Wernick, E. 2003. Evidence for Neoproterozoic continental arc magmatism in the Santa Quitéria batholith of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for assembly of West Gondwana. *Gondwana Research*, **6**, 265-273.

Moraes, R., Fuck, R.A., 2000. Ultrahigh temperature metamorphism in central Brazil: the Barro Alto Complex. Journal of Metamorphic Geology 18, 345–

Santos, T.J.S., Fetter, A., Hackspacher, P., Van Schmus, W.R. & Nogueira Neto, J.A. 2004. Structural and geochronological studies of the Médio Coreaú Domain, NE Brazil: Constraints on Brasiliano/Pan-African tectonic evolution in the NW part of the Borborema Province. *In*: Weinberg, R., Trouw, R., Fuck, R. & Hackspacher, P. (eds) *The 750-550 Ma Brasiliano Event of South America*, Journal of the Virtual Explorer, Electronic Edition, ISSN 1441-8142, Volume 17, Paper 9.

Pimentel, M.M.; Fuck, R., Jost, H., Ferreira Filho, C.F. and Araujo, S.M, (2000). The basement of the BrasÌlia Fold Belt and the Goi·s Magmatic Arc. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A. and Campos, D.A. (Eds.), Tectonic evolution of South America - Rio de Janeiro, 31st International. 267-288. Geol. Congress, pp. 195-229.

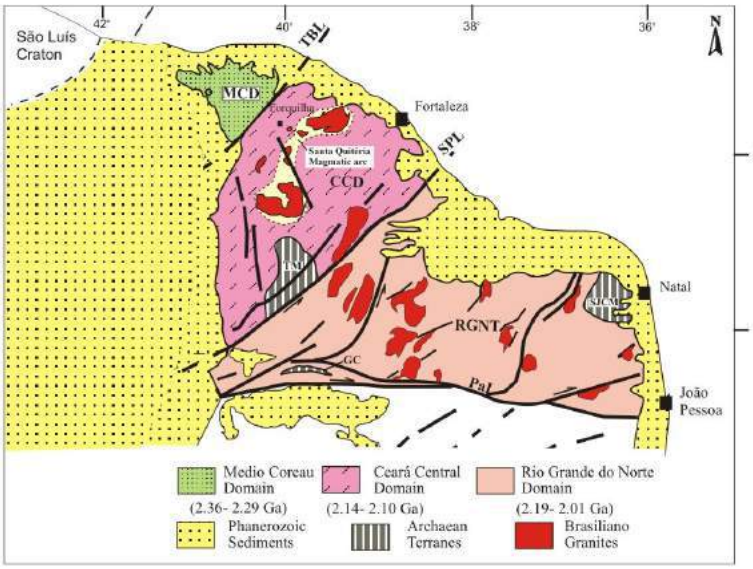


Figure 1: Geological map of the Northern domain of the Borborema Province, showing the main domains and Brasiliano granitic plutons situated north of the Patos Lineament (PaL), TM- Tróia Massif (Archaean inlier), SJCM- São José de Campestre massif (Archaean inlier), TBL- Transbrasiliano Lineament, SPL- Senador Pompeu Lineament, RGNT- Rio Grande do Norte Terrane, CCD- Ceará Central domain, MCD- Médio Coreaú domain, GC- Granjeiro Complex.

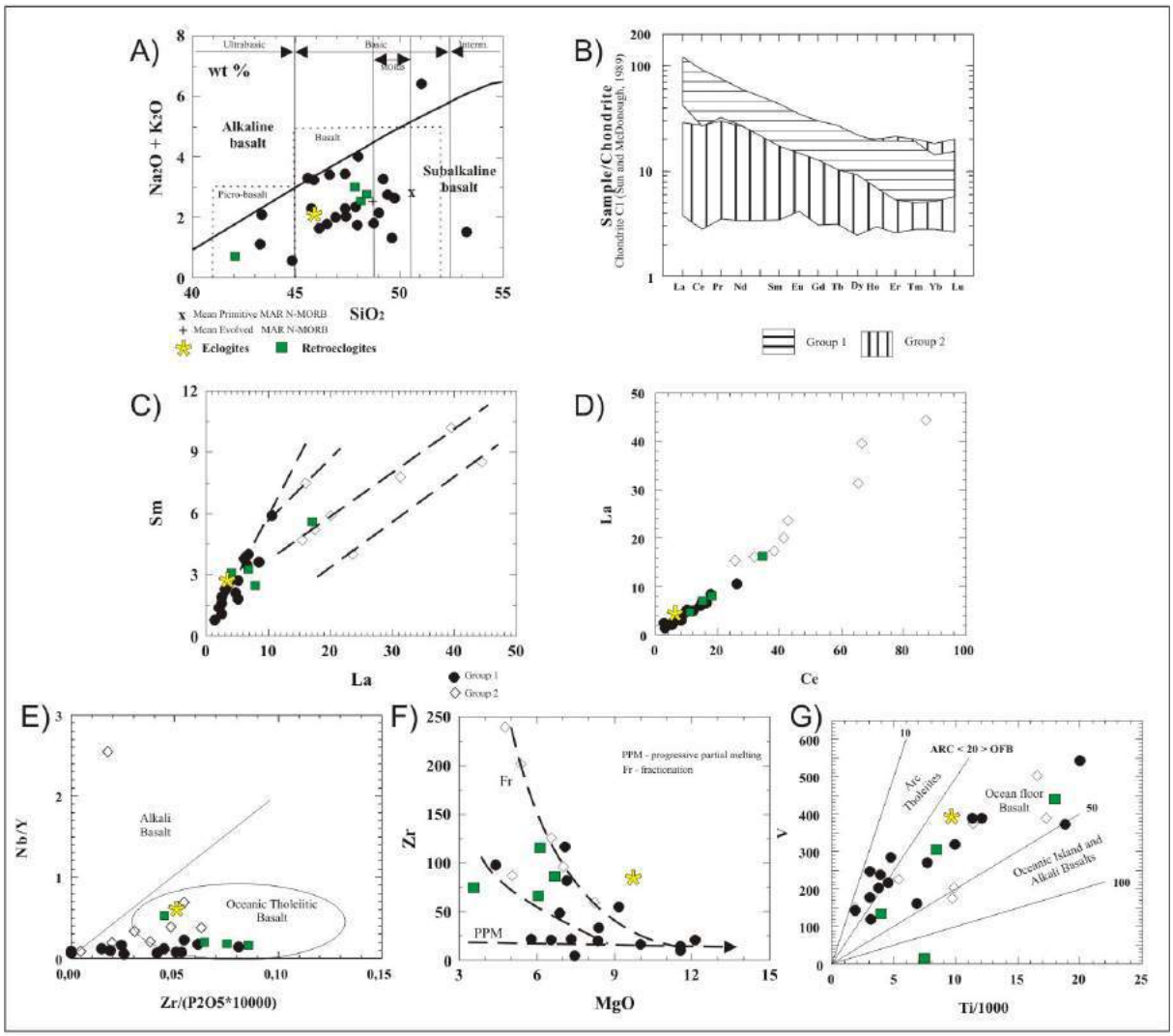


Figure 2: Chemical classification diagrams

CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE CORRENTE NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DO FORMOSO - MG.

BAGGIO, H. – NPA/UNIMONTES
HORN, A. H. - CPTM/ IGC/UFMG
RIBEIRO, E- NPA/UNIMONTES
TRINDADE, W. - NPA/UNIMONTES

ABSTRACT

This work presents the results of studies for stream sediment in the Formoso river basin – Buritizeiro/MG, a differentiated area by the intense agricultural monoculture activity. The metals Cu, Cd, Cr, Ni, Zn, Pb, were analyzed from the relation of the geologic, topographic profiles with the use of soil. The total measure level was obtained by means of FAAS-5 flame and compared to the reference by the Canadian Sediment Quality Guidelines (CS-QGs, 2002). It was evident the correlation between the geologic units and the enrichment of some metals in variable concentrations along the entire basin. The results present contamination by Cd and Cr, certifying that the quality of the sediments is not totally endangered, however, the environmental relative fragility of the area demands the implementation of specific plans and actions. It was also evident the influence of the agricultural activities in the quality of the sediments of the Formoso basin, requiring special attention and a monitoring program from the supporting organizations, not only from the municipal administration, but also from the specific technical programs, counting on the will to minimize the negative environment impact.

Key words: Sediments, Heavy metals, Pollution.

Introdução: A interação entre os ciclos geoquímicos e biogeoquímicos que acontecem nas quatro macro-esferas geoambientais – crosta, hidrosfera, biosfera e a atmosfera transformam ininterruptamente a paisagem da crosta terrestre. Os desequilíbrios ambientais causado pelas ações antropogênicas nos ciclos biogeoquímicos vêm impactando negativamente o meio físico, biológico e o próprio ser humano, tornando cada vez mais importante conhecer o impacto da intervenção humana nos ciclos biogeoquímicos naturais para prever e remediar ao máximo suas conseqüências. A região objeto desse estudo localiza-se na Bacia do Rio do Formoso (Fig. 01) no município de Buritizeiro-MG utilizada agricolamente desde a década de 60 por imensos latifúndios com monocultura de pinus e eucaliptos, atualmente diversificadas com a chegada de novas agrotecnologias na produção de grãos, em especial a soja e o café, que desenharam uma nova paisagem agrícola na região. O objetivo deste trabalho é avaliar as condições geoquímicas em que se encontram os sedimentos de corrente, avaliar e determinar a concentração referenciando a disponibilidade dos metais Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn. Segundo (Lacerda, 1984 e Fiszman et all, 1984), a análise dos sedimentos, é um procedimento utilizado como indicador da poluição por metais pesados por integrar as descargas liberadas no meio ambiente, prática que vem sendo utilizada na consolidação da investigação ambiental. (Axtmann & Luoma, 1991), consideram que dentro do ambiente aquático os sedimentos se comportam como concentradores de metais, sendo a sua amostragem uma referência nos estudos de ordem ambiental. (Salomons & Förstner, 1984), colocam que a amostram para sedimentos são bastante úteis na identificação, monitoramento e controle de fontes de poluição. Assim foi realizada analise dos sedimentos foi a partir de amostragem da estação chuvosa baseando na técnica de coleta de sedimentos recomendados por (Addas, 1986) e enviados para o Geookologische Labormethodem in der Physischen Geographie - Univezität de Leipzig, onde 11 amostras formadas por várias alíquotas de sedimentos de corrente foram avaliadas quanto a presença dos metais: Cu (Cobre), Cd (Cádmio), Cr (Cromo), Ni (Níquel), Pb (Chumbo) e Zn (Zinco) obtidos por meio de chama AAS-5 - Espectrometria de Absorção Atômica por Chama. A interpretação dos resultados buscou verificar a origem (natural ou artificial) destes elementos, quantificar, representar graficamente e comparar com valores orientadores pela Canadian Sediment Quality Guidelines – CS e QGs, 2002. Os resultados obtidos a partir deste trabalho de pesquisa servirão para orientar os gestores municipais, os agroempreendedores e a sociedade em geral, no que diz respeito à contaminação dos recursos hídricos com metais pesados. As estações de amostragem foram pré-estabelecidas ao longo do perfil longitudinal da bacia de drenagem da nascente à foz, correspondendo e correlacionadas às três unidades fisiográficas compartimentadas para o perfil longitudinal, estas se deram em função da posição topográfica cotas altimétricas (da nascente 880 metros de altitude à foz 470 m/alt apresentando um desnível de 530 metros); compartimentos geomórficos identificados ao longo do perfil: (Unidades de Chapadas 950m a 850 m/alt; Unidades de Colinas 850m a 600m/alt e Unidades de Vales e Terraços 600m a 470 m/alt) e às estruturas litológicas correspondentes ás unidades fisiográficas: (Sedimentos Aluviais e Terraços Aluviais do Quaternário; Sedimentos Arenosos da Formação Chapadão do Cenozóico, Arenitos do Grupo Areado Cretáceo Inferior do Grupo Mata da Corda Cretáceo Superior e rochas do Grupo Bambuí - Formação Três Marias do Neoproterozóico). Através da observação, em paralelo, dos dados apresentados e análise do perfil geológico e topográfico montado para a seção longitudinal do rio, juntamente com o uso e ocupação do solo atual, procurou-se correlacionar as variações apresentadas para os teores totais dos metais.

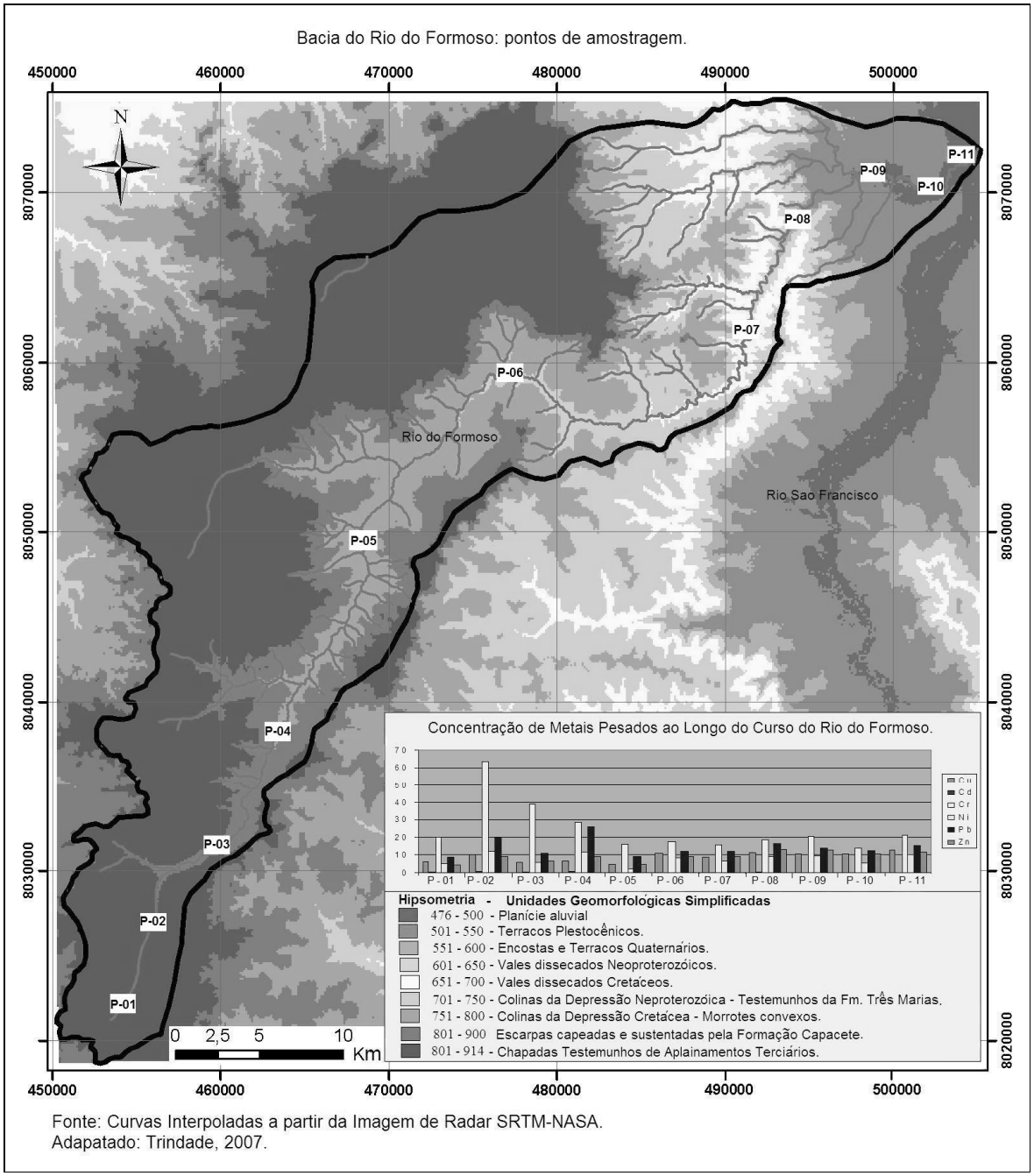


Fig.01-Mapa de localização da bacia apresentando os onze pontos amostrados ao longo do eixo principal da drenagem.

Discussão: O **Cobre** apresentou mínimo de 4,63 mg kg^{-1} para o P05 e máximo de 12,75 mg kg^{-1} para o P11 que não demonstram nenhuma contaminação. A análise dos dados para o elemento Cu presentes nos litotipos Arenitos e Argilitos demonstra que estes se encontram abaixo dos valores (Arenito Médio e Folhelho Médio) (Bowen, 1979). No que diz respeito ao litotipos argilitos, este se encontra abaixo dos valores orientadores para Folhelho Médio, (Bowen, 1979), porém, os dados apresentados para os argilitos se encontram muito próximo ao limite de referência, pode-se inferir, que haja um discreto enriquecimento de Cu nos sedimentos principalmente em P8, P9, e P11 onde estes litotipos se fazem presentes. Entre entre P1: 6,25 mg.kg^{-1} e P4: 6,63 mg.kg^{-1}, os valores de Cu tendem a um aumento, exceção feita para P2: 10,00 mg.kg^{-1}, que apresenta um aumento de mais de 50% em relação á média dos pontos anteriores. Em relação a P5: 4,63 mg kg^{-1}, ponto de menor concentração devido a interseção com uma drenagem secundaria de fluxo relativamente turbulento, que chega até o canal principal pela margem esquerda, esse apresenta-se com um fluxo de água bastante considerável, a topografia do leito é levemente ondulada, com presença de rochas, o que dificulta o acúmulo de sedimentos. O teor de cobre aumenta em P6: 11,00 mg kg^{-1}, este ponto encontra-se localizado no

compartimento geomórfico Unidades de Colinas 850m a 600m/alt, esculpidos em rochas do Grupo Bambuí do Neoproterozóico – Formação Três Marias, constituído por siltitos, argilitos ferrugionosos de cor violácea a marrom, arcóseos e arenitos arcoseanos, em alguns pontos bastante intemperizados, apresentado colinas convexo-côncavas ravinadas, algumas perenizadas, funcionando principalmente na época das chuvas como corredores de transporte de sedimento contendo Cu, provenientes das áreas agrícolas situadas á montante. A topografia do leito apresenta-se suavemente ondulada, a declividade e a velocidade do fluxo diminuem favorecendo deposição dos sedimentos contendo Cu. Já em P7: 9,13 mg kg^{-1}, o teor de Cu diminui em relação a P6, este ponto esta inserido no contato litológico entre o Grupo Bambuí e os Aluviões e Terraços Aluviais do Cenozóico, na transição entre o compartimento Unidades de Colinas 850m a 600m/alt, e as Unidades de Vales e Terraços Quaternários 600m a 470m/alt, apresentando uma diferença de altitude de 43 metros, neste local o leito do rio apresenta-se rochoso e o fluxo de água passa de laminar para turbulento, corre encaixado por mais de 10Km, apresentando neste trecho, formação de níveis estruturais escalonados cachoeiras, o que não favorece a deposição dos sedimentos com a presença de cobre. Os pontos P8 a P11, possuem valores médios de teores totais de cobre em torno de 11,28 mg kg^{-1}, aumentando em relação a P7, encontram-se totalmente inseridos no compartimento geomórfico Unidades de Vales e Terraços Quaternários - 600m a 470 m/alt, representam todas as encostas que ligam os níveis de chapadas e patamares às calhas fluviais, bem como os terraços aluviais quaternários constituídos por sedimentos inconsolidados de natureza arenosa, areno-argilosa, argilo-síltica e localmente contendo seixos e matacões de quartzo, quartzito, arenitos, siltitos, calcários e silexitos, os terraços são constituído por sedimentos arenosos inconsolidados resultante do retrabalhamento das coberturas antigas e redistribuídas em terraços e planícies. Apresenta uma diferença de altitude em torno de 26 m e a distância entre os pontos é de 9,9 Km. O baixo curso fluvial do rio do Formoso até a foz com o rio São Francisco, apresenta declividade e velocidade relativamente baixas, a topografia do leito apresenta pequenas ondulações e seu curso torna-se meandrante ao longo da planície aluvial o que facilita a deposição de sedimentos contento Cu transportado de áreas á montante, ao longo desse segmento baixo curso, o rio do Formoso praticamente não recebe nenhuma outra drenagem significativa, o que faz com que esses sedimentos não sofram transporte. Quando se observa individualmente o teor de Cu para P8: 11,25 mg kg^{-1}, e P11: 12,75 mg kg^{-1}, os mais elevados nas estações amostradas onde esses sítios encontram-se localizado em uma área com uso intensivo do solo agrícola, nessa área de alta produtividade se faz o uso intenso de pesticidas, herbicidas, praguicidas fertilizantes e resíduos orgânicos contendo arsenatos de Cobre, o que segundo (Kabata-Pendias&Pendias, 1984); (Alloway, 1990b; Blume&Brummer, 1991), contribuir para a contaminação dos solos e conseqüentemente dos sedimentos.

Os teores totais de **Cádmio** estão entre mínimo de 0,25g kg^{-1} para P8 e máximo de 1,125 mg kg^{-1} para P2. Analisando esses dados conclui-se, que houve contaminação nos sedimentos para Cd nos pontos: P1, P2 e P4 que se localizam no compartimento geomorfológicos Unidades de Chapadas, cujo uso do solo é destinado ao plantio comercial da soja, nessas plantações o uso intensivo e repetitivo de pesticidas, herbicidas fertilizantes e resíduos orgânicos contribui para aumento e acumulo de Cd nos solos agrícolas desta Unidade Geomórfica. Em relação aos pontos: P3 0,38 mg kg^{-1} e P8 0,25 mg kg^{-1}, os teores não indicam até o presente momento contaminação nos sedimentos para Cd; em relação aos pontos: P5, P6, P7, P9, P10 e P11, não houve registro traço para Cádmio. O aumento apresentado nos teores totais de Cd para os sedimentos principalmente nos pontos P1, P2 e P4, está diretamente associado ao incremento de agroquímicos, utilizados no plantio da soja. A análise dos dados apresentados de Cd (nível de detecção <3) presentes nos litotipos Arenitos e Argilitos se encontram abaixo dos valores (Arenito Médio e Folhelho Médio) extraídos de Bowen, 1979, portanto, não há enriquecimento de Cd para os sedimento, a partir correlação rocha/sedimento. Os dados de **Cromo** apresentam-se entre mínimo de 14,00 mg kg^{-1} para P10 e máximo de 63,25 mg kg^{-1} para o P2. Os valores em P1, P2 e P3 indicam contaminação para Cromo, estes pontos localizam-se no compartimento geomorfológico das Unidades de Chapadas cabe ressaltar, que o ponto P2: 63,25 mg.Kg^{-1}, apresentou um aumento significativo de mais de 69% em relação ao valor de referencia. Em relação aos pontos P4 a P11 os teores de Cd se encontram abaixo dos valores de referência portanto, não havendo até o presente momento contaminação nos sedimentos para Cromo. As análises dos dados apresentados para o elemento Cr presentes nos litotipos Arenitos se encontram abaixo dos valores de referência para o Arenito Médio não apontam enriquecimento de Cr em relação ao litotipo arenito. No que diz respeito ao litotipos argilitos, este se encontra acima dos valores orientadores para Folhelho Médio (Bowen, 1979) pode-se inferir, que haja enriquecimento de Cr nos sedimentos principalmente em P8, P9, e P11 onde estes litotipos estão presentes. A correlação rocha/sedimento pode estar influenciando discretamente no aumento dos teores totais de cromo para os sedimentos de corrente. As concentrações do **Níquel** variam do mínimo de 2,38g kg^{-1} para P5 e máximo de 12,00 mg kg^{-1} para o P2. Nenhuma estações de amostragem violaram os valores de referência: 35,9 mg/Kg^{-1} e 18 mg/Kg^{-1}, conclui-se que até o presente estudo não houve contaminação nos sedimentos de corrente com o Metal Pesado Níquel. A elevação nos teores totais para os pontos: P2: 12,00 mg/Kg^{-1} alto curso do rio do Formoso - Unidades de Chapadas, área em que o uso e ocupação do solo é destinado monocultura comercial da soja onde se faz o uso intensivo de agroquímicos o que ocasiona o aumento nos teores totais de Ni, P4: 11,88 alto/médio curso – transição entre os compartimentos geomórfico e litológicos Unidades de Chapadas e Unidades de Colinas e P11: 10,13 mg/Kg^{-1} Unidades de Vales e Terraços Quaternários. Em relação a P5: 2,38 mg/Kg^{-1}, ponto de menor concentração de Ni, percebe-se uma diminuição no teores de Ni, este fato é devido a interseção com uma drenagem secundaria de fluxo relativamente turbulento, que chega até o canal principal pela margem esquerda, este apresenta-se com uma fluxo de

água bastante considerável, a topografia do leito é levemente ondulada, com presença de rochas, o que dificulta o acúmulo de sedimentos. A análise dos dados para o elemento Ni presentes nos litotipos Arenitos se encontram acima dos valores de referência (Bowen, 1979) para Arenito Médio destacando-se os pontos P2 e P4, assim sendo, o níquel presente nos Arenitos pode estar enriquecendo os sedimentos de corrente do rio do Formoso, quanto aos argilitos, os valores encontrados para os pontos P8 a P11, se encontram muito próximos aos valores orientadores inferindo-se um discreto enriquecimento desse metal nos sedimentos de corrente. Para o **Chumbo** os valores obtidos foram: mínimo de 9,05g kg^{-1} para P1 e máximo de 25,75 mg kg^{-1} para P4. A comparação com os níveis de referência não aponta até o presente estudo contaminação nos sedimentos superficiais para Chumbo. A elevação nos teores totais para os pontos: P4: 25,75 mg/Kg^{-1} valor máximo encontrado - alto/médio curso – transição entre os compartimentos geomórfico e litológicos Unidades de Chapadas e Unidades de Colinas, áreas com plantio de soja, café e eucalipto, P2: 20,25 mg/Kg^{-1} alto curso do rio do Formoso - Unidades de Chapadas, área de influência direta com o plantio de soja uso intensivo e repetitivo de pesticidas, herbicidas, praguicidas, resíduos orgânicos contento arsenato de chumbo, P8: 16,88 mg/Kg^{-1}, médio/baixo curso do rio do Formoso – área de contato litológico Unidades de Colinas e Vales e Terraços Quaternários, além desse fator, essa área é destinada a agropecuária comercial e a monocultura de eucalipto. P11: 15,50 mg/Kg^{-1} , foz do rio do Formoso - Unidades de Vales e Terraços Quaternários, área de convergência de todo material detrítico proveniente de áreas á montante da bacia de drenagem do rio do Formoso contribuindo com aumento nos teores de Pb. Os dados para o elemento Pb presentes nos litotipos Arenitos e Argilitos se encontram abaixo dos valores referenciados para Arenito Médio e Folhelho Médio (Bowen, 1979), porém, os dados apresentados para os arenitos demonstram que o nível de detecção do aparelho < 8 e o valor detectado 10 se encontram muito próximo ao limite de referência, pode-se inferir, que haja um discreto enriquecimento de Pb nos sedimentos de corrente principalmente no P4 onde as rochas areníticas do Grupo Areado formam o substrato rochoso da drenagem. Quanto ao **Zinco** os valores obtidos foram: mínimo de 4,75g kg^{-1} para P5 e máximo de 13,00 mg kg^{-1} para o P8. Até o momento não houve contaminação nos sedimentos de corrente para Zinco. Os níveis se elevam para os pontos: P2 9,50 mg/Kg^{-1} , alto curso do rio do Formoso - Unidades de Chapadas, área com o plantio de soja, onde se faz o uso intensivo de fertilizantes, inseticidas, herbicidas fosfatados, além de corretivos de solos contendo zinco como impureza (Kiekens, 1990) e agrotóxicos cujo componente ativo contêm sais de Zn, P4 9,38 alto/médio curso – transição entre os compartimentos geomórfico e litológicos Unidades de Chapadas e Unidades de Colinas. Em relação a P5: 4,63 mg kg^{-1}, ponto de menor concentração, percebe-se uma diminuição no teores de Zn. Houve um aumento estatístico significativo entre P4 e a média entre os pontos P8 a P11 em mais de 120%, esta alteração nos teores totais Zn, pode estar associada ao uso e ocupação do solo que acontece nesta porção da bacia, inserida no baixo curso do rio do Formoso - Unidades de Vales e Terraços Quaternários, área destinada à agropecuária comercial e agroindústria, onde se faz o uso de agroquímicos como descrito acima. A análise dos dados de Zn presentes nos litotipos Arenitos e Argilitos se encontram abaixo dos valores de referência para Arenito Médio e Folhelho Médio (Bowen, 1979) assim sendo, não há enriquecimento de Zn para os sedimentos através da correlação rocha/sedimento. As transformações ambientais geradas pela crescente expansão da agricultura comercial de soja, café e pela monocultura de eucaliptos associada à fragilidade física e biológica dos ambientes requerem atenção especial já que estão localizados entre a nascente e a foz do rio do Formoso, em áreas frágeis do ponto de vista geoambiental; um programa de monitoramento principalmente no que diz respeito aos recursos hídricos representados pelas Unidades de Chapadas que funcionam como áreas de recarga dos aqüíferos cretáceos, sendo de grande importância hidrológica para o município.

REFERENCIAS

Addas, W. 1986. Sedimento de Corrente. Manual de coleta de amostras. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia. *Boletim da SBG/NUCLEO SP*, N 2, p. 51-60.

Alloway, B.J. 1990b. Soil proccsscs and the behavior of metals. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). *Heavy metals in soil. Glasgow: Blackie ans Son*, 1 , J. wiley pp .7-27.

Environmental Canadian. 2002. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines* - Summary Tables.

Blumer,I.P; Brumer, G. 1991. *Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. Ecotoxicology and Environmental Safety*, San Diego,v.22, p.166-174.

Fiszan, M.;Pfeiffer,W.C.;Lacerda,L.D. 1984.*Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments front September bay, RJ. Environmental Technology Letters*, London, v.5, p.567-575.

Gimeno G. E.; Andreu, V.; Boluda,R. 1996.*Heavy metals incidence in the application of inorganic fertizers and pesticides to rice farming soils. Environmental Pollution*, Kidlington,v.92,n.1. p19-25.

Kabata, A; Pendias, H. 1984. *Trace elements in soil and plants.* Boca Raton: CRC,. 315P.

Bowem, H. J. M. 1979. *Environmental chemistry of the Elements.* Lodom, Academic Press,.273p.

Axtmann & Luoma, 1991. *Large –scale distribution of metal contamination im the fine – grained sedment of the clak fork rive.* , Montana, U.S.A. Applied geochemistry.

Salomons W.; Förstner,, U. 1984. Metals *in the hridrocicle.* Berlim. Springerverlag. 340p.

ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS DE MERCÚRIO COM OXI-HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL

Marcelo. G. Almeida[1] & Cristina M. M. Souza[1].

1. Universidade Estadual do Norte Fluminense - Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia -. Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28015-620, Brasil. marcelogaa@yahoo.com.br

ABSTRACT

Mercury geochemistry and its main geochemical supports (e.g. oxi-hydroxides of aluminum, iron and manganese) were studied in superficial sediments in the lower portion of the Paraíba do Sul River. A total of 57 sediments (i.e. 27 in fluvial, 10 in tributaries, 14 in estuarine end-members, and 6 in flooded areas) were collected during the dry period of 2000. Geochemical speciation showed an enrichment of Al, Fe, Mn oxides and hydroxides concentrations (20%, 51% and 69%, respectively) in relation to its total contents in all sediment types. These results show the importance of analyzing all types of binding associations in order to better understand the mobility and bioavailability of Hg in the biogeochemical cycle.

KEY WORDS: geochemistry, mercury, oxi-hydroxides and Paraíba do Sul River.

INTRODUÇÃO

A capacidade de remobilização do mercúrio é determinada pela sua forma específica de ligação, ou, mais propriamente, por sua taxa de acumulação em cada fase geoquímica do sedimento (Lechler et al., 1997). O mercúrio tem como principais agentes carreadores, através de associações geoquímicas no meio aquático, o ferro, o manganês, o carbono orgânico particulado (COP), o carbono orgânico dissolvido (COD), sulfetos e substratos finos como argilas (Lechler et al., 1997). Estudos recentes têm demonstrado uma interdependência entre a distribuição de Hg e a dinâmica de Al, Fe e Mn no material particulado em suspensão, sedimentos e solos (Hylander et al., 2000). Em sedimentos superficiais de rios da área central do Brasil que recebem entradas de Hg^0 advindo de depósitos de rejeitos da mineração de ouro, foram encontradas correlações positivas significativas entre Hg^0 e Fe (Rodrigues Filho, 1995). As correlações freqüentemente observadas entre o Hg particulado e os conteúdos de Mn e Fe particulados, podem ser razoavelmente explicadas por mecanismos de adsorção, uma vez que óxido de Mn e hidróxido de Fe apresentam uma grande área de superfície, disponível para formar ligações estáveis (Hylander et al., 2000). O objetivo do presente estudo é caracterizar os níveis de Hg no sedimento da bacia inferior do RPS e quantificar relações entre o conteúdo de mercúrio no sedimento e a abundância relativa de Al, Fe e Mn total e na forma de oxi-hidróxidos.

ÁREA DE ESTUDO

O rio Paraíba do Sul é um corpo hídrico de vital importância sócio - econômica para os Estados do Rio de Janeiro e São Paulo. A porção inferior da sua Bacia de Drenagem esta localizada na região que compreende o trecho entre a cidade de Itaocara e a desembocadura deste próximo a localidade de Atafona. As principais fontes antropogênicas de Hg nessa região no passado relacionaram-se a ação do garimpo (rios Pomba e Muriáe) e a utilização de fungicidas organo-mercuriais nas plantações de cana-de-açúcar (Figura 1).

MATERIAL E MÉTODOS

A amostragem de sedimento superficial (correspondentes até 10cm de profundidade) foi realizada em setembro de 2000, que corresponde a estação seca na região. Em laboratório, as amostras resfriadas de sedimento superficial foram liofilizadas até atingirem peso constante e posteriormente selecionada a fração menor que 2mm, fração essa utilizada no processo de digestão química, após homogeneização em moinho de bolas.

As amostras foram agrupadas de acordo com a região de coleta em: Porção fluvial -F (n=27), Tributários - Rio Pomba (RP), Rio Dois Rios (RD), e Rio Muriaé (RM) (10), Estuário principal - EP (n=6), Estuário secundário (ES) (n=8) e Áreas inundáveis –S (n=6) (Figura 1).

A metodologia química utilizada para a determinação de mercúrio total descrita por Bastos et al., (1998) foi realizada em triplicata com coeficiente de variação abaixo de 10%.

A Metodologia de Extração de oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn (CDB) aplicada às amostras de sedimento superficial foi realizada em triplicata com coeficiente de variação abaixo de 15% (Lucotte & D'Anglejan, 1985).

A digestão em sedimentos para a determinação de Al, Fe e Mn totais foi realizada a partir de 0,5g de amostra de sedimento, baseada na metodologia descrita por Krause et al., 1995.

Foi utilizado o método de Spearman (não paramétrico) para $p<0,05$ com auxílio do programa Statistica for Windows, Starsoft Inc. (1993), a fim de se verificar as correlações entre as variáveis de relevância.

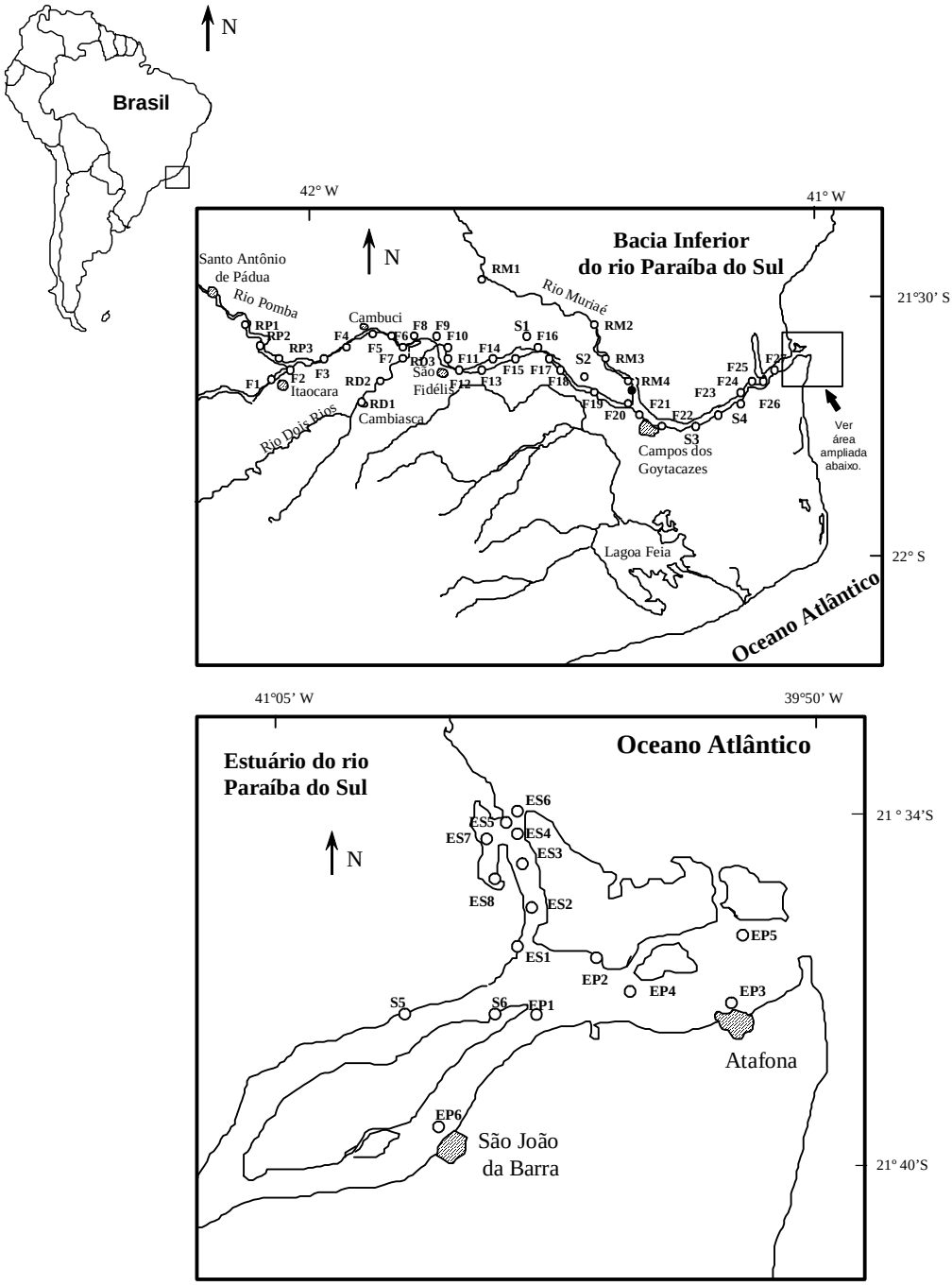


Figura 1: Mapa de localização dos pontos de amostragem de sedimento.

RESULTADOS e DISCUSSÃO

As concentrações médias de mercúrio total obtidas para os agrupamentos estudados no rio Paraíba do Sul foram: estuário secundário (102±23,5 $ng.g^{-1}$) > áreas inundáveis (95,5±38,2$ng.g^{-1}$)> estuário principal (54,9±102 $ng.g^{-1}$) >porção fluvial - RPS (49,9±72,4$ng.g^{-1}$). Entre os tributários foram obtidas as seguintes médias: rio Muriaé (36,9±55,2$ng.g^{-1}$) > rio Pomba (31,1±19,7$ng.g^{-1}$) > rio Dois Rios (21,5±26,5$ng.g^{-1}$) (Figura 2).

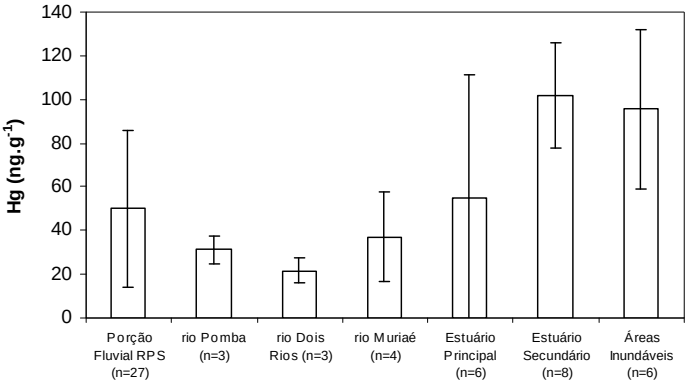


Figura 2: Concentração média de mercúrio e desvio padrão.

As concentrações médias de Al total e Alcdb obtidas para os grupamentos estudados no rio Paraíba do Sul foram: áreas inundáveis (5,48±3,36% / 1,28±0,38%) > estuário secundário (4,08±2,43% /1,01±0,43%) > porção fluvial - RPS (4,39±2,48%/ 0,773±0,43%) > estuário principal (2,85±1,00% / 0,612±0,51%). Para os tributários observou-se a seguinte distribuição: rio Muriaé (3,87±1,80%/ 0,696±0,38%) >rio Pomba (3,56±0,47%/ 0,563±0,31%) > rio Dois Rios (3,53±0,76%/ 0,390±0,15%) (Figura 3).

As concentrações médias de Fetotal, Fecdb obtidas para os grupamentos estudados foram estuário secundário (4,48±1,01% / 2,10±1,19%) > áreas inundáveis (4,34±1,29% / 2,69±1,87%), > estuário principal (2,56±2,36% /1,44±2,10%) > porção fluvial - RPS (2,50±1,31%/ 1,21±1,22%) (Figura 1). Para os tributários verificou-se a seguinte distribuição: rio Muriaé (2,20±1,23% / 1,15±1,05%) > rio Pomba (2,18±0,49% / 0,566±0,54%) > rio Dois Rios (1,02±0,58% / 0,53±0,23%) (Figura 3).

As concentrações médias de Mntotal, Mncdb obtidas para os grupamentos estudados foram áreas inundáveis (519±171µg.g^{-1} / 287±131µg.g^{-1}) > estuário secundário (421±130µg.g^{-1} / 249±133µg.g^{-1}) > porção fluvial - RPS (351±168µg.g^{-1} / 202±105µg.g^{-1}) > estuário principal (312±287µg.g^{-1} / 169±131 µg.g^{-1}) (Figura 3). Para os tributários verificou-se a seguinte distribuição: rio Muriaé (358±211µg.g^{-1} / 242±174µg.g^{-1}) > rio Pomba (322±142µg.g^{-1} / 160±124µg.g^{-1}) > rio Dois Rios (211±112µg.g^{-1} /146±93,1µg.g^{-1}) (Figura 3).

As percentagens médias de Alcdb, Fecdb e Mncdb em relação aos seus conteúdos totais obtidos para os grupamentos estudados foram respectivamente (Figura 3): estuário secundário (24,8%;46,8%;71,0%), áreas inundáveis (23,3%; 62,2%; 66,5%), porção fluvial - RPS (17,6%; 48,3%; 69,2%) e estuário principal (21,4%; 56,4%; 65,0%). Para os tributários, verificou-se a seguinte distribuição: rio Muriaé (17,9%; 52,3%; 81,1%) > rio Pomba (15,8%; 61,1%; 59,3%) > rio Dois Rios (11,0%; 51,7%; 82,9%). A percentagem média de Alcdb, Fecdb e Mncdb para todas as estações de sedimento em relação aos seus conteúdos totais foram 20,0%, 51,4%, 68,6%. No presente estudo os sedimentos superficiais se apresentaram geralmente enriquecidos com oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn como é possível observar os percentuais dos metais cdb comparados aos metais totais (Figura 3). Esses percentuais se assemelham àqueles observados por Hylander et al (2000) em amostras de sedimento de nove lagos fluviais do Pantanal, cujos percentuais médios de Alcdb, Fecdb e Mncdb, foram respectivamente, 15%, 50% e 80% dos seus contidos totais para essa região.

Embora questões relativas ao grau de seletividade na extração de Al, Fe e Mn na forma de oxi-hidróxidos (CDB) sejam discutidas quando relacionadas à interferência desse meio reacional a presença de matéria orgânica, o conteúdo de carbono orgânico nas amostras em questão não ultrapassou a 2,54%, o que favorece a predominância dos processos de adsorção na matriz óxidos-hidróxidos. O percentual obtido neste trabalho equivale a ordem de grandeza da maioria dos solos e sedimentos de ambientes tropicais como aqueles observados por Hylander et al.(2000) e Roulet et al. (2000), com percentuais de 5,0% e 4,0%, respectivamente.

O metal que apresentou maior percentagem de óxidos foi o Mn seguido do Fe e Al. Os óxidos de Mn são compostos fortemente influenciados pelo potencial redox, facultando a essas espécies químicas um alto grau de mobilidade em condições anóxicas, uma vez que os íons deslocados a um novo equilíbrio, podem ser lixiviados à camadas inferiores do sedimento ou solubilizados na coluna d'água. Entretanto, quando retomadas as condições oxigenadas este volta a forma particulada gerando um precipitado de elevada área superficial (Hylander et al., 2000). Os óxidos de Fe apresentam um comportamento semelhante sendo que são menos sensíveis as condições anóxicas.

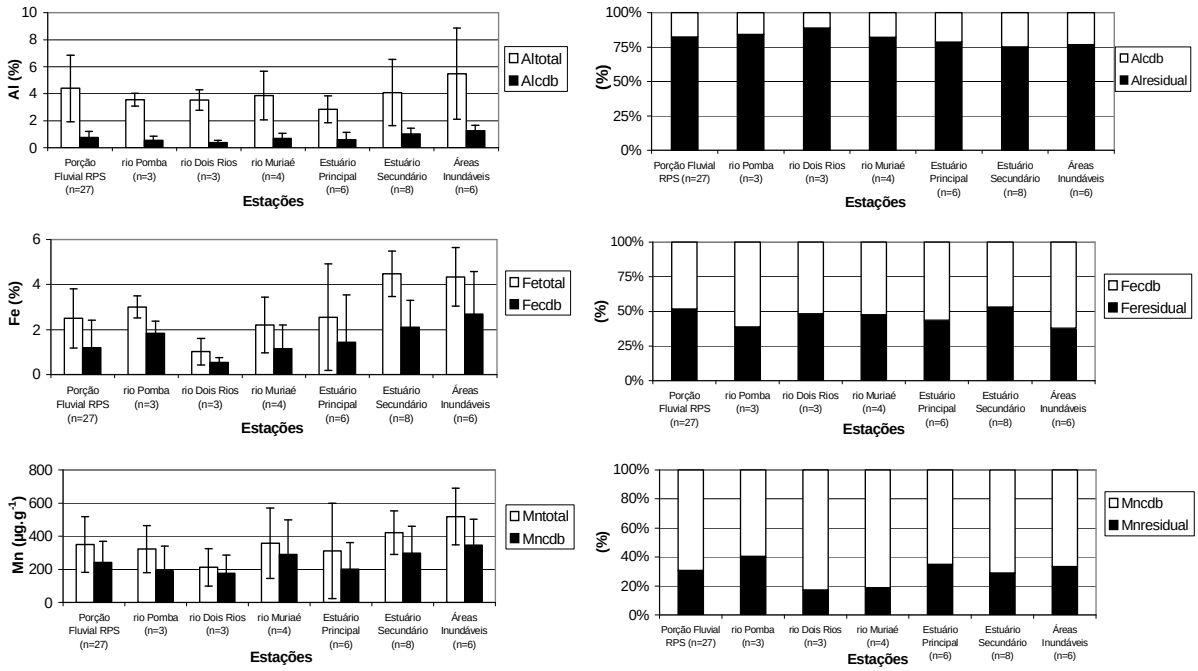


Figura 3: Concentração média e desvio padrão de Altotal, Alcdb, Fetotal, Fecdb, Mntotal e Mncdb.

Em adição, observou-se correlações positivas significativas entre Hg e Alcdb (r=0,7539 n=57, p<0,05), Fetotal (r=0,8260, n=57, p<0,05), Fecdb (r=0,6047, n=57, p<0,05), Mntotal (r=0,6736, n=57, p<0,05), Mncdb (r=0,5898, n=57, p<0,05). Esse padrão foi observado em sedimentos de outros estudos, os quais verificaram também correlações positivas significativas entre Hg e Alcdb, Fecdb e Mncdb, indicando que a relação entre a composição deste compartimento quanto ao conteúdo de Al, Fe, Mn e a concentração de Hg passa a ser um fator limitante para acumulação e transporte desse elemento (Hylander et al., 2000; Roulet et. al., 1998).

CONCLUSÃO

Os sedimentos superficiais se apresentaram geralmente enriquecidos em oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn como foi possível observar em relação aos seus conteúdos totais, respectivamente 20,0%, 51,4%, 68,6%. Sendo assim, os oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn nesse ambiente se distinguem como substratos geoquímicos relevantes na acumulação e transporte de Hg, o que foi reforçado pelas correlações positivas e significativas entre Hg e esses metais principalmente na forma de oxi-hidróxidos.

REFERÊNCIAS

- Bastos W.R., Malm O., Pfeiffer W.R. & Clearly D. (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. Ciência e Cultura. 50(4): 255-260.

- Hylander, L. D.; Meili, M.; Oliveira, L. J.; Silva, E. D. E.; Guimarães, J. R. D.; Araujo, D. M.; Neves, R. P.; Stachiw, R.; Barros, A. J. P. & Silva, G. D. (2000). Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. The Science of the Total Environment, 260 (1-3):97-107.

- Krause, P.; Erbslöh, B.; Niedergesäb, R.; Pepelnik, R. & Prange, A. (1995). Comparative Study of Diferent Digestion Procedules using Supplementary Analytical Methods for Multielement-screening of moore than 50 elements in Sediments of the river Elbe. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 353:3-11.

- Lechler, P. J.; Miller, J. R.; Hsu, L. C. & Desilets, M. O. (1997). Mercury mobility at the Carson River superfund site , west-central Nevada, USA: interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. Journal of geochemical exploration, 58: 259-267.

- Lucotte, M. & d'Anglejan, B. (1985). A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. Chemical Geology, 48: 257-264.

- Rodrigues Filho, S. (1995). Metais Pesados nas sub-bacias hidrográficas de Poconé e Alta Floresta. Série Tecnologia Ambiental 10. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 90p.

- Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Silva, E. J.; Dezencourt, J.; Passos, C. J.S.; Soares, G. S.; Guimarães, J. R.D.; Mergler, D.; Amorin, M. (1998). The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-chão formation of the lower Tapajos river Valley, Pará state, Brazil. Science Total Environment, 223:1-24.

- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courcelles, M.; Guimarães, J. R. D.; Mergler, D. & Amorin, M. (2000). Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deflorestation in the central Amazon. Chemical Geology, 165: 243-266.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Ciências Ambientais pela utilização de sua estrutura logística e analítica necessária para o desenvolvimento deste estudo. O presente trabalho faz parte do Instituto do Milênio Estuários: Transferência de materiais na interface continente – oceano (CNPq Proc. 420050/2005-1) e da Cooperação Brasil – Alemanha POLCAMAR; O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (CNPq/BMBF, Proc. 590002/2005-8).

PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO E MODELAGEM GEOESTATíSTICA PARA AVALIAÇÃO DOS TEORES, DISPONIBILDADE E MOBILIDADE DE COBRE EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA-RJ

Ribeiro A.P.[1], Figueiredo A.M.G.[1], Santos J.O.[1], Cotrim M.[1], Dantas E.[1], Wasserman, J.C.[2], Silva Filho E.[2]

[1] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Caixa postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo – SP (e-mail: andrezpr@usp.br).

[2] Instituto de Geociência, Universidade Federal Fluminense (UFF), Av. Litorânea s/n, CEP 24210-340, Niterói – RJ

ABSTRACT

This work aimed to assess copper contamination and mobility in sediments from Sepetiba bay, Rio de Janeiro, where an industrial park composed by about 400 plants, basically metallurgical, is responsible for the input of large amounts of metals, releasing their effluents either directly into the bay or through the local rivers. Copper total concentration, the acid-volatile sulfides (AVS) and the concentration of simultaneously extracted metals (ΣSEM) were determined in 65 sediment samples collected throughout Sepetiba bay. A geostatistical approach, the attenuation of concentrations model, which aims to estimate the metal mobility was employed. The results obtained showed that Cu presented higher concentrations in the northeastern area, near the entrance of the rivers into the bay. The comparison between copper concentrations with the Canandian Sediment Quality Guidelines (TEL and PEL) showed that Cu levels were below PEL, suggesting low probability of toxicological effects to the aquatic organisms. The ratio ΣSEM/AVS was below 1 in northeastern region indicating that in this area Cu is trapped in the sediment as sulfide. The geostatistical approach presented the highest attenuation values for Cu in the northeastern region of Sepetiba bay, indicating low mobility of this metal in this region of the bay, suggesting low availability which is in good agreement with the ΣSEM/AVS results.

Key-words: Copper; Sepetiba bay; Geostatistical model

1. INTRODUÇÂO

Na natureza, o cobre é considerado o mais móvel dos metais pesados em processo supergênicos. Entretanto, exibe uma grande habilidade à interação química com minerais e componentes orgânicos existentes em solos e sedimentos. Por isso, o cobre é considerado pouco móvel nestas amostras geológicas, apresentando, por exemplo, pequena variação no seu conteúdo total em perfis pedológicos (Kabata-Pendias e Pendias, 1992).

No caso de sedimentos, estes são considerados excelentes reservatórios para o cobre (além de outros metais e substâncias químicas). Devido à complexidade deste tipo de matriz geológica, não existe um consenso no meio científico com respeito aos valores de concentração de metais e outros elementos que podem ser considerados naturais, ou normais, para que uma dada amostra de sedimento possa ser considerada não contaminada. Nos chamados Valores Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) canadenses, a concentração de cobre (em mg kg^{-1}) é de 35,7, para o índice TEL (do inglês: *Threshold Effect Level*), e 197 para o índice PEL (*Probable Effect Level*). O TEL representa o limite superior de concentração de um determinado elemento ou composto químico no sedimento, onde não foram observados efeitos significativos à biota. Os valores de concentração (de um elemento) que se encontram abaixo do respectivo valor do TEL não são considerados como nocivos para organismos aquáticos. O PEL representa o limite inferior de concentração, no qual são freqüentes, ou sempre associados, efeitos negativos à biota, ou seja, o valor do PEL indica a menor concentração associada a afeitos adversos à biota (CCME, 1999).

A baía de Sepetiba, localizada a 60 quilômetros na direção Oeste da região metropolitana do Rio de Janeiro, vem sendo submetida, nas últimas décadas, a um considerável desenvolvimento populacional e industrial, contando hoje com aproximadamente 400 indústrias (em sua maioria metalúrgicas) instaladas nas bacias de drenagem da baía, as quais lançam seus resíduos diretamente na baía ou nos corpos d'água da região. Além disso, o Porto de Sepetiba trouxe muitos investimentos industriais para a área. Toda esta expansão industrial e urbana resultou em uma série de impactos ambientais, devido ao lançamento de efluentes domésticos e industriais, os quais são ricos em metais pesados e outras substâncias potencialmente tóxicas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação, disponibilidade e mobilidade de cobre em sedimentos de fundo coletados na baía de Sepetiba-RJ, por meio da determinação da concentração total de cobre nos sedimentos;

utilização de um procedimento de fracionamento (ΣSEM/AVS) e de um modelo geoestatístico que se baseia na distribuição espacial das concentrações determinadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostragem

A etapa de campo aconteceu na primeira semana de agosto de 2003. As 65 estações de coleta foram determinadas previamente dividindo-se a baía em quadrantes, de modo a se ter amostras representativas de toda a área. Os sedimentos foram coletados usando um amostrador busca-fundo de aço inoxidável tipo Van Veen (Rubio e Ure, 1993). Após a coleta, as amostras foram imediatamente colocadas em saquinhos de polietileno, descartando as partes em contacto com o metal, para evitar contaminação. As amostras foram, então, transferidas para um recipiente com gelo, guardadas a 4° C, transportadas para o laboratório e congeladas a -20° C.

2.2. Análises de Cobre

Para a determinação das concentrações totais de cobre, as amostras de sedimentos foram digeridas em forno microondas, utilizando-se o procedimento de digestão EPA 3052 (US-EPA3052). As análises de cobre foram realizadas por ICP OES (Spectro Flame M120E-Spectro).

Para a extração ácida dos sedimentos e as análises para determinação das concentrações de sulfeto (AVS) e dos metais extraíveis (SEM) seguiu-se a metodologia descrita por Machado *et al*. (2004).

2.3 Modelo de Atenuação das Concentrações

O modelo de atenuação das concentrações proposto neste estudo baseou-se no trabalho de Wasserman & Queiroz (2004). Utilizando-se os dados de concentração total gerou-se um mapa de isolinhas, no qual foram traçadas radiais. Várias radiais foram inseridas, de modo a se cobrir toda a área onde a baía de Sepetiba estava inserida. Em seguida, criou-se um arquivo, no programa SURFER, com as coordenadas e a concentração dos pontos onde as radiais cortavam as linhas de isoteores. Este arquivo foi exportado para o Excel, onde a distância ***(D)*** entre os pontos consecutivos foi calculada trigonometricamente pelas suas coordenadas geográficas. O valor da atenuação ***(A)***, para cada intervalo de isolinha, foi calculado utilizando-se a equação: $\boldsymbol{A=\Delta[Me]\ D^{-1}}$, onde Δ***[Me]*** é a diferença entre a concentração da primeira isolinha e a segunda, e ***D*** é a distância entre duas isolinhas consecutivas. Novamente, no programa SURFER, foi gerado o mapa de atenuação para o cobre.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta a distribuição das concentrações totais de cobre nas amostras de sedimentos analisadas. A Tabela 1 apresenta a concentração média obtida para o metal, bem como os valores de concentração mínima e máxima e os respectivos pontos de ocorrência, além dos valores TEL e PEL (CCME, 1999).

Tabela 1. Concentração média do cobre, em mg kg^{-1}, e valores os de TEL e PEL para este elemento.

Elemento	*Média (mg kg^{-1})*	*Faixa (mg kg^{-1})*	*Ponto Concentração mínima*	*Ponto Concentração máxima*	*TEL (mg kg^{-1})*	*PEL (mg kg^{-1})*
Cobre	13,9	1,6 – 33,0	15	50	35,7	197

De acordo com a Tabela 1, pode-se observar que os valores de concentração obtidos para o cobre ficaram abaixo do valor recomendado pelo índice TEL, indicando que é muito improvável a ocorrência de efeitos negativos à biota de Sepetiba, provocados por este metal. Karez *et al*. (1994) também encontraram, na baía de Sepetiba, teores de cobre em *Padina gymnospora* da mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas em algas da baía do Ribeira, local considerado controle, mostrando não haver disponibilidade deste metal na área de estudo. De acordo com o mapa de distribuição espacial do cobre (Fig. 1), as maiores concentrações do metal foram observadas nas porções Nordeste e Sudeste da baía, fato associado à entrada dos principais rios, Guandu, Guarda e Canal de São Francisco, que despejam os efluentes industriais na região. Em 1996, a FEEMA coletou e analisou metais em 36 amostras de sedimentos de Sepetiba, aplicando um extração parcial com ácido clorídrico 0,1 N (FEEMA, 1998). Segundo Fiszman *et al*., (1984), esta extração corresponde a uma fração biodisponível para os organismos. O estudo feito pela FEEMA

permitiu concluir que as concentrações observadas para sete elementos, dentre os quais o cobre (que apresentou concentração máxima de 28 mg kg^{-1}), não representavam risco efetivo de contaminação. Da mesma forma, as concentrações do metal neste estudo seguiram o mesmo padrão de distribuição observado pelo órgão ambiental do Rio de Janeiro (FEEMA, 1998).

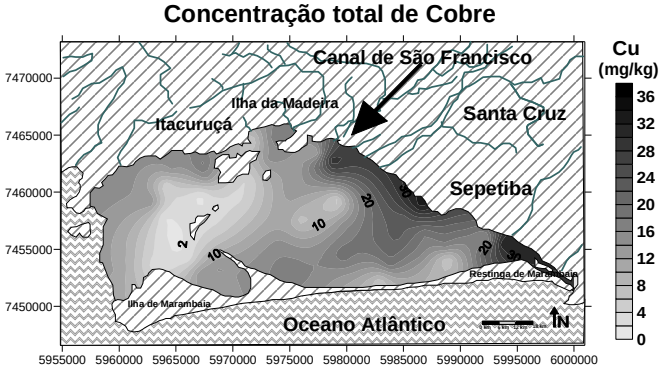


Fig. 1: Variação da concentração total de cobre ao longo da baía de Sepetiba.

Os resultados obtidos para o cobre na extração ácida são apresentados na figura 2. Da mesma forma como observado na figura 1, este metal apresentou as maiores concentrações na porção Nordeste da baía. Entretanto, os teores obtidos para cobre também ficaram abaixo do valor recomendado pelo TEL (35,7 mg kg^{-1}), indicando que este elemento não oferece risco a biota de Sepetiba.

A concentração de AVS na baía mostrou-se bastante variável e mais alta na porção Nordeste, indicando que, nesta região, devido à maior concentração de sulfeto, os metais estão retidos no sedimento, não oferecendo risco à biota (Ribeiro, 2006). Entretanto, deve-se ressaltar que, de acordo com alguns autores (Di Toro *et al*, 1992, entre outros), a ausência de sulfeto no sedimento não implica, obrigatoriamente, em sua toxicidade, uma vez que a matéria orgânica e a granulometria também são parâmetros que interferem na disponibilidade do metal. O modelo Σ[SEM]/[AVS] fornece informações a respeito da concentração disponível do metal, que pode causar toxicidade em organismos bentônicos. Assim, para a razão Σ[SEM]/[AVS] (Fig 3), foram observados valores abaixo de 1 em praticamente toda a região Nordeste da baía, sugerindo uma potencial retenção de metais, devido à alta concentração de sulfeto no local.

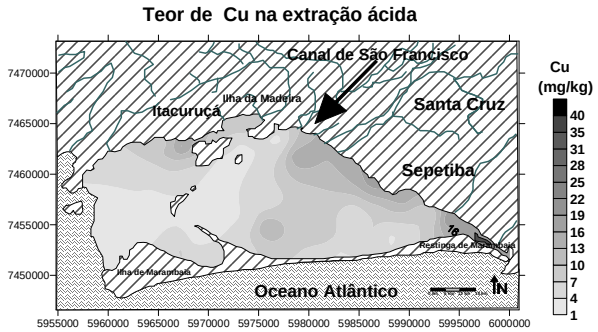


Fig. 2: Cobre obtido na extracão ácida.

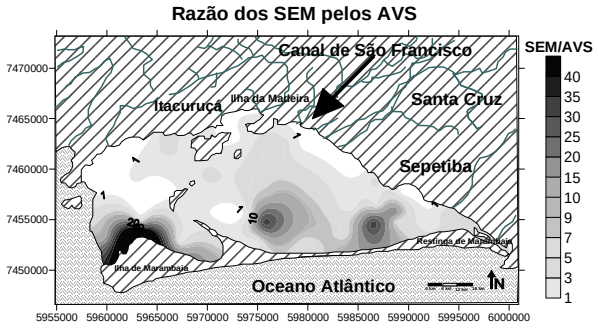


Fig. 3: Distribuição da razão Σ[SEM]/[AVS] na baía.

3.2 Modelo de atenuação

A partir dos dados de concentração total, foi possível aplicar o modelo de atenuação (Fig. 4) proposto neste trabalho. O modelo fornece informações a respeito da mobilidade do metal, uma vez que simula o comportamento do elemento à medida que vai se afastando do local onde está mais concentrado. Segundo a proposta do modelo de atenuação, os mapas gerados a partir das concentrações totais dos elementos devem mostrar regiões onde a retenção do metal é alta (maior valor de atenuação) e conseqüentemente a disponibilidade é baixa, ou seja, as informações obtidas no modelo de atenuação devem ser opostas às obtidas no modelo Σ[SEM]/[AVS], que fornece informações a respeito das regiões onde há maior disponibilidade dos metais.

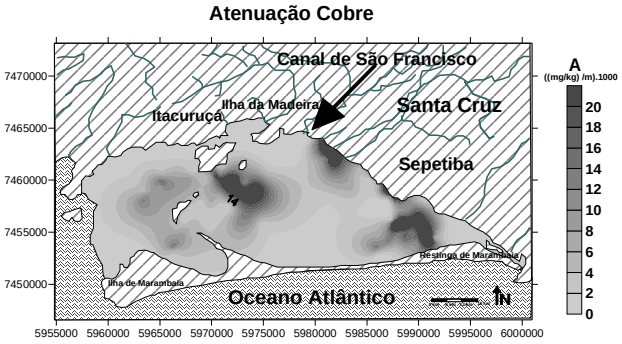


Fig. 4: Atenuação da concentração de cobre na baía de Sepetiba – RJ, de acordo com o modelo proposto.

A retenção do metal nas porções Nordeste e Sudeste da baía (Fig 4) era esperada, uma vez que este elemento também apresentou altas concentrações nestas regiões (Figs. 1 e 2). Esta baixa mobilidade do cobre pode estar associada às altas concentrações de sulfeto presentes na região (Ribeiro, 2006), ou à sua grande afinidade pela matéria orgânica (Reimann & Caritat, 1998). Tal fato explicaria os altos valores de atenuação observados na porção central da baía, próximo à Ilha de Itacuruçá. A comparação com o modelo Σ[SEM]/[AVS] mostrou que, as regiões que apresentaram os mais baixos valores da relação Σ[SEM]/[AVS] (Fig. 3) são as mesmas regiões onde se pode observar maior retenção do metal, de acordo com o mapa de atenuação do cobre (Fig. 4). Dessa forma, pode-se observar que o modelo proposto conseguiu reproduzir, de maneira satisfatória, os resultados obtidos na extração ácida e cumpriu o objetivo de simular o comportamento do cobre na baía de Sepetiba.

4. CONCLUSÕES

Os teores de cobre encontrados nas amostras de sedimento de Sepetiba ficaram abaixo do valor recomendado pelo TEL, indicando que este metal não oferece risco aos organismos aquáticos da região.

O mapa de atenuação gerado para o cobre permitiu observar uma mobilidade mais restrita do elemento na região central da baía de Sepetiba e ao longo da saída dos rios afluentes (ao Norte), os quais podem estar atuando como barreira geoquímica. O despejo de sedimentos contaminados por meio dos rios, deve provocar a imobilização de vários elementos, além do cobre, aumentando suas concentrações nas proximidades de suas desembocaduras. As considerações feitas com os gráficos de atenuação concordam com as considerações feitas a partir do modelo Σ[SEM]/[AVS], mostrando que o modelo geoestatístico proposto forneceu informações coerentes a respeito da mobilidade e disponibilidade do cobre na baía de Sepetiba.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for derivation of Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life. CCME-EPC-98E. Prepared by Environment Canada Guidelines Division, Technical Secretariat of CCME Task Group on water quality guidelines, Otawa, Canada, 1999.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carison A.R., Ankley G.T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environ. Sci. Technol., **26**, 96-101.

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Avaliação da qualidade da água da bacia da baía de Sepetiba. Rio de Janeiro, 1 CD-ROM, 1998.

Fiszman M., Pfeiffer W.C., Lacerda L.D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, RJ. Environ. Technol. Lett., **5**, 567-575.

Kabata-Pendias A. & Pendias, H., 1992. *Trace Elements İn Soils and Plants*. 2nd Edition. Lewis Publications, Florida.

Karez C.S., Magalhães V.F., Pfeiffer W.C. 1994. Trace metal accumulation by algae in Sepetiba bay, Brazil. Environ. Pollut., **83**, n. 9,351-356.

Machado W., Carvalho M.F., Santelli R.E., Maddock J.E.L. 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estary in Southeast Brazil. Mar. Pollut. Bull., **49**, 89-92.

Reimann C. & De Caritat P. 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist.* Springer-Verlag: Heidelberg.

Ribeiro A. P. 2006. *Procedimentos de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 148p.

Rubio R. & Ure A.M. 1993.Approaches to Sampling and Sample Pretreatments for Metal Speciation in Soils and Sediments. International J. Environ. Anal. Chem., **51**, 205-217.

US-EPA United States Environmental Protection Agency Method 3052: microwave assisted digestion of sediments, sludges, soils and oils. 2003. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf> - Acesso em 07/05/2004.

Wasserman J.C. & Queiroz E.L. 2004. The attenuation of concentrations model: a new method for assessing mercury mobility in sediments. Quim. Nova, **27**, n.1, 17-21.

INVESTIGAÇÃO BIOGEOQUÍMICA NA ESTAÇÃO ECOLÓGICA DO TRIPUÍ, OURO PRETO: DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS EM BRIÓFITAS, SOLO E ÁGUA

Helena Eugênia Leonhardt Palmieri[1], Hermínio Arias Nalini Jr.[2]

[1]Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN-MG), Rua Prof. Mário Werneck, s/n 30.123-970 Campus UFMG, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brazil, help@cdtn.br
[2] Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia, (DEGEO/UFOP), Campus Morro do Cruzeiro, s/n – Bauxita, 35400-000 Ouro Preto, Minas Gerais, nalini@degeo.ufop.br

ABSTRACT

The objective of this investigation was to evaluate the concentration and distribution of metallic elements in native bryophytes and in the soil/water on which they are growing. Bryophytes (mosses and liverworts) have an extraordinary ability to absorb trace elements from the substrate upon which they are found, and will often tolerate adverse conditions to a much greater degree than will vascular plants. The samples were collected on the banks of the main streams of the Tripuí Ecological Station (TES). For decades, the TES has been the object of interest of many studies due to its historical, ecological and environmental importance. The coefficients of the correlation bryophyte/soil, bryophyte /water for each element were calculated. It was concluded that in all the collected bryophyte species Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Me, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Yb were transferred from the soil and water to such plants. These bryophytes presented different accumulation capacities of the elements, being the liverworts (*Noteroclada confluens* and *Dumortiera hirsute*) more efficient in the accumulation than the mosses (*Leucobryum martianum*, *Vesicularia vesicularis*, *Pyrrhobruym spiniforme* and *Sematophyllum subsimplex*).

Key words: Tripuí Ecological Station; bryophytes; biogeochemical study

INTRODUÇÃO

Uma pesquisa biogeoquímica fornece informações geoquímicas sobre o substrato que muitas vezes outros métodos não são capazes de prover (Raju & Raju, 2000). A vegetação de uma área normalmente reflete a composição química do substrato (solo) onde se desenvolvem. Neste estudo foi usado um grupo de plantas verdes, as briófitas, por possuírem alta capacidade de acumular contaminantes de soluções devido à ausência de película em seus tecidos e abundância de sítios de troca catiônica nas paredes de suas células (Gerdol *et al*. 2000). As briófitas são agrupadas em três filos: *Hepaticophyta* (as hepáticas), *Anthocerotophyta* (os antóceros) *e Bryophyta* (musgos). Os musgos são as briófitas mais comuns, o que faz desse grupo o terceiro mais diversificado entre as plantas verdes. As hepáticas apresentam geralmente hábito prostrado e achatado, crescem rente a solos úmidos como em barrancos sombreados e, em alguns casos, em superfícies de águas paradas.

As briófitas têm sido largamente usadas em estudos para monitorar poluentes do ar como metais traço e radionuclídeos e na localização de fontes de poluição (Giovani *et al*. 1994; Zechmeister 2001). Também podem ser usadas na prospecção biogeoquímica de minerais, pois concentra muitos metais que estão em excesso no solo ou em outros substratos (Samecka-Cymerman & Kempers 1992, 1993).

No presente estudo foram determinadas as concentrações de 33 elementos químicos em 2 espécies de briófitas hepáticas (*N. confluens* e *D. hirsuta*) e em 4 espécies musgos (*L. martianum*, *V. vesicularis*, *P. spiniforme* e *S. subsimplex*) como também no solo e na água onde cresceram essas plantas, em cinco pontos na Estação Ecológica do Tripuí.. Foram avaliadas também as correlações briófitas-solo e briófitas-água com o intuito de avaliar a influência do solo e da água na acumulação desses elementos.

PARTE EXPERIMENTAL

As briófitas foram coletadas nas margens dos córregos, próximo ao nível d'água, em cinco pontos da EET. Na preparação das amostras de briófitas procedeu-se inicialmente, em cada uma das amostras, à retirada do excesso do solo agregado e a seguir à exaustiva lavagem com água de torneira, água destilada e deionizada para a completa remoção do solo. Após esta etapa, as amostras foram liofilizadas usando o usando o equipamento Freeze Dry System Modelo 77520 da LABCONCO. Além da desidratação, a liofilização promove a concentração dos elementos traço na amostra, condição que melhora significativamente a determinação desses elementos em amostras ambientais. Em seguida foram moídas usando o moinho da marca GlenMills MHM4, e estocadas em dessecadores. As diferentes espécies de briófitas (Tabela 1.1) foram identificadas no Instituto de Pesquisas do Jardim Botânico do Rio de Janeiro.

Na Tabela 1.1 estão descritos os locais de coleta com as respectivas coordenadas UTM e a caracterização química das amostras de briófitas, do solo (substrato) e das amostras de água. Os resultados de análise desses elementos

nas amostras das briófitas e dos solos agregados (fração <0,062 mm) estão expressos na base seca. O mercúrio foi determinado pela técnica de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS), As e Sb por ativação neutrônica instrumental, método k0 (ANI-k0) os outros elementos por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

RESULTADOS

Entre as briófitas, as hepáticas *N. cofluens* e a *D. hirsuta* foram as espécies que apresentaram maior acumulação (Tabela 1.1) para os elementos Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U e para os elementos terras raras (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb).

Os resultados da análise de correlação entre as concentrações dos elementos encontrados nas briófitas *Leucobryum martianum e Noteroclada confluens* e os elementos encontrados nos substratos correspondentes (briófitas x solo) estão apresentados na Tabela 1.2 e as correlações entre as concentrações dos elementos encontrados nas briófitas *L. martianum* e *N. confluens* e nas águas dos córregos dos mesmos locais, (briófitas x água) estão apresentados na Tabela 1.3. Essas análises de correlação foram realizadas com o intuito de avaliar a influência do solo e da água na acumulação dos elementos pelo musgo *L. martianum* e pela hepática *N. confluens*. Esse estudo foi feito somente usando essas duas espécies, devido ao fato de essas espécies terem sido encontradas em mais de dois locais da EET.

Observou-se que os coeficientes de correlação obtidos entre as concentrações dos elementos presentes no musgo *L. martianum* e nos substratos correspondentes (Tabela 1.2) foram positivos e acima de (r=0,5) para o Hg, o As, o Sb, o Mn, o Pb, o Rb, o La, o Ce, o Pr, o Nd, o Sm, o Th, o Al e o Mg. A hepática *N. confluens* apresentou somente correlações positivas e acima de (r=0,5) para o Hg, o Sb, o Sr, o Zr e o Nd. A partir desses dados, pode-se concluir que o musgo *L. martianum* provavelmente bioacumula mais elementos provenientes do solo e que a hepática *N.confluens* bioacumula mais elementos provenientes da água.

Essa afirmação também é evidenciada com os resultados da Tabela 1.3, onde se pode verificar que a hepática *N.confluens* apresenta melhores resultados de coeficientes de correlação com os elementos presentes na água do que o musgo *L. martianum.* Entretanto, pelos coeficientes de correlação do Hg e do Sb (r=1,00 e r= 0,92, Tabela 1.2), verificam-se também indicativos de absorção de Hg e Sb pela *N. confluens* através do solo.

CONCLUSÕES

Quanto à presença de elementos em briófitas, verificou-se que em todas as espécies coletadas ocorreu a transferência de Hg, As, Sb, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr, Th, U, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb do solo e da água para essas plantas. Essas briófitas apresentaram diferentes capacidades de acumulação dos elementos, sendo as hepáticas (*Noteroclada confluens* e *Dumortirea hirsuta*) mais eficientes na acumulação desses elementos do que os musgos (*Leucobryum martianum*, *Vesicularia vesicularis*, *Pyrrhobruym spiniforme* e *Sematophyllum subsimplex*) e que o musgo *L martianum*, provavelmente, bioacumula mais elementos provenientes do solo e a hepática *N. confluens* bioacumula mais elementos provenientes da água.

Verificou-se também que todos os resultados das concentrações dos elementos analisados para o musgo *L. martianum* e para a hepática *Noteroclada confluens* estão acima dos valores de background (BG) para as briófitas de outras regiões, com exceção do Pb. Esses altos resultados refletem as características naturais da Estação Ecológica do Tripuí, de imensa riqueza mineral principalmente de minerais contendo Fe, Al, Mn, Hg, Sb e os elementos associados à esses minerais, como o As, os elementos terras raras, etc.

Chegou-se também à conclusão através desse estudo que é possível aplicar métodos biogeoquímicos na detecção de fontes de poluição e na prospecção de minerais conforme descrito anteriormente.

REFERÊNCIAS

Gerdol R., Bragazza L., Marchesini R., Alber R., Bonetti L., Lorenzoni G., Achilli M., Buffoni A., De Marco N., Franchi M., Pison S., Giaquinta S., Palmieri F., Spezzanto P. 2000. Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. *Environ. Pollut.*, 108:201-208.

Giovani C., Nimis P. L., Bolognimi G., Padovani R., Usco A. 1994. Bryophytes as indicators of radiocaesium deposition in northeastern Italy. *Sci. Total Environ.*, 157:35-43

Raju K. K., Raju A. N. 2000. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: The distribution of rare earths, thorium and uranium in plants and soils. *Environmental Geology*, 39 (10)

Samecka-Cymerman A., Kempers A. J. 1992. Anomalous elemental composition of aquatic bryophutes near barite zones in the Sowie Mts. (Poland). *J. Geochem. Explor*., 43, 213-221.

Samecka-Cymerman A., Kempers A. J. 1993. Scapania undulate (L.) Dum. and other aquatic bryophytes as indicators of mineralization in Poland. *J. Geochem. Explor*. 46:325-334.

Zechmeister H. G., Grodzinka K., Szarek-Lukaszewka. 2001. “Bryophytes”. In: Breue A.M., Market B.A., Zechmeister H.J.G. (Eds): Bioindicators/Biomonitors.

Tabela 1.1 – Local de coleta com as coordenadas UTM e a caracterizações químicas das briófitas coletadas (resultados em µg/g, peso seco), do solo agregado às mesmas (resultados em µg/g, peso seco), da água dos córregos correspondentes (resultados µg/l)

Elemento		Hg	As	Sb	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
Local / C. UTM	Amostra																	
TP-09	*L.martianum*	0,28	1,8	2,4	2900	23	500	2,3	12	16	160	440	12,0	4,2	1,4	4,2	2,9	37
649 928	*V.vesicularis*	0,22	0,4	0,9	1900	27	700	3,0	13	19	160	390	4,0	10,0	2,0	3,0	4,2	69
7 745 120	*D. hirsuta*	0,58	4,9	4,6	12800	115	700	7,6	35	19	380	780	24,0	13,0	7,2	9,9	13,0	39
	SB9 (solo)	0,81	14,0	41,0	46000	212	202	-	103	29	1259	2051	50,0	19,0	28,0	33,0	124	40
	Água	<0,05	<5	<1	<4	4,3	1087	<5	<7	<2	572	124	<15	-	-	-	-	<2
TP-10	*L.martianum*	0,10	1,0	0,3	5500	60	5900	5,8	26	31	920	640	32,0	4,8	7,8	25,0	6,0	54
650 242	*P.spiniforme*	0,12	1,6	0,6	8200	43	6300	6,4	21	28	960	600	25,0	3,7	8,1	24,0	9,0	77
7 745.315	*S.subsimplex*	0,14	2,3	0,5	10300	96	9400	7,4	26	35	1100	930	86,0	6,3	12,0	39,0	12,0	44
	SB10 (solo)	0,29	12,0	4,0	53000	364	172	-	115	30	1620	879	47,0	17,0	44,0	32,0	119	56
	Água	<0,05	<5	<1	22,1	3,2	216	<5	<7	<2	94	58	<15	-	-	-	-	6,5
TP-16	*L.martianum*	0,10	1,9	0,5	4900	33	6500	3,6	24	18	930	300	12,0	5,3	8,6	21,0	6,0	53
650.967	*N. confluens*	0,13	2,3	0,6	4100	50	15200	3,6	10	35	1500	740	9,0	4,7	8,5	49,0	5,0	77
7 745 494	SB16 (solo)	0,18	15,0	8,6	68000	447	352	-	91	35	1510	1308	45,0	27,0	52,0	37,0	101	64
	Água	<0,05	<5	<1	<4	8,0	5250	<5	<7	<2	2251	172	<15	-	-	-	-	<2
TP-18	*N. confluens*	0,29	2,7	0,8	3800	57	11700	5,3	11	39	1600	1200	11,0	3,8	20,0	35,0	7,0	110
652 101	SB18 (solo)	0,35	18,0	16,0	59000	372	543	-	105	37	1681	1730	53,0	21,0	62,0	37,0	117	55
7 744 961	Água	<0,05	<5	<1	<4	5,3	5730	<5	<7	<2	2661	226	<15	-	-	-	-	9,7
TP-20	*L.martianum*	0,29	1,8	2,6	4200	44	6300	7,8	13	25	980	1100	18,0	4,6	5,9	21,0	6,0	68
651 237	*D. hirsuta*	0,58	5,0	9,5	7000	127	8000	8,5	17	29	1900	1456	28,0	6,2	26,0	30,0	9,0	115
7 745 313	*N. confluens*	0,84	6,4	3,7	16300	146	9700	12,0	33	40	1800	2468	28,0	7,3	20,0	31,0	23,0	95
	SB20 (solo)	0,67	12,0	25,0	54000	302	251	-	99	31	1455	1589	44,0	17,0	49,0	31,0	108	43
	Água	<0,05	<5	<1	<4	5,4	583	<5	<7	<2	2758	212	<15	-	-	-	-	<2

Tabela 1.1 – Continuação

Local	Amostra	Zr	Th	U	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
TP-09	*L.martianum*	2,1	0,8	0,30	2,0	3,8	11	0,86	3,3	0,60	0,14	0,49	0,073	0,35	0,058	0,18	0,14
	V.vesicularis	2,5	1,5	0,21	1,1	4,0	10	0,85	3,3	0,56	0,13	0,45	0,059	0,27	0,04	0,11	0,10
	D. hirsuta	11,0	3,8	0,66	4,3	17,0	38	3,50	10,3	2,20	0,49	1,9	0,26	1,1	0,19	0,44	0,40
	SB9 (solo)	389	16,0	1,0	57	69	141	8,0	6,0	14,0	<7	<7	-	<7	-	-	-
	Água																
TP-10	*L.martianum*	4,0	3,0	0,42	2,5	16,0	38	3,4	13,0	2,40	0,46	1,7	0,21	0,65	0,099	0,21	0,20
	P.spiniforme	3,9	2,0	0,37	2,2	9,5	23	2,0	7,6	1,40	0,3	1,1	0,13	0,53	0,085	0,20	0,17
	S.subsimplex	5,3	2,9	0,79	8,5	38,0	59	7,7	29,0	4,40	1,0	3,9	0,47	1,9	0,32	0,79	0,55
	SB10 (solo)	315	29,0	3,2	48	107	212	15,0	90,0	20,0	<7	<7	-	13	-	-	-
	Água																
TP-16	*L.martianum*	3,1	1,9	0,35	1,3	5,2	16	1,0	3,7	0,76	0,12	0,57	0,078	0,32	0,054	0,11	0,10
	N. confluens	4,6	2,2	0,80	2,1	10,0	30	2,0	7,3	1,40	0,24	1,1	0,14	0,48	0,097	0,23	0,17
	SB16 (solo)	367	33,0	5,0	74	84	166	8,0	7,0	19,0	7,0	8,0	-	22	-	-	-
	Água																
TP-18	*N. confluens*	3,4	1,6	0,65	3,1	9,1	24	1,80	6,9	1,20	0,25	0,99	0,14	0,58	0,12	0,29	0,24
	SB18 (solo)	366	26,0	3,8	51	64	131	7,0	51,0	13,0	<7	8,0	-	<7	-	-	-
	Água																
TP-20	*L.martianum*	3,1	1,7	0,47	2,2	6,6	22	1,4	5,3	0,98	0,22	0,91	0,12	0,52	0,088	0,22	0,18
	D. hirsuta	8,0	4,4	0,84	4,2	17,0	49	3,7	14,0	2,70	0,51	2,0	0,25	1,0	0,16	0,41	0,35
	N. confluens	13,0	7,0	1,30	7,2	28,0	72	6,0	23,0	3,80	0,81	3,4	0,4	1,6	0,28	0,73	0,63
	SB20 (solo)	368	24,0	3,3	50	63	151	6,0	55,0	10,0	<7	<7	-	<7	-	-	-
	Água																

Tabela 1.2 - Coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos nos musgos da espécie *Leucobryum martianum* e as concentrações dos elementos nos solos agregados e entre as concentrações dos elementos nas hepáticas da espécie *Noteroclada confluens* e as concentrações dos elementos nos solos agregados

Elementos	Coeficientes de correlação	
	Leucobryum martianum versus solo	*Noteroclada confluens* versus solo
Hg	**0,96**	**1,00**
As	0,62	-0,82
Sb	0,89	0,92
Al	0,58	-0,8
Ba	0,37	-0,89
Ca	0,43	0,19
Cr	0,22	0,12
Cu	-0,25	-0,40
Fe	0,46	-0,53
Mg	0,86	-0,41
Mn	-0,01	0,43
Ni	-0,07	-0,50
Pb	0,72	-0,63
Rb	0,91	0,30
Sr	-0,01	0,67
V	-0,70	0,03
Zn	0,14	-0,47
Zr	-0,95	0,92
Th	0,73	-0,59
U	0,36	-0,59
Y	**-0,98**	-0,68
La	0,85	-0,50
Ce	0,92	0,20
Pr	0,91	-0,84
Nd	0,95	0,50
Sm	0,52	-0,71

Correlações significativas em negrito

Tabela 1.3 - Coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos no musgo *Leucobryum martianum* e as concentrações dos elementos analisados em água e entre as concentrações dos elementos na hepática *Noteroclada confluens* versus elementos analisados em água dos córregos onde foram coletadas as amostras

Elementos	Coeficientes de correlação	
	Leucobryum martianum versus água	*Noteroclada confluens* versus água
Ba	-0,44	-0,53
Mn	0,37	0,51
Ca	0,27	0,72
Mg	0,48	0,86
Fe	-0,52	-0,20

QUÍMICA MINERAL E GEOTERMOBAROMETRIA DE PARAGNAISSES MIGMATÍTICOS DO COMPLEXO TURVO-CAJATI, SUL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Frederico Meira Faleiros[a,b*] & Ginaldo Ademar da Cruz Campanha[b]
[a]CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Rua Costa, 55, CEP 01304-010, São Paulo-SP, Brasil
[b]Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brasil
*Tel.: +55 11 32584744; fax: +55 11 32568430; e-mails: ffalei@usp.br, ffaleiros@sp.cprm.gov.br

Abstract

Petrographic, mineral chemistry and thermobarometric data are presented for high-grade paragneisses from the Turvo-Cajati Complex, in southern São Paulo State, SE Brazil. The studied rocks are typically formed by the assemblage Grt + Qtz + Mc + Sil + Bt ± Pl ± Ky (Ms absent or scarce). Metamorphic assemblages, reaction textures and field relations indicate that studied rocks crossed the reaction of incongruent melting of muscovite forming sillimanite/kyanite, microcline and muscovite rich granitic leucossomes. Estimated peak temperatures range from 710 to 800ºC, while peak pressures vary mainly between 8 and 12kbar, suggesting a metamorphic field gradient above the barrovian gradient. Compositionally zoned garnet present in some samples suggests a prograde growth zoning consistent with a clockwise *PT* path. The metamorphic pattern showed by the Turvo-Cajati Complex is typically found in continental collision zones.

Keywords*: mineral chemistry, geothermobarometry, paragneiss*

Introdução

O extremo sul do Estado de São Paulo é uma das áreas mais carentes em termos de conhecimento geológico regional devido às dificuldades de acesso, numa região que teve seu primeiro acesso rodoviário na década de 1960 com a construção da BR-116, e é recoberta, em grande parte, por matas protegidas pelo Parque Estadual de Jacupiranga. Entretanto, representa área chave no contexto tectônico regional, onde se articulam o Terreno Luís Alves, o Domínio Curitiba e o Domínio Apiaí da Faixa Ribeira (Fig. 1).

Este trabalho é parte integrante da tese de doutoramento do primeiro autor (em andamento), e compreende estudos de petrografia, química mineral e geotermobarometria de paragnaisses de alto grau do Complexo Turvo-Cajati, nas regiões do Alto Rio Jacupiranguinha e Alto Turvo (SP).

Geologia Regional

Os domínios Apiaí e Curitiba, sudeste e sul do Brasil, representam dois segmentos tectônicos do Sistema Orogênico Mantiqueira (Brito Neves *et al*., 1999), decorrente da colisão entre os cratons São Francisco, Congo e Paranapanema, relacionada com a amalgamação do supercontinente Gondwana Ocidental no Ciclo Brasiliano.

O Complexo Turvo-Cajati insere-se no contexto do Domínio Curitiba, limitado do Domínio Apiaí, ao norte, pela Falha da Lancinha, e do Terreno Luis Alves, ao sul, pela Zona de Cisalhamento Morretes-Faxinal (Fig. 1). O Terreno Luis Alves é constituído principalmente por rochas gnáissico-granulíticas formadas entre o Arqueano (2720-2580 Ma) e o Paleoproterozóico (2250-1850 Ma), com idades K-Ar entre 2100 e 1700 Ma indicando que este domínio encontrava-se estável durante a orogenia Brasiliana (Siga Júnior, 1995). O Complexo Turvo-Cajati (idade desconhecida) consiste de micaxistos e paragnaisses de fácies xisto verde a anfibolito superior, com intercalações freqüentes de rochas calciossilicáticas e mármores. Encontra-se em contato tectônico com o Complexo Atuba, formado por ortognaisses migmatíticos que passaram por dois eventos de metamorfismo regional em fácies anfibolito alto a granulito, ocorridos no Paleoproterozóico (2150-1800 Ma) e Neoproterozóico (640-560 Ma) (Siga Júnior, 1995; Sato *et al*., 2003).

Petrografia

As rochas do Complexo Turvo-Cajati apresentam uma ampla variação paragenética decorrente de variações composicionais e de intensidade do metamorfismo. Micaxistos e paragnaisses migmatíticos formados por Grt + Qtz + Mc + Sil + Bt ± Pl ± Ky, com Ms progressiva ausente ou escassa são as rochas dominantes. As relações texturais, associadas à presença de leucossomas graníticos ricos em muscovita, indicam que estas rochas passaram pela reação de fusão incongruente da muscovita (Ms + Pl + Qtz = Kfs + Sil/Ky + Fundido). Restritamente ocorrem variações metamórficas intensas, com passagens entre as zonas Grt-Bt-Chl, Ky-St-Grt-Bt, ky-grt-bt (St ausente), Sil-Ky-Grt-Bt-Ms, Kfs-Ky-Grt-Bt-Ms e Kfs-Sil-Grt-Bt (Ms ausente). Apesar destas zonas metamórficas corresponderem, numa primeira aproximação, às zonas clássicas do metamorfismo barroviano, a presença de rochas com feldspato potássico e

cianita em associações de pico metamórfico (pressões mínimas ao redor de 10kbar) caracterizam um gradiente metamórfico acima do barroviano. Abreviações de minerais segundo Kretz (1983).

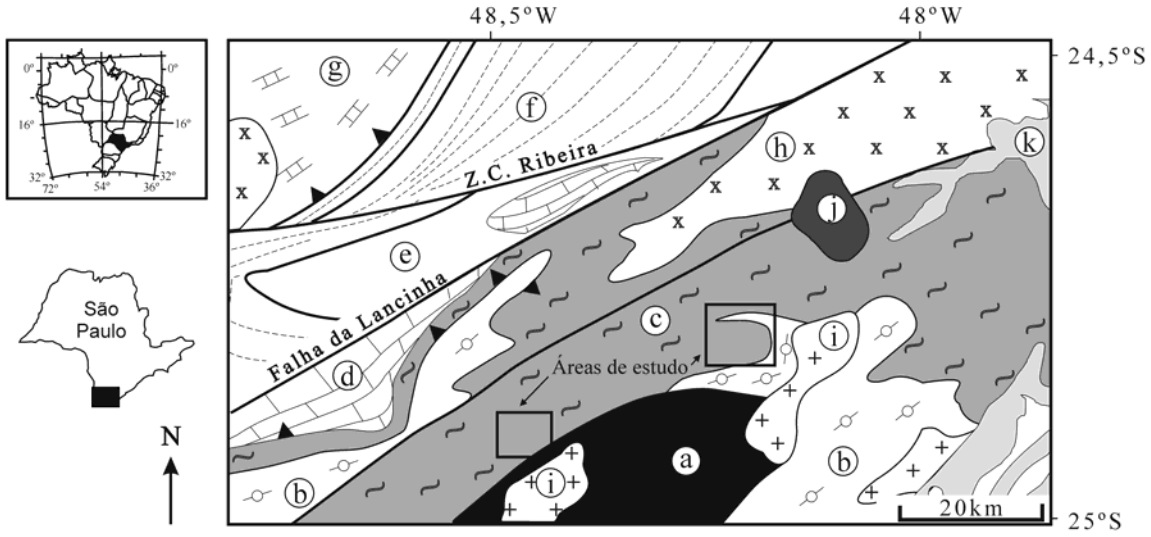


Figura 1. Mapa geológico simplificado com localização das áreas de estudo. Terreno Luis Alves (a). Domínio Curitiba: Complexo Atuba (b), Complexo Turvo-Cajati (c), Formação Capirú (d). Domínio Apiaí: Formação Serra das Andorinhas (e), Subgrupo Ribeira (f), Subgrupo Lajeado (g), Granitóides sin-tectônicos neoproterozóicos (h), Granitóides pós-tectônicos neoproterozóicos a cambro-ordovicianos (i), Rochas alcalinas fanerozóicas (j), Sedimentos quaternários (k).

Química Mineral

Análises químicas pontuais em fases minerais foram realizadas a partir de seções delgadas polidas utilizando-se uma microssonda eletrônica JEOL JXA-8600 SuperProbe com cinco espectrômetros com cristais TAP/STE, TAP/PET, LIF/PET e PET/LIF. O feixe de elétrons utilizado possui diâmetro de 5 e 10µm, corrente de 20nA e voltagem de 15kv.

A granada presente nos paragnaisses é essencialmente rica no componente almandina, com variações totais entre $Alm_{62-80}Grs_{5-17}Prp_{3-19}Sps_{2-23}$. Ocorrem dois padrões de zonação química: (1) perfis em forma de sino para o Mn e o Ca, com diminuição dos teores em direção às bordas dos cristais, acompanhado do aumento progressivo dos teores de Fe e Mg (Fig. 2a); (2) perfis planos, praticamente sem variação química nos núcleos e porções intermediárias dos grãos, e zonações marginais reversas nas bordas dos grãos, com forte aumento dos teores de Mn acompanhados da diminuição dos teores de Mg (Fig. 2b). O primeiro padrão de zonação química provavelmente decorre do crescimento progressivo devido à segregação ou reação de particionamento, enquanto o segundo é atribuído a trocas catiônicas retrógradas, talvez com reabsorção de granada (Tracy, 1982).

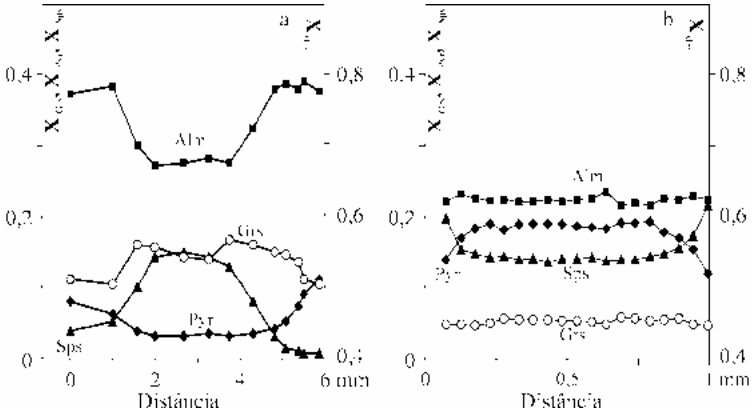


Figura 2.
Perfis composicionais em granada presente em paragnaisses migmatíticos. As frações molares dos membros finais espessartita (Sps), grossulária (Grs), almandina (Alm) e piropo (Pyr) são lançadas contra a distância transversal ao grão.

O plagioclásio apresenta composição no intervalo $Ab_{50-75}An_{24-50}$, com tendência de aumento e diminuição progressiva dos teores de anortita e albita, respectivamente, em direção às bordas dos porfiroblastos (Fig. 3). O

microclínio apresenta composição variando entre $Ab_{4-17}An_{<1}Or_{83-95}$, embora pouca variação seja observada em amostras individuais.

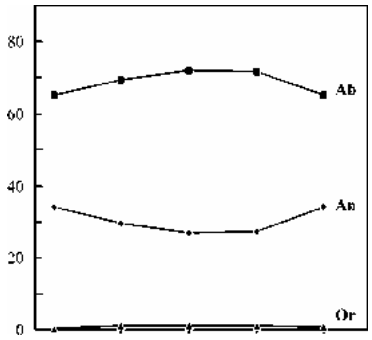


Figura 3. Perfil composicional em porfiroblasto de plagioclásio presente em amostra de paragnaisse migmatítico. Albita (Ab), anortita (An), Ortoclásio (Or).

Padrões composicionais bem contrastantes são observados nas biotitas de diferentes amostras. De maneira geral, os conteúdos de Ti apresentam correlações positivas muito fracas em relação aos conteúdos de Al tetraédrico (Fig. 4a). Não existe correlação entre os conteúdos de Ti e as condições *PT* de cada amostra, de forma que as variações devem refletir diferenças composicionais de cada rocha. O conteúdo de X_{Mg} apresenta uma correlação negativa muito fraca em relação ao Al tetraédrico (Fig. 4c), também sem relações com o grau metamórfico. Uma forte correlação negativa geral pode ser observada quanto aos conteúdos de Ti e Al octaédrico (Fig. 4b).

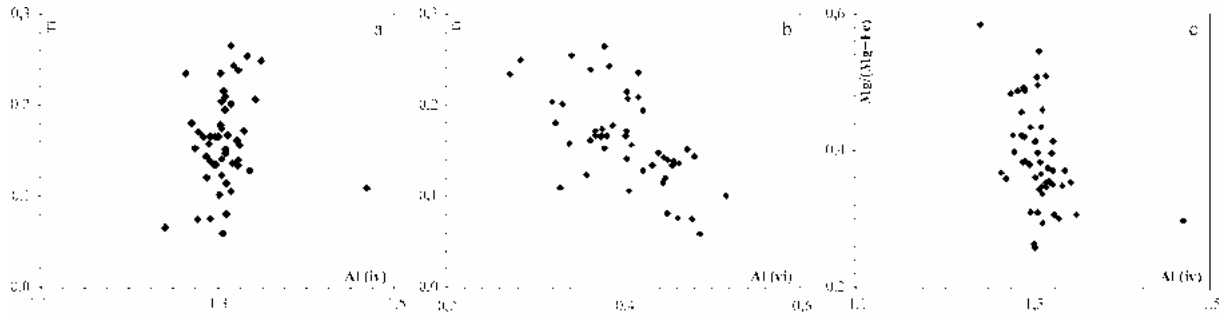


Figura 4. Diagramas binários para biotita presente em paragnaisses migmatíticos do Complexo Turvo-Cajati. Valores expressos em átomos por fórmula unitária.

A muscovita apresenta variações composicionais importantes. Quanto à relação entre os teores de Ti e Si, nenhuma correlação clara foi observada (Fig. 5). Em duas amostras (297D e 298E) a muscovita exibe conteúdos bastante variados de Ti para faixas pouco variáveis de Si. A muscovita das amostras 129A e 158 mostra teores pouco variáveis em relação aos dois cátions, enquanto na amostra 056 apresenta conteúdo bastante variável em Si para valores pouco variáveis em Ti (Fig. 5). Uma correlação positiva forte pode ser observada no gráfico relacionando Mg e Si para as amostras 056, 158 e 298E (Fig. 5), enquanto a muscovita das amostras 129A e 297D exibe conteúdos pouco variados em Mg e moderadamente variados em Si. Variações significativas quanto ao conteúdo de Fe pode ser observado na muscovita das amostras 056, que apresenta uma correlação positiva forte com o Si, e 298E, que mostra grandes variações de Fe para teores constantes de Si (Fig. 5). O gráfico relacionando Na e Si mostra correlações negativas para as amostras 129A e 158, sendo consistentes com o aumento da temperatura (Fig. 5). Os padrões apresentados para os cátions Fe^{2+}, Mg, Ti e Na em relação ao Si (Fig. 5) são consistentes com reequilíbrios incompletos da muscovita, em alguns casos relacionado com a progressão e em outros com a retrogressão do metamorfismo.

Geotermobarometria

Cálculos geotermobarométricos foram realizados com o programa THERMOCALC versão 3.21 (Powell & Holland, 1988) no módulo *average PT calculations*, utilizando composições químicas de borda de granada e minerais presentes na matriz (biotita, muscovita e feldspato). As estimativas são interpretadas como representantes de equilíbrios termodinâmicos nas condições de pico metamórfico a que cada rocha foi submetida. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos.