

Fins da Geologia

Ingrid Aparecida Gomes
(Organizadora)

 **Atena**
Editora

Ano 2018

Ingrid Aparecida Gomes
(Organizadora)

Fins da Geologia

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

G633f Gomes, Ingrid Aparecida.
Fins da geologia [recurso eletrônico] / Ingrid Aparecida Gomes. –
Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-020-9
DOI 10.22533/at.ed.209182112

1. Geologia. 2. Geologia química. I. Título.

CDD 550

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra *“Estudos Geológicos Contemporâneos”* aborda uma série de livros de publicação da Atena Editora, em seu I volume, apresenta, em seus 11 capítulos, discussões de diferentes vertentes da Geologia, com ênfase na Geologia Química.

A Geologia engloba, atualmente, alguns dos campos mais promissores em termos de pesquisas atuais. Esta ciência estuda as diversas relações existentes entre natureza e o homem, principalmente os fatores de composição da crosta terrestre.

A percepção geológica possibilita a aquisição de conhecimentos e habilidades capazes de induzir mudanças de atitudes, resultando na construção de uma nova visão das relações do ser humano com o meio, e, portanto, gerando uma crescente demanda por profissionais atuantes nessas áreas.

A ideia moderna da Geologia refere-se a um processo de mudança física geral, formulada no sentido positivo e natural, temporalmente progressivo e acumulativo, segue certas regras, etapas específicas e contínuas, de suposto caráter universal. Como se tem visto, a ideia não é só o termo descritivo de um processo e sim um artefato mensurador e normalizador do meio físico, tais discussões não são apenas mais fundadas em critérios antropológicos, mas também são incluídos fatores caracterização, avaliação, investigação de anomalias, mais centrado nos aspectos litológicos.

Neste sentido, este volume dedicado a Geologia, apresenta artigos alinhados com estudos da natureza. A importância dos estudos geológicos dessas vertentes, é notada no cerne da ciência, tendo em vista o volume de artigos publicados. Nota-se também uma preocupação dos Geólogos e profissionais de áreas afins, em desvendar a realidade dos meios natural e antrópico.

Os organizadores da Atena Editora, agradecem especialmente os autores dos diversos capítulos apresentados, parabenizam a dedicação e esforço de cada um, os quais viabilizaram a construção dessa obra no viés da temática apresentada.

Por fim, desejamos que esta obra, fruto do esforço de muitos, seja seminal para todos que vierem a utilizá-la.

Ingrid Aparecida Gomes

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	8
CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS DOS ARENITOS DA FORMAÇÃO FURNAS, REGIÃO DE CAMPO NOVO-PR	
Ricardo Maahs Norberto Dani Ericks Henrique Testa Elisa Oliveira da Costa	
DOI 10.22533/at.ed.2091821121	
CAPÍTULO 2	13
CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO IÇÁ	
Luciana F. Pereira Guilherme T. Bueno Thierry Allard	
DOI 10.22533/at.ed.2091821122	
CAPÍTULO 3	20
CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO POTENCIAL GERADOR DE HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO), NO ESTADO DO TOCANTINS, BACIA DO PARNAÍBA, BRASIL	
Iasmine Maciel Silva Souza Olívia Maria Cordeiro de Oliveira Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro Eliane Soares de Souza Jose Roberto Cerqueira Ilene Matanó Abreu Rafael Regueira Santos	
DOI 10.22533/at.ed.2091821123	
CAPÍTULO 4	30
AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM EXTRATOS DE ROCHAS GERADORAS DA BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA	
Artur Leal de Carvalho Barros Sidney Gonçalo de Lima Andrenilton Ferreira Silva Edymilaís da Silva Sousa Moisés Pereira de Araújo Sebastian Molina Calderón Afonso Cesar Rodrigues Nogueira	
DOI 10.22533/at.ed.2091821124	
CAPÍTULO 5	43
FATORES QUE AFETAM A BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES METÁLICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO, BRASIL	
Christiane do Nascimento Monte Ana Paula de Castro Rodrigues Alexandre Rafael de Freitas Renato Campello Cordeiro Ricardo Erthal Santelli Wilson Machado	
DOI 10.22533/at.ed.2091821125	

CAPÍTULO 6	58
ANOMALIAS GEOQUÍMICAS DE ESTRÔNCIO NO ESTADO DE ALAGOAS E PERSPECTIVAS DE MINERALIZAÇÕES	
Enjorras de Albuquerque Medeiros Lima	
Melissa Franzen	
Fernanda Soares de Miranda Torres	
DOI 10.22533/at.ed.2091821126	
CAPÍTULO 7	63
TEORES ANÔMALOS DE CROMO EM ASSOCIAÇÃO COM COBRE, FERRO E NÍQUEL NA REGIÃO DE JOAQUIM GOMES, NORDESTE DO ESTADO DE ALAGOAS	
Melissa Franzen	
Enjorras de Albuquerque Medeiros Lima	
Fernanda Soares de Miranda Torres	
DOI 10.22533/at.ed.2091821127	
CAPÍTULO 8	69
CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE CAÇAPAVA DO SUL, RS, BRASIL	
Cristiane Heredia Gomes	
Karine Persea Junges	
Diogo Gabriel Sperandio	
Rafael Lima Dessart	
Pedro Daniel da Cunha Kemerich	
DOI 10.22533/at.ed.2091821128	
CAPÍTULO 9	85
GEOQUÍMICA MOLECULAR DE ROCHAS GERADORAS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA, MUNICÍPIO RURÓPOLIS – PARÁ, BACIA DO AMAZONAS	
Andrenilton Ferreira Silva	
Sidney Gonçalo de Lima	
Artur Leal Carvalho Barros	
Sebastian Molina Calderón	
Afonso Cesar Rodrigues Nogueira	
DOI 10.22533/at.ed.2091821129	
CAPÍTULO 10	98
SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS POR CROMATOGRAFIA EM PLACA PREPARATIVA E ANÁLISE POR CG-EM DE BIOMARCADORES OCLUÍDOS	
Sidney Gonçalo de Lima	
Iara Samara de Alcantara Silva	
José Arimateia Dantas Lopes	
Igor Viegas Alves Fernandes de Souza	
Ramsés Capilla	
Georgiana Feitosa da Cruz	
DOI 10.22533/at.ed.20918211210	
CAPÍTULO 11	106
STUDY OF LITHOLOGIC INFLUENCE ON KARSTIC GEOMORPHOLOGY DEVELOPED ON PEDRO LEOPOLDO AND LAGOA SANTA MEMBER'S – SETE LAGOAS FORMATION/ MG, BRAZIL	
Amanda Rodrigues Lima da Silva	
Gizelle Guedes Cunha de Moura	
Letícia Amaral Cardoso	
Maria Luiza Menezes Cordeiro	

Rafael Queiroga Viana Machado
Ana Katuscia Pastana de Souza Weber
Marcia Rodrigues Marques
Ulisses Cyrino Penha

DOI 10.22533/at.ed.20918211211

SOBRE A ORGANIZADORA..... 117

CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS DOS ARENITOS DA FORMAÇÃO FURNAS, REGIÃO DE CAMPO NOVO-PR

Ricardo Maahs

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Geociências
Porto Alegre - RS

Norberto Dani

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Geociências
Porto Alegre - RS

Ericks Henrique Testa

Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
de Filosofia e Ciências Humanas
Florianópolis - SC

Elisa Oliveira da Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Geociências
Porto Alegre - RS

RESUMO: A proposta desse estudo é a caracterização mineralógica da porção argilosa dos arenitos da Formação Furnas, na região de Campo Novo-PR, através da difratometria de raios-X (DRX), e da espectrometria do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Foram utilizados duas amostras. Na DRX, a análise “natural” mostrou principalmente a linha de difração em 7,156 Å, na análise glicolada, o posicionamento das linhas não mudaram, porém na análise calcinada, desaparece a linha de difração a 7,156 Å. Na

análise de FTIR, constatou-se que nas regiões das altas frequências, ocorrem duas grandes bandas de absorbância a 3700 e 3622 cm⁻¹, e duas bandas menores em 3672 e 3655 cm⁻¹. Interpretou-se que o material é composto predominantemente de caulinita e que não há polimorfos deste mineral. As análises de DRX e FTIR mostraram que a caulinita possui um grau de cristalinidade elevado, atribuindo uma origem diagenética para a caulinita associada aos arenitos da Formação Furnas.

Palavras-chave: Formação Furnas, Campo Novo-Paraná, difratometria de raios-X, Infravermelho por transformada de Fourier

ABSTRACT: This study aims to characterize the mineralogy of the clay fraction of the formation near Campo Novo-PR through analytical techniques, such as X-ray diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Two samples were used. XRD results in the natural sample showed 001 peaks (kaolinite) mainly in 7,156 Å. XRD results for the glicolated samples displayed the same arrangement as the natural ones, but in the calcinated analysis the 7,156 Å peak disappeared. In the FTIR analysis, the high frequency regions displayed two stronger bands of absorbance at 3700 e 3622 cm⁻¹, which were separated by two smaller bands at 3672 e 3655 cm⁻¹. With this disposition of absorbance bands, it was interpreted that kaolinite is the only clay mineral present, and

that there were no polymorphs of kaolinite. The XRD and FTIR analysis showed that kaolinite crystals in the studied samples exhibit a high grade of crystallinity, it was confirmed a diagenetic origin for the kaolinite associated to the Furnas sandstone.

Keywords: Furnas Formation, kaolinite, Campo Novo- Paraná, X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy.

1 | INTRODUÇÃO

A Formação Furnas, definida por Oliveira (1912), constitui um sistema de plataforma marinha rasa, depositada no Eodevoniano, pertencente à Supersequência Paraná, Bacia do Paraná (Milani 1997). Essa formação é representada predominantemente por arenitos quartzosos brancos, com granulação média a grossa, e “matriz” caulínica, (MILANI et al. 2007). O propósito desse trabalho foi caracterizar a mineralogia da fração argilosa contida no Arenito Furnas na região de Campo Novo, Paraná (fig. 1). Duas técnicas analíticas foram utilizadas: (1) difratometria de raios-X (DRX), a fim de verificar as distâncias interplanares de fases sólidas cristalinas, e (2) espectrometria do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que registra as bandas de absorvância característica de grupos químicos de um material. Com estas técnicas foi possível verificar quais os grupos de argilominerais compõem a fração estudada, e se ocorrem polimorfos de espécies de argilominerais

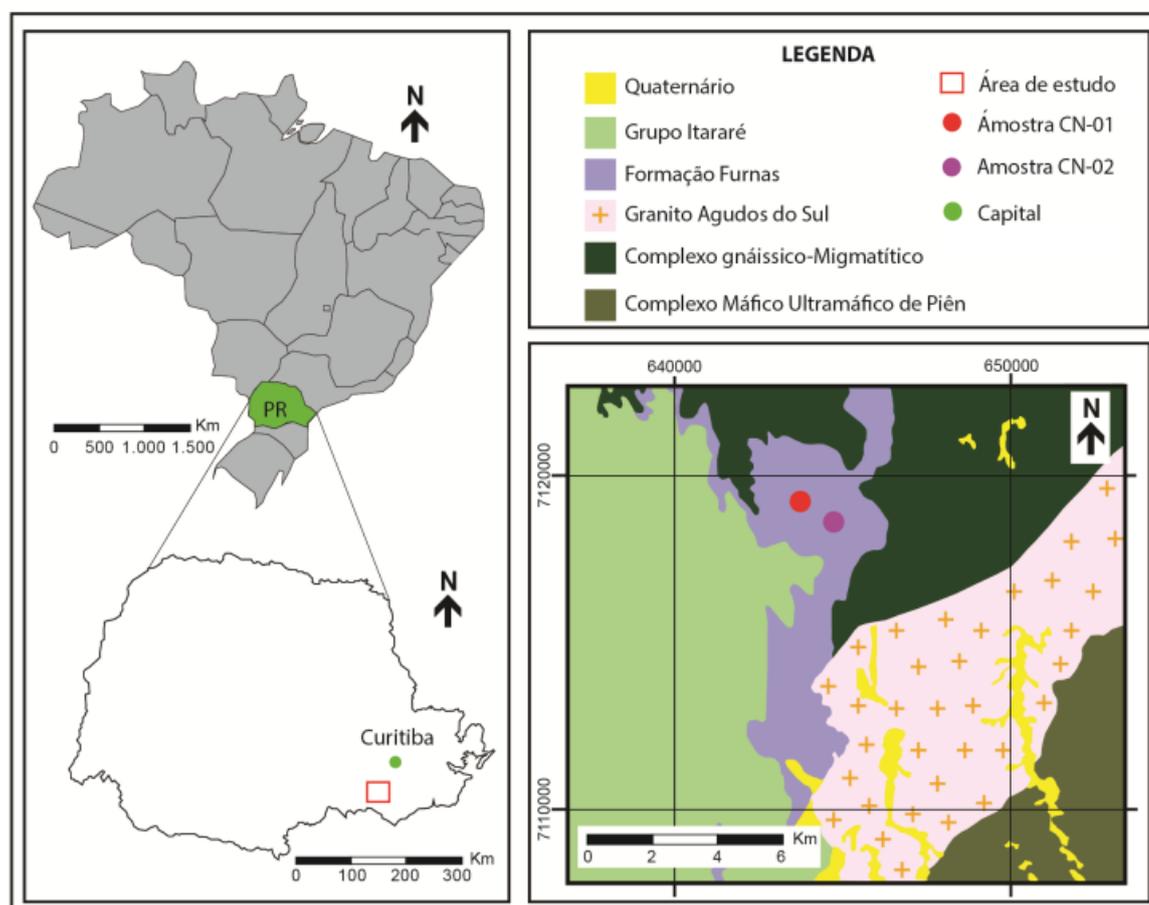


Figura 1: Mapa de localização e geológico simplificado da área de estudo (modificado de Erioli

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram coletadas em um afloramento (CN-01), e em um testemunho de sondagem (CN-02). A preparação do material para a aplicação dos métodos foi realizada pela desagregação, peneiramento e posterior separação da fração fina ($<4\mu\text{m}$), que representa cerca de 5,5% do volume total das amostras. Para a DRX, as amostras foram colocadas em solução com água deionizada, e desagregadas em um agitador orbital por 14 horas. Posteriormente, o material foi novamente desagregado com ultrassom de ponteira por 5 minutos e após 1 hora e 22 minutos, em temperatura controlada, foram coletadas amostras da solução, que foram decantadas em 3 lâminas de vidro. Após a secagem, as lâminas foram analisadas em “natural”, “glicolada” (saturação em etileno glicol) e “calcinação” (tratamento térmico), em um difratômetro SIEMENS – BRUKER, modelo AXS D5000, com goniômetro θ - θ , no Instituto de Geociências da UFRGS. Para o FTIR, com o auxílio de uma balança de precisão e uma prensa hidráulica, foram preparadas duas pastilhas, uma do padrão KBr (brometo de potássio) e uma da amostra de fração fina ($<4\mu\text{m}$) com KBr, que foram analisadas em um espectrômetro SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, no Instituto de Química da UFRGS.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na DRX, as amostras CN-01 e CN-02 tiveram resultados parecidos (fig. 2A e 2B). Nas análises em “natural”, ocorre uma forte linha de difração em $7,156 \text{ \AA}$, e uma de menor intensidade em $9,984 \text{ \AA}$. Nas análises “glicoladas”, o posicionamento das linhas de difração não mudaram em relação às em “natural”, porém nas análises “calcinação”, desaparece a linha de difração a $7,156 \text{ \AA}$.

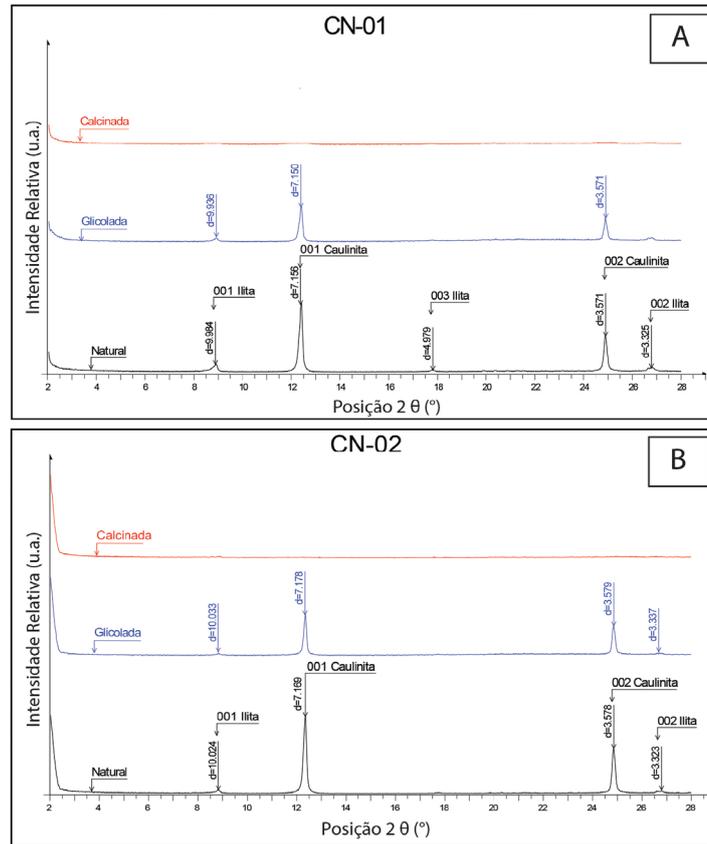


Figura 2A e 2B: Difratoformas de raio-x das amostras CN-01 e CN-02. Para ambas as amostras, nas análises em “natural”, a linha de difração 001 – caulinita (aproximadamente 7,1Å) se mostrou bem definida, além da 001 – illita (aproximadamente 10Å) como uma linha secundária. Nas análises “glicolada” não houve mudança significativa em relação às em “natural”, e nas análises “calcinada” não se observou linhas de difração. A linha 001 – caulinita possui uma reduzida largura a meia altura, indicando uma ordem de cristalização superior.

Interpretou-se que o material é composto predominantemente de caulinita e um pouco de illita, sendo esses minerais identificados através das linhas de difração característica (fig. 2A e 2B). Como não ocorre significativa diferença nas análises “natural” e “glicolada”, concluiu-se que o material não possui argilas expansivas. A ausência de linhas de difração na análise “calcinada” indica que após o tratamento térmico, as estruturas de alguns minerais não foram preservados, indicando a presença de um mineral sensível ao aumento de temperatura, típico da caulinita. Adicionalmente, a análise de DRX da caulinita mostrou a linha 001 bem definida, com uma reduzida largura a meia altura, típico de uma caulinita com uma ordem de cristalização superior.

A análise de FTIR foi realizada nas mesmas amostras estudadas por DRX, com o objetivo de verificar a presença de polimorfos do grupo da caulinita. Constatou-se que nas regiões das altas frequências, ocorrem bandas de absorvância bem definidas e com poucos ruídos, com destaque para duas grandes bandas de absorvância a 3700 e 3622 cm^{-1} , separadas por duas bandas menores em 3672 e 3655 cm^{-1} (fig. 3). Com essa disposição das bandas de absorvância, e com a comparação com padrões de absorvância característicos, interpretou-se que o argilomineral presente é a caulinita, e que não há polimorfos como dickita, nacrita ou haloisita.

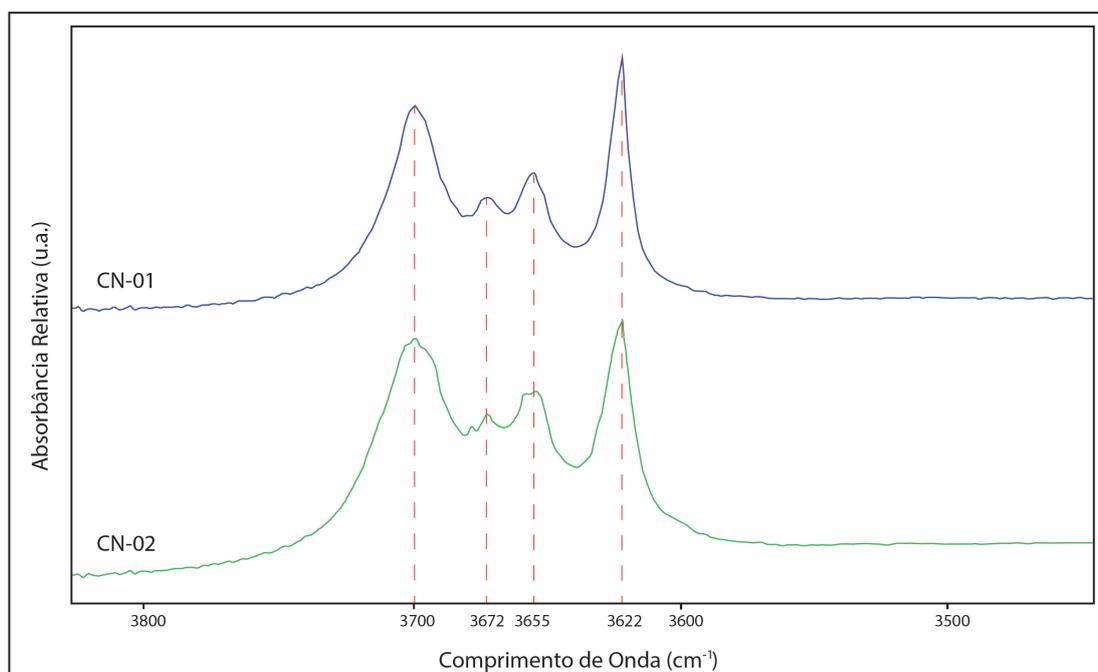


Figura 3: Espectros das amostras CN-01 e CN-02 com resultados bastante similares. Foram observadas duas grandes bandas de absorvância a 3700 e 3622 cm^{-1} , separadas por duas bandas menores em 3672 e 3655 cm^{-1} .

4 | CONCLUSÕES

As análises de DRX e FTIR mostram que a caulinita possui um grau de cristalinidade elevado, especialmente na amostra CN-01, uma vez que as bandas são bem definidas e com poucos ruídos, confirmando uma origem diagenética para a caulinita associada aos arenitos da Formação Furnas. A continuidade desta investigação consistirá na descrição do argilomineral em microscópio eletrônico de varredura, para observações relacionadas principalmente com o hábito e a cristalinidade da caulinita.

REFERÊNCIAS

MILANI, E. J. **Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental**. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 225p. 1997.

MILANI, E. J., MELO, J. H. G., SOUZA, P. A., FERNANDES, L. A., FRANÇA, A. B. **Bacia do Paraná**. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v.15, n. 2, p. 265-287, 2007.

ERIOLO, E. E & SALAZAR JÚNIOR, O. **Mapa Geológico do Estado do Paraná: escala 1: 650.000**. Curitiba. Mineropar, 2014.

OLIVEIRA, E. P. **Terreno Devoniano do Sul do Brasil**. Anais da Escola de Minas de Ouro Preto, Ouro Preto, n. 14, p. 31-4, 1912.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO IÇÁ

Luciana F. Pereira

Serviço Geológico do Brasil – CPRM

Brasília - DF

Guilherme T. Bueno

Universidade Federal de Goiás – UFG (IESA)

Goiânia – GO

Thierry Allard

Université Pierre-et-Marie-Curie – UPMC (IMPIC)

Paris, France.

RESUMO: As características geoquímicas da Formação Içá são analisadas visando contribuir com o entendimento do processo de evolução ambiental do Cenozoico na porção norte da bacia sedimentar Amazônica. Vários perfis foram estudados ao longo dos rios Demini e Aracá, na Bacia do Rio Negro, norte do AM, onde as terras altas indicam exposições da Formação Içá. Foram descritos em detalhe e amostrados cinco perfis e analisadas 23 amostras. Diagramas discriminantes de área fonte construídos com elementos maiores e elementos traços sugerem sedimentos originados de margem continental passiva passando à ativa. Os elementos terras raras mostram anomalia negativa de Eu/Eu^* , concentrações maiores de terras raras leves (ETRL) do que de terras raras pesados (ETRP), valores de Ce/Ce^* maiores que 1 e razões elevadas de Th/Co , Th/Sc e Th/Cr ,

indicando uma fonte continental próxima para os sedimentos.

Palavras-chave: Formação Içá, geoquímica, Cenozóico.

ABSTRACT: The geochemical characterization of the Içá Formation was obtained from several profiles analysed and sampled over the Demini and Aracá rivers, in the Rio Negro Basin, AM. Major and trace elements discriminant diagrams of the source area suggest sediment originated from passive to active continental margin. The rare earth elements indicate a near continental source for the sediments.

KEYWORDS: Içá Formation, geochemistry, Cenozoic.

1 | INTRODUÇÃO

A Formação Içá definida por Maia *et al.* (1977) é uma unidade geológica de idade Cenozóica ainda pouco conhecida e compreendida no cenário da evolução da Bacia Sedimentar Amazônica. O objetivo desse trabalho é desvendar um pouco mais essa unidade e tentar inseri-la no contexto da evolução geológica e paleoambiental da região amazônica. Vários perfis foram estudados ao longo dos rios Demini, Cuieiras e Aracá, na Bacia do Rio Negro, norte do Estado do Amazonas,

onde as terras altas (áreas não inundáveis) indicam exposições da Formação Içá, segundo o mapa geológico do Amazonas (Reis et al., 2006).

2 | MÉTODOS E TÉCNICAS

Dentre os diversos perfis descritos quatro foram escolhidos como mais representativos para amostragem sistemática e análises. Foram coletadas 23 amostras dos sedimentos pouco consolidados da Formação Içá, que foram preparadas nos laboratórios do Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés (IMPMC/UPMC), e as análises de química multielementar (química total) foram realizadas nos laboratórios CRPG em Nancy, França, utilizando os métodos ICPAES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) e ICPMS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Os resultados foram tratados de acordo com metodologias consagradas (Rollinson, 1993; Singh e Rajamani, 2001; Culleres, 1994; Culleres, 2002)

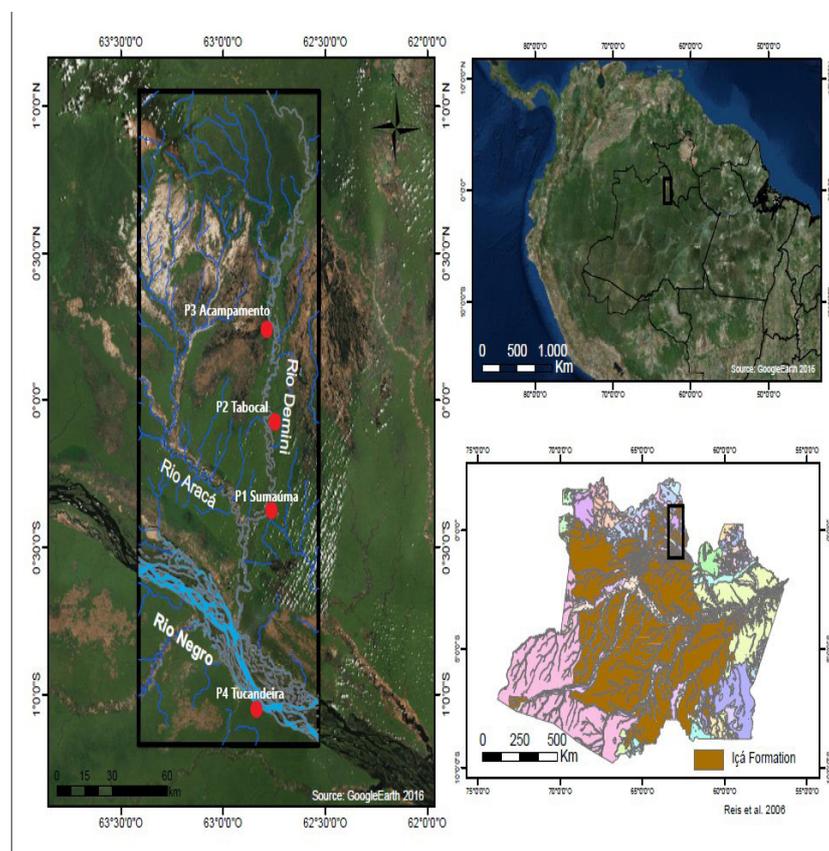


Figura 1– Localização dos perfis selecionados para detalhamento Fonte: Google, 2015

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos maiores foram utilizados na elaboração de diagramas indicativos do ambiente tectônico de formação das rochas, do tipo de rocha fonte e para avaliar a intensidade da alteração e a maturidade textural dos sedimentos.

Com base nos dados dos óxidos principais, um diagrama discriminante de

ambiente tectônico para os sedimentos (Fig. 2), indica que a fonte dos sedimentos da Formação Içá está associada a um ambiente tectônico de margem ativa e, secundariamente, de margem passiva. Outro diagrama, discriminante da composição química da fonte (Fig. 3), indica assinatura de rocha-fonte prioritariamente no campo das rochas sedimentares quartzosas e, secundariamente no campo das rochas ígneas máficas.

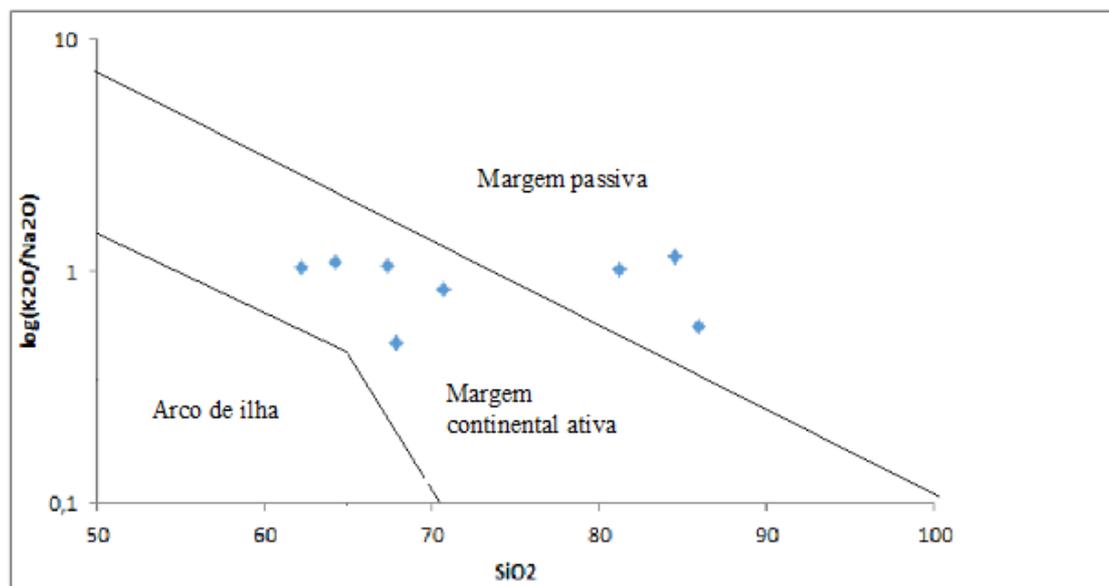


Figura 2– Diagrama discriminante de ambiente tectônico (Fonte: Rollinson, 1993)

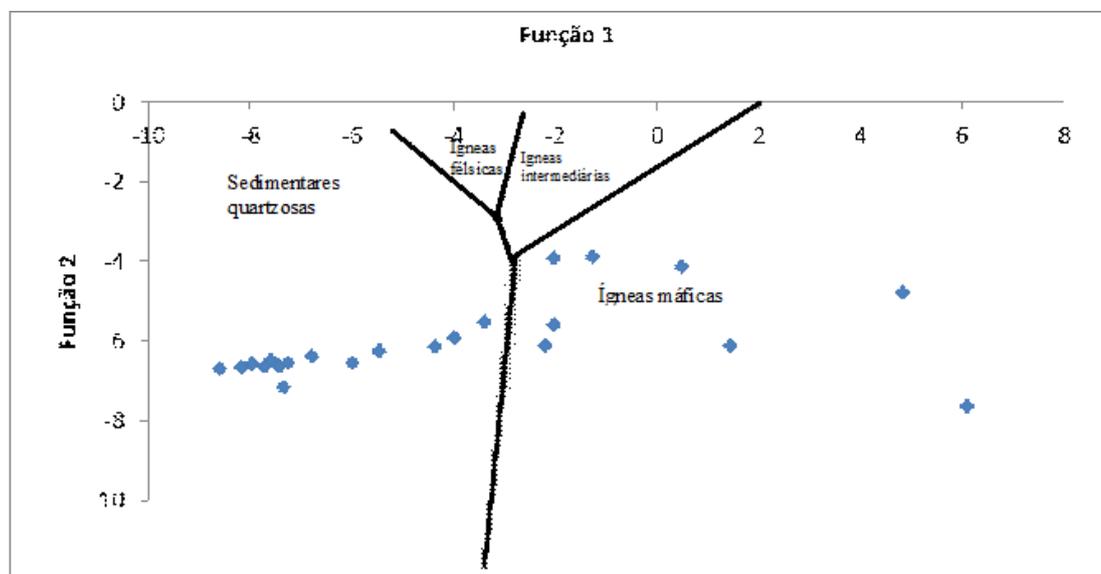


Figura 3– Diagrama discriminante da assinatura química (Fonte: Rollinson, 1993)

$$\text{Função 1: } -1,773\text{TiO}_2 + 0,607\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,76\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,5\text{MgO} + 0,616\text{CaO} + 0,509\text{Na}_2\text{O} - 1,224\text{K}_2\text{O} - 9,09$$

$$\text{Função 2: } 0,445\text{TiO}_2 + 0,07\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,25\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,142\text{MgO} + 0,438\text{CaO} + 1,475\text{Na}_2\text{O} + 1,426\text{K}_2\text{O} - 6,861$$

Uma interpretação das condições paleoclimáticas na área fonte de sedimentos é oferecida por Nesbitt e Young (1982) por meio de uma abordagem geoquímica, que

considera a crosta superior sendo formada aproximadamente por 21% de quartzo, 41% de plagioclásio e 21% de feldspato potássico. Uma boa medida do grau de intemperismo, portanto pode ser calculada por meio do Índice Químico de Alteração que utiliza a proporção dos óxidos maiores em relação ao óxido de alumínio. $IQA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$ (Nesbitt; Young, 1982). Os parâmetros balizadores do IQA (Jost *et al.*, 1996) são o IQA dos feldspatos= 40, como indicativo de intemperismo químico ausente e o IQA da caulinita = 100 sugerindo intemperismo químico intenso. Os valores apurados variam de 87 a 100 (85% acima de 95) indicam que a fonte dos sedimentos constituintes da Formação Içá foi submetida a condições de intemperismo químico intenso, sugerindo clima úmido e quente (Nesbitt e Young, 1982).

O Índice de Maturidade Textural (Pettijohn, 1975), que se baseia na proporção relativa entre os óxidos de sílica e alumínio, expressa na equação $IMAT = [SiO_2 / (SiO_2 + Al_2O_3) \times 100]$, contribui com a classificação de metassedimentos. Essa proporção relativa de óxidos de sílica e alumínio reflete a relação entre a fração areia e a fração argila presente nas rochas e sedimentos. O IMAT calculado para as amostras indicam dois grupos diferentes em termos de maturidade: um grupo de 13 amostras (em 23) com maturidade mais elevada (IMAT >90) e 10 amostras com maturidade mais baixa (IMAT entre 70 e 89). Os sedimentos com maior maturidade encontram-se nos perfis mais ao norte da área e as mais imaturas são registradas no perfil, mais ao sul, próximo à cidade de Barcelos. Os resultados obtidos são coerentes com as descrições petrográficas e com a classificação granulométrica realizada em Granulômetro a Laser (IESA/UFG).

A concentração de elementos traços foi usada para identificar determinados processos e a origem dos sedimentos (Rollinson, 1993). Na Tabela 1, os valores obtidos para razões entre um elemento de afinidade com rochas silicáticas e outro de afinidade com rochas básicas foram comparados com os valores calculados para rochas sedimentares padronizadas, como o *Pós-Arquean Average Australian Shale* - PAAS (Taylor e McLennan, 1981) e o *Mid-continent Shales* - MCS (Cullers, 1994), cuja origem de seus sedimentos, segundo os autores, está associada a uma fonte granitoide.

As razões calculadas apresentam valores semelhantes aos valores dessas mesmas razões para os padrões PAAS e MCS, sugerindo que o material terrígeno que deu origem à Formação Içá na região estudada seja derivado mais de rochas ricas em sílica (granitoides) do que de rochas básicas. Valores muito elevados para as razões Th/Co e La/Co (Cullers, 2002) com relação aos padrões indicam que as rochas receberam contribuições a partir de granitoides mais diferenciados ou retrabalhados do que aqueles que originaram os sedimentos do PAAS e MCS.

Perfil	Th/Co	La/Co	Th/Cr	La/Cr	La/Sc	Eu/Eu* (n)	ΣETR	Perfil	Th/Co	La/Co	Th/Cr	La/Cr	La/Sc	Eu/Eu* (n)	ΣETR
PAAS	0,63	1,65	0,13	0,35	2,4	0,66	211,77	NASC						0,15	167,21
MCS	1,15 ±0,51	7,6 ±12,1	0,13 ±0,29	0,49 ±0,36	3,6 ±1,2	0,6 ±0,06					0,24	0,4		0,5	14,486
	5,76	15,59			3,97	0,54	90,92	P3			0,28	0,44		0,48	44,298
P1	14,34	42,42			1,32	0,5	16,206				0,19	0,42		0,46	21,039
	5,7	11,26			2,56	0,49	98,56				0,19	0,39		0,47	14,992
	7,94	14,57			4,78	0,36	53,208				0,24	0,43		0,35	21,802
	7,71	29,93			5,39	0,5	141,38				0,33	0,49		0,3	26,303
	6,97	83,56			18,22	0,56	337,573				0,22	0,37		0,4	18,32
	7,76	16,94			3,11	0,6	108,533				0,42	0,63		0,29	100,691
	4,94	18,04				0,52	80,754		5,21	13,8				0,64	122,855
P2	4,29	21,45				0,43	49,025	P4	3,94	15,65				0,69	250,014
	4,91	15,53				0,41	44,217		1,75	12,39				0,73	453,18
	5,05	13,6				0,65	119,835		0,53	1,55				0,69	155,134

Tabela 1– Razões elementares indicativos de assinatura de rocha fonte

O ΣETR para cada amostra, quando comparado com os padrões NASC - *North American Shale Composite* e PAAS, mostra uma redução dos Elementos Terras Raras em quase todos os perfis, o que decorre, provavelmente, do alto teor de sílica dos estratos sedimentares da Formação Içá. O maior conteúdo em Terras Raras (ΣETR) nas amostras dos estratos inferiores dos perfis e nos estratos mais argilosos indicam que os ETR são mobilizados dentro do perfil de alteração em função do pH, mas eles não deixam o sistema, se depositando quase imediatamente nos estratos inferiores do perfil (Sing e Rajamani, 2001).

A razão (Eu/Eu*)(N) tem valores menores do que 1,0, semelhantes aos valores de PAAS e MCS, representando uma anomalia negativa de Európio, frequente em rochas silicáticas. Segundo Cullers (2002) sedimentos derivados de áreas fontes intensamente intemperizadas têm sempre anomalia negativa de Eu, ao contrário das fontes moderadamente intemperizadas, que dão origem a uma fração areia com anomalia positiva de Eu. Assim, a anomalia de Eu é mais um argumento que corrobora a proposta de uma rocha fonte rica em sílica fortemente intemperizada.

O diagrama triangular utilizando os elementos La, Th e Sc (Rollison, 1993) onde foram plotadas as amostras da Formação Içá (Fig. 4), mostra concentração no campo das rochas silicáticas e nos campos do ambiente de margem continental (passiva e ativa) e de arco de ilha continental, corroborando com o diagrama da Fig. 2.

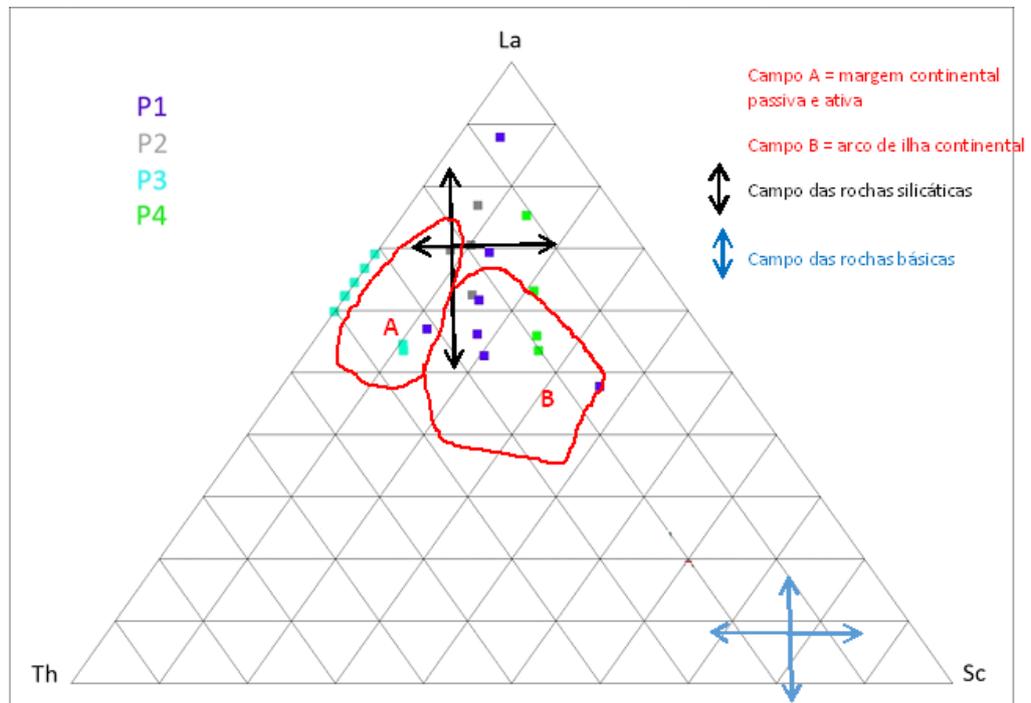


Figura 4 – Diagrama discriminante de ambiente tectônico (Fonte: Rollinson, 1993)

4 | CONCLUSÕES

A análise dos elementos maiores e traços indica que o ambiente tectônico provável para as rochas que deram origem aos sedimentos é um ambiente de margem continental ativa passando à margem passiva, com forte presença de rochas magmáticas plutônicas. O IMAT indica maior maturidade das rochas na porção Norte da área. O Índice Químico de Alteração indicam que os sedimentos constituintes da Formação Içá foram submetidos, na fonte e na sedimentação, a condições de intemperismo químico intenso. A partir desses dados depreende-se que a área mais provável para a fonte dos sedimentos é o Escudo das Guianas, situado onde atualmente encontram-se as cabeceiras dos rios Demini, Cuieiras e Aracá e que o clima predominante, nessa porção da Bacia Amazônica, durante o processo de intemperismo, transporte e deposição dos sedimentos, era quente e úmido.

5 | REFERÊNCIAS

CULLERS R. L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 2002, v.191, p.305– 327.

CULLERS R. L. The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, Colorado, USA. *Chemical Geology*, n.113, 1994, p.327– 343.

JOST, H. Propriedades geoquímicas e proveniências de rochas metassedimentares detriticas arqueanas dos greenstonebelts de Crixás e Guarinos, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, São

Paulo, v.26, n.3, 1996, p.151-166.

MAIA, R. G. (ORG) et al. Projeto carvão no Alto Amazonas. Final report. Rio de Janeiro CPRM, 1977.

NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plates motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, n.299, 1982, p.715-717.

PETTIJOHN, F. J. *Sedimentary rocks*. 2. ed., New York: Harper, 1957. 718p.

REIS, N. J. (Org.) et al. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas: sistema de informações geográficas – SIG: texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais do Estado do Amazonas*. Manaus: CPRM, 2006. Escala 1:1.000.000. 1 CD-ROM. Mapas Geológicos Estaduais; Programa Geologia do Brasil - PGB.

ROLLINSON, H. R. *Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman:Edinburgh Gate, 1993. 352 p.

SINGH, P.; RAJAMANI, V. REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India: Implication to source area weathering and sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.65, n.18, p. 3093–3108, 2001.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Phil. Trans. R. Soc.*, A301, 1981, 381-399.

CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO POTENCIAL GERADOR DE HIDROCARBONETOS DA FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (DEVONIANO), NO ESTADO DO TOCANTINS, BACIA DO PARNAÍBA, BRASIL

Iasmine Maciel Silva Souza

Universidade Federal da Bahia

Salvador – Bahia

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira

Universidade Federal da Bahia

Salvador – Bahia

Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy

Ribeiro

Macaé – Rio de Janeiro

Eliane Soares de Souza

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy

Ribeiro

Macaé – Rio de Janeiro

Jose Roberto Cerqueira

Universidade Federal da Bahia

Salvador – Bahia

Ilene Matanó Abreu

Universidade Federal da Bahia

Salvador – Bahia

Rafael Regueira Santos

Universidade Federal da Bahia

Salvador – Bahia

RESUMO: A bacia do Parnaíba faz parte do grupo das bacias intracratônicas paleozoicas brasileiras. A Formação Pimenteiras é a unidade litoestratigráfica potencialmente geradora de petróleo desta bacia. Neste trabalho, foram

estudadas as características geoquímicas de seis amostras de folhelhos da Formação Pimenteiras. Para isto foram utilizadas técnicas como COT, pirólise *Rock Eval* e cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chamas (GC-FID) e isótopos estáveis de carbono. Estas amostras apresentaram COT variando de 0,99% a 1,98 %, que são considerados como um bom potencial de rochas geradoras de petróleo. Porém, os resultados do S_2 variaram entre 0,86 e 2,28 mg HC/ g rocha, revelando amostras com um pobre potencial de gerar hidrocarbonetos. Através dos valores do índice de hidrogênio foi possível qualificar a matéria orgânica para todas as amostras de folhelho, como querogênio do tipo III, e este apresenta potencial para gerar gás. Os valores do $T_{máx}$ menores 430 °C demonstraram que todas elas encontram-se imaturas, e analisando os n-alcanos é verificado o predomínio dos n-alcanos, n-C₂₇ a n-C₃₀, sugerindo uma fonte de matéria orgânica de origem terrestre.

PALAVRAS-CHAVES: Geoquímica do Petróleo. Bacia do Parnaíba. Formação Pimenteiras. Devoniano.

ABSTRACT: The Parnaíba basin is part of the group of the Brazilian paleozoic intracratonic basins. The Pimenteiras Formation is the lithostratigraphic unit potentially generating oil

of this basin. In this work, the geochemical characteristics of six shale samples from the Formation Pimenteiras were studied. For this, techniques such as TOC, pyrolysis *Rock Eval* and gas chromatography coupled to the flame ionization detector (GC-FID) and stable carbon isotopes were used. These samples presented TOC varying from 0.99% to 1.98%, considered as a good potential of source rocks petroleum. However, the S_2 scores ranged from 0.86 to 2.28 mg HC / g rock, revealing samples with poor hydrocarbon generation potential. Through the values of the hydrogen index it was possible to qualify the organic matter for all shale samples, as type III kerogen, which presents potential to generate gas. Tmax values lower than 430 °C showed that all of them are immature, and the n-alkanes are predominant, n-C₂₇ to n-C₃₀, suggesting a source of organic matter of terrestrial origin.

KEYWORDS: petroleum geochemistry. Parnaíba basin. Pimenteiras Formation, Devonian.

1 | INTRODUÇÃO

A bacia sedimentar do Parnaíba abrange uma área de aproximadamente 6.000.000 km², estendendo-se pelos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia. A estratigrafia de Vaz et al. (2007) divide a coluna sedimentar da bacia em cinco supersequências deposicionais, datadas do Siluriano ao Cretáceo. A unidade litoestratigráfica estudada no presente trabalho faz parte da sequência mesodevoniana.

A Formação. Pimenteiras é a principal rocha geradora de hidrocarbonetos desta bacia (RODRIGUES, 1995). Estudos anteriores têm correlacionado esta formação aos maiores teores de COT (até 4%). As razões de biomarcadores e a análise das palinofácies fornecem informações de deposição em um contexto de paleoambiente transicional entre continental e marinho (PARRA, 2012; ANDRADE, 2016; ZAMBRANO, 2016).

Buscando expandir os conhecimentos sobre a Formação Pimenteiras, a fim de se chegar a dados mais conclusivos sobre a bacia em questão, o presente trabalho enfatiza na caracterização do potencial gerador de hidrocarbonetos de seis amostras de folhelhos da Formação. Pimenteiras, coletadas na borda oeste da bacia do Parnaíba no estado do Tocantins.

A caracterização visa aumentar os dados geoquímicos da bacia, através das análises de carbono orgânico total, enxofre, pirólise *Rock Eval* e isótopos estáveis de carbono para qualificar, quantificar e obter a maturação térmica alcançada pela matéria orgânica.

2 | ÁREA DE ESTUDO

O afloramento analisado está situado ao longo da rodovia estadual TO- 020/

TO-010 no estado do Tocantins, e possui as coordenadas geográficas: 9° 56` 50,2” de latitude sul e 47° 59` 15,5” de longitude oeste (Figura 1). Neste afloramento foram coletadas 6 amostras de folhelhos pertencentes a Formação Pimenteiras. A amostragem foi realizada em intervalos sequenciais de um metro, essa busca estudar a variabilidade dos parâmetros geoquímicos da referida formação. O afloramento foi denominado de ponto 9, e as amostras foram distinguidas por números que variam de 9.1 a 9.6 e consiste, principalmente, de folhelhos cinza esverdeado, cinza médio a escuro, pretos que se apresentam com laminação plano paralela e físsil.

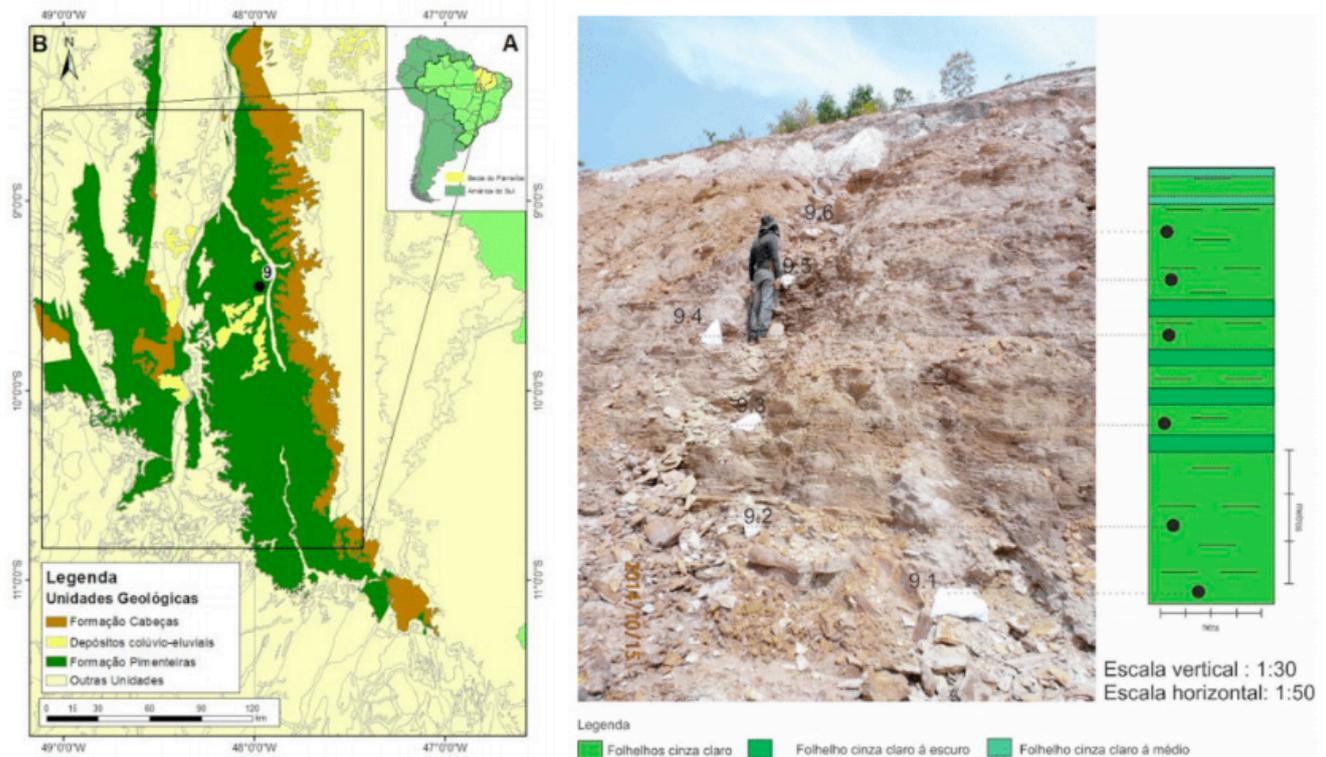


Figura 1 - Localização geográfica do afloramento denominado de ponto 9 ao localizado longo da TO-020/T0-010

3 | TERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rocha foram maceradas, e posteriormente peneiradas (80 mesh), logo após foram submetidas para a análise do carbono orgânico total e composição isotópica, para isso foi usado ácido clorídrico 6 mol/L para remover os carbonatos e por fim, as amostras foram lavadas com água deionizada por quatro horas.

Estas amostras previamente tratadas foram levadas à combustão (950 °C) num analisador elementar, da marca LECO 628CN, do Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). O equipamento possui um detector infravermelho, que determina a quantidade de carbono orgânico contido na amostra, em valores % em peso. Para avaliar a quantidade de enxofre total foi usado o LECO 628S, com detector FID.

O procedimento da pirólise *Rock Eval* foi realizado para as amostras com

conteúdo de COT > 1%. Aproximadamente 60-80 mg de amostra de rochas previamente pulverizadas foram aquecidas de 300 até 600 °C a um aumento de 25 °C/min durante 20 min, empregando-se um analisador *Rock Eval 6* pertencente ao Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os resultados evidenciaram os hidrocarbonetos livres contidos na rocha (S_1), o potencial gerador de hidrocarbonetos (S_2) e a temperatura máxima ($T_{máx}$).

A composição isotópica em parte por mil de carbono 12 e carbono 13 nas rochas foi analisada no espectrômetro de massas acoplado com cromatografia gasosa PDZ-Europa, modelo GLS 20-20, no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP). A expressão δ (“delta”) é usada para expressar as razões dos isótopos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Os dados são apresentados com o desvio do padrão internacional PDB por mil (‰) (Pee Dee Belemnite).

No Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), as amostras de rocha previamente tratadas e pulverizadas foram levadas em seguida para a extração *soxhlet*, o qual separa a matéria orgânica solúvel do querogênio.

Nos extratores *soxhlet* foi retirado o betume de todas as amostras, com diclorometano, agindo por 32 h. Após a extração da matéria orgânica solúvel foi realizada a remoção de enxofre elementar utilizando-se fios de cobre metálicos ativados.

Os extratos foram analisados utilizando o cromatógrafo a gás (CG), marca Agilent 7890B acoplado com o detector de ionização de chama (FID). Para o procedimento da análise foi usada a coluna capilar de sílica fundida DB-1 (15m x 0,25mm x 0,25 μm). As condições de análises foram: Temperatura do forno 2°C/min até 300 °C, permanecendo nesta temperatura durante 12 min; temperatura do injetor de 300 °C e, a do detector 300 °C, Gás de arraste: Hidrogênio, 1 mL/min, fluxo constante; concentração do soluto de 0,05 mg amostra /1 μL de diclorometano; volume da injeção: 1 μL .

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de carbono orgânico total, enxofre total, análises de isótopos de carbono e pirólise *Rock-Eval* são apresentados na Tabela 1.

4.1 Análises De Carbono Orgânico Total e Enxofre Total

Os valores de COT para as amostras do ponto denominado 9 variaram entre 0,99% -1,98%. Na sua totalidade as amostras do ponto 9 demonstram a quantidade mínima necessária (> 1% em peso) de COT, sendo essa utilizada para classificação de folhelhos como possível rocha geradora de hidrocarbonetos.

Os teores de enxofre, apresentados na Tabela 1, variaram entre 0,54 % a 1,48%.

O extrato 9.2 apresentou os valores maiores de enxofre e conseqüentemente de COT. Essa relação está de acordo com que foi verificado por Berner (1984), o qual atribuiu à ação das bactérias redutoras de sulfato como principal processo de incorporação do enxofre nos sedimentos. Para este autor os valores elevados de enxofre são indicativos de deposição em ambientes anóxicos, neste ambiente ocorre maior preservação da matéria orgânica que pode gerar hidrocarbonetos.

Entretanto, o teor de COT no valor 1,98%, é baixo para ser classificado como ambiente anóxico. O valor de COT baixo associado a altos valores de enxofre pode estar associado à alta taxa de sedimentação no paleoambiente sedimentar, a qual dilui a matéria orgânica e faz o teor de COT se apresentar mais baixo.

Amostra	COT(%)	S (%)	$\delta C^{13}(\text{‰})$	S ₁	S ₂	S ₃	Tmax(°C)	IH	IO	P/F	P/n-C17	F/n-C18	CPI
P9.1	1,26	0,7	27,78	0,03	0,86	0,8	429	78	73	1,6	0,54	0,45	1,38
P9.2	1,98	1,48	27,93	0,03	1,36	0,8	417	72	42	1,6	0,62	0,52	1,49
P9.3	1,82	0,78	27,89	0,03	2,28	1,04	430	130	59	2,2	0,55	0,33	1,58
P9.4	1,85	0,66	27,79	0,02	2,13	0,74	427	131	45	2,4	0,49	0,24	1,53
P9.5	1,65	0,83	27,68	0,03	2,01	0,7	426	118	41	2,7	0,45	0,24	1,27
P9.6	0,99	0,54	27,92	0,02	0,9	0,44	424	87	42	2,4	0,49	0,28	1,26

Tabela 1. Resultados de COT, enxofre total, Isótopos de carbono e pirólise *Rock Eval* nas amostras do ponto 9

S₁= mg HC/g rocha; S₂= mg HC/ g rocha; S₃= mg HC/g rocha; S₃= mg CO₂/ g rocha; IH= mg HC/g COT; IO= mgCO₂/g COT; $\delta^{13}C$: razão isotópica de C; P/F:pristano/fitano; P/n-C17: pristano/n-C17; F/n-C18: fitano/n-C18; CPI: $2 * (n-C23 + n-C25 + n-C27 + n-C29) / n-C22 + 2 * (n-C24 + n-C26 + n-C28) + n-C30$

4.2 Isótopos de Carbono

Os parâmetros isotópicos são diagnósticos de cada rocha potencialmente geradora e, reforçam as diferentes fontes de matéria orgânica e condições paleoambientais desenvolvida ao longo de cada período de tempo (OLIVEIRA et al., 2006).

A Tabela 1 mostra os valores das composições isotópicas de carbono variando entre -27,68‰ á -27,93‰. Na Figura 2 são demonstrado as variações do $\delta^{13}C(\text{‰})$ com relação ao COT para as amostras do ponto 9.

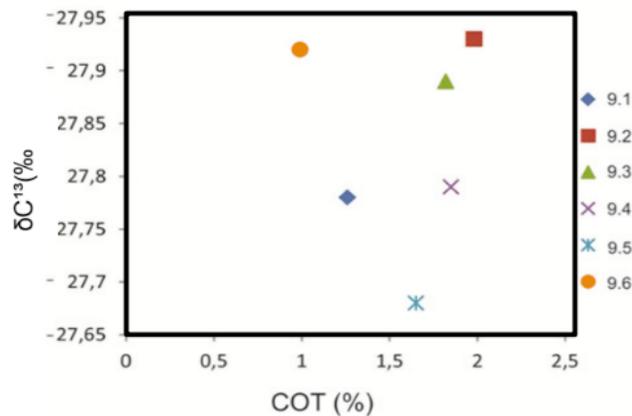


Figura 2 - Composição isotópica versus o teor de carbono orgânico total para as amostras da Formação Pimenteiras

As m9.2; 9.3 e 9.6 apresentam os valores mais elevados de COT e estão associados aos valores isotopicamente mais positivos de carbono sugerindo condições de deposição marinhas, enquanto que as amostras 9.1; 9.4 e 9.5 apresentam valores de isótopos mais negativos, e menores valores de COT sugerindo um ambiente deposicional continental.

De acordo com Machado (2013), as conchas sambaquis situadas em uma mesma zona, mas com idades diferentes, podem apresentar valores diferentes de $\delta^{13}\text{C}$, devido às flutuações do nível médio do mar.

Os valores $\delta^{13}\text{C}$ são mais altos nas águas marinhas do que em relação às continentais. Estes valores podem ser utilizados como indicadores do grau das influências marinhas e continentais sobre um determinado ambiente ou paleoambiente.

Os processos que controlam a distribuição do carbono nos oceanos são decorrentes da atividade biológica e do equilíbrio entre as espécies químicas do CO_2 gás, CO_2 dissolvido, ácido carbônico, íons bicarbonatos e o carbonato cristalino, geralmente na forma de carbonato de cálcio.

4.3 Pirólise *Rock Eval*

Os resultados da Pirólise *Rock Eval* definem potencial de geração, grau de maturação e tipo de querogênio para rochas geradoras de petróleo (ESPITALIÉ et al., 1977; TISSOT ;WELTE, 1984). Adotando-se os valores propostos por Peters; Cassa (1994) foi possível verificar variações dos parâmetros geoquímicos do COT, potencial gerador (S_2), índice de hidrogênio (IH) e temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$) para as amostras do ponto denominado 9 pertencente a Fm. Pimenteiras (Figura 3).

Analisando os teores de carbono orgânico total, todas as amostras foram classificadas como possível geradora de hidrocarbonetos, devido os valores de COT > 1%.

O potencial gerador dos hidrocarbonetos foi avaliado através do parâmetro S_2 , nas amostras do ponto 9, os valores deste parâmetro variaram entre 0,86- 2,28 mg HC/ g rocha, e utilizando como referências os valores propostos por Peters ;Cassa

(1994), essas amostras são pobres para a geração de hidrocarbonetos.

Na Figura 4 verifica-se a correlação entre teores de COT e os valores de S_2 , são observados que quanto maior teor de COT, maior é o potencial de geração de hidrocarbonetos (OLIVEIRA et al., 2006; SILVA, 2007).

Utilizando os valores propostos por Peters;Cassa (1994), todas as amostras do ponto 9 foram classificadas como querogênio do tipo III, já que o índice de Hidrogênio (IH) variou entre 87 e 131 mg HC/ g rocha. O principal potencial de geração para querogênio do tipo III é o gás.

A caracterização do tipo da matéria orgânica, também pode ser feita a partir do diagrama do tipo Van Krevelen, que utiliza os dados do IO e IH para distinguir os tipos de querogênio (Figura 4). As amostras na sua totalidade contêm o querogênio do tipo III.

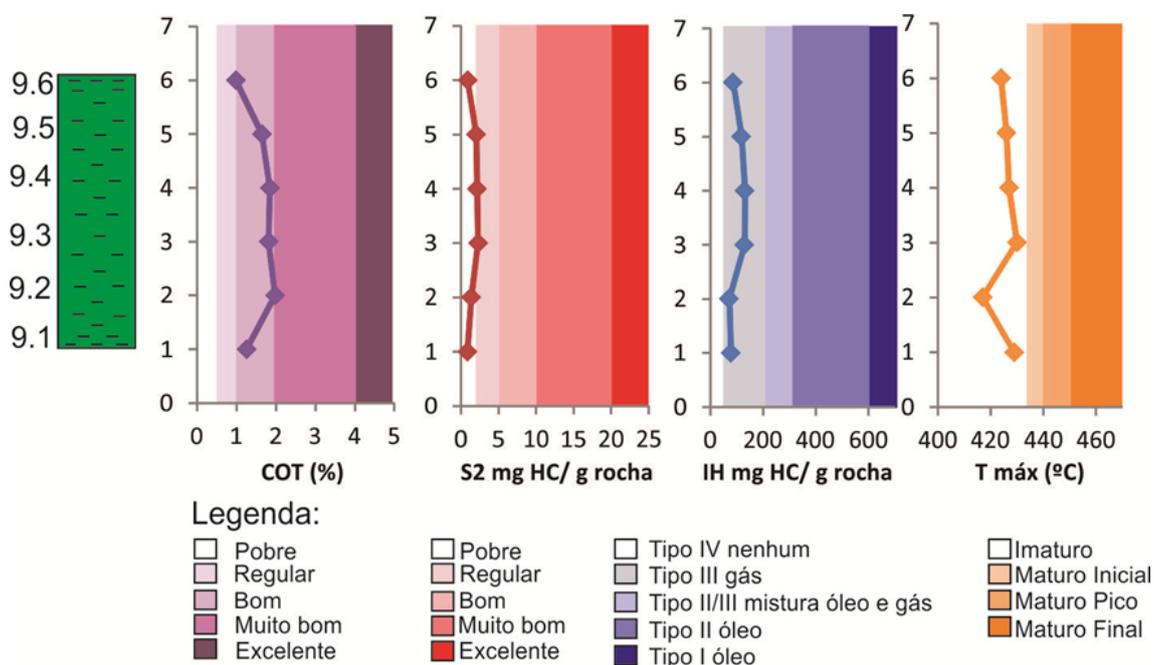


Figura 3 - Perfil dos parâmetros geoquímicos obtidos neste trabalho para o afloramento do ponto 9 na Formação Pimenteiras da Bacia de Parnaíba, destacando-se com cores os intervalos de classificação definidos por Peters ;Cassa (1994)

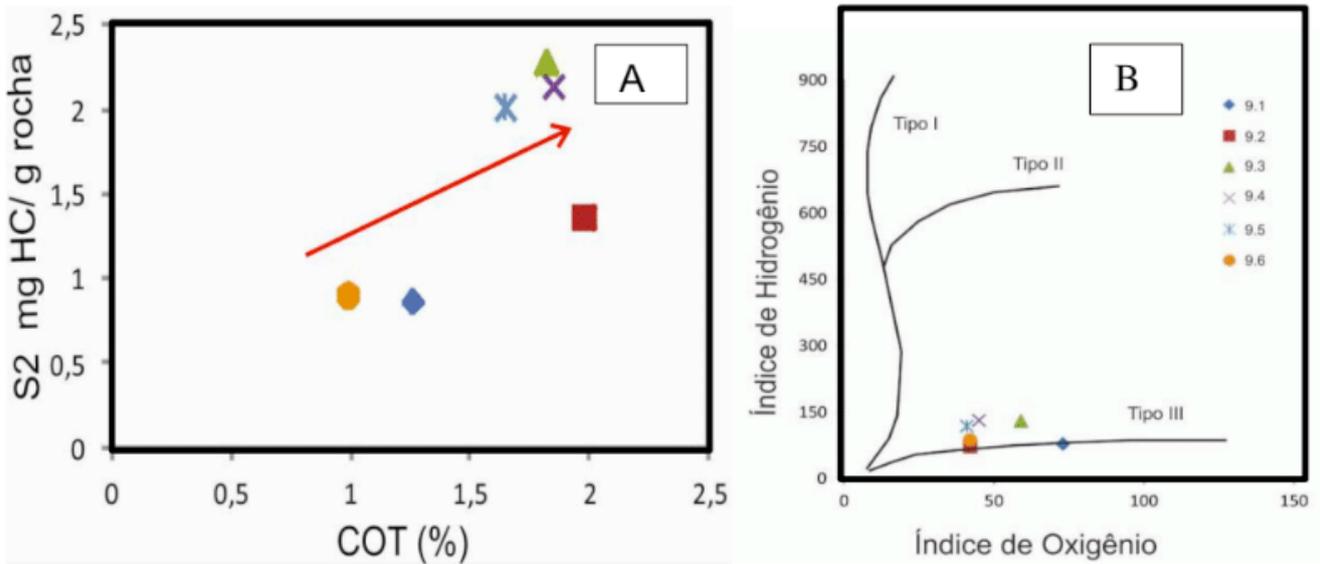


Figura 4 - Relação entre os teores de carbono orgânico total (COT) versus os valores do potencial gerador (S2) para as amostras da Formação Pimenteiras (A) e Diagrama do tipo Van Krevelen para as amostras da Formação Pimenteiras (B)

J. Routh et al. (1999) utilizaram o gráfico IH versus COT para demonstrar o *input* de matéria orgânica terrestre e as condições de oxigênio na coluna de água entre diferentes paleoambientes deposicionais. Segundo os autores, o aumento do COT está relacionando à riqueza de lipídeos, e estes estão associados a uma fonte marinha da matéria orgânica.

Neste trabalho, a Figura 5 demonstra uma correlação semelhante ao que foi proposto pelo autor citado acima. As amostras 9.2; 9.3; 9.4; 9.5 apresentaram maior COT e maior IH, para Parra (2012); Andrade (2015) e Zambrano (2015), essas diferenças nas condições paleoambientais podem estar associadas ao ciclo transgressivo/regressivo verificado nos folhelhos da Formação Pimenteiras.

Através dos valores de T_{máx} (temperatura em que ocorre a taxa máxima de geração de hidrocarbonetos na pirólise Rock Eval) e índice de hidrogênio (IH) é possível estimar o grau de evolução térmica da rocha geradora (Figura 6). O gráfico de T_{máx} para as amostras do ponto 9 apresentaram-se na sua totalidade imaturos (T_{máx} < 435 °C) (Tabela 1).

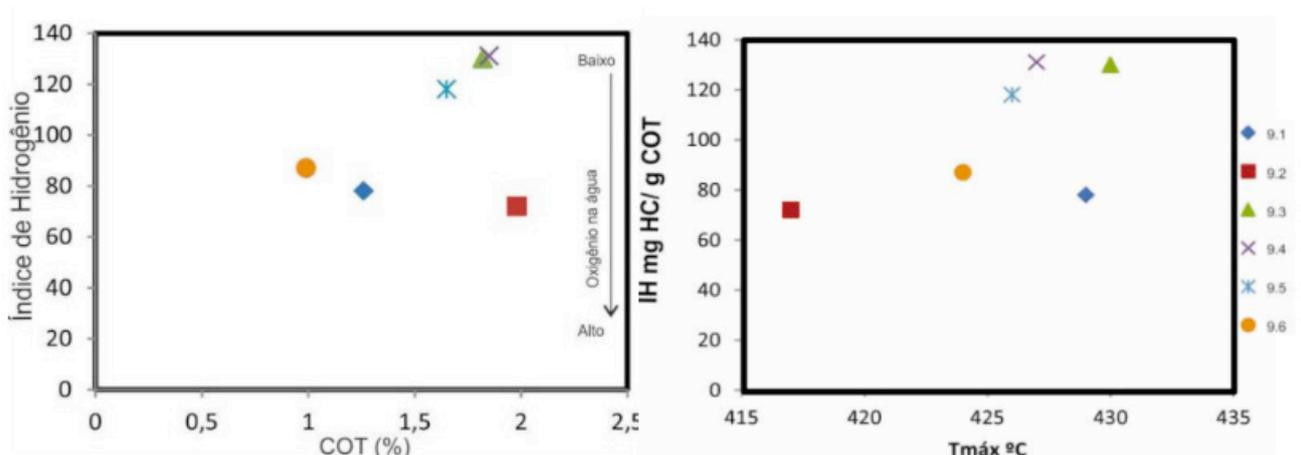


Figura 5 - Diagrama de teor do IH versus COT para as amostras de rocha dos pontos 9 da Formação Pimenteiras (A) e Diagrama de teor do IH versus T_{máx} para as amostras de rocha dos pontos 9 da Formação Pimenteiras

4.4 *n*-Alcanos

A presença dos *n*- alcanos no intervalo de $n-C_{12}$ até $n-C_{37}$ foi observada nos cromatogramas, porém os *n*- alcanos de baixo peso moléculas (< $n-C_{11}$) não foram detectados na maioria dos extratos devido à evaporação dos mesmos. As elevações na linha de base, que representa uma mistura complexa de compostos naftênicos e aromáticos não resolvidos (UCM), é devido, principalmente, a imaturidade das rochas pertencentes à Formação Pimenteiras. É possível observar as concentrações dos *n*- Alcanos de alto peso molecular no intervalo de $n-C_{21}$ a $n-C_{29}$, nas amostras 9.1; 9.2, e 9.6. De acordo com Peters et al., 2005 a predominância de *n*-alcanos ímpares $n-C_{27}$ a $n-C_{33}$ é característica de matéria orgânica de origem terrestre.

Os *n*-alcanos de baixo peso molecular mostraram-se em maior concentração nos extratos das amostras 9.3; 9.4 e 9.5, com picos em $n-C_{15}$, $n-C_{17}$ e $n-C_{19}$, esses valores são característica de matéria orgânica de fontes marinhas (PETERS et al., 2005).

Para determinar a predominância dos *n*-alcanos pares ou ímpares é calculado o índice preferencial de carbono (CPI) (PETERS et al., 2005). Todos os extratos orgânicos apresentaram valores superiores a um (Tabela 1). Na literatura este valor está relacionado à predominância dos *n*- alcanos ímpares, e associa-se a contribuição de matéria orgânica de origem terrígena.

5 | CONCLUSÕES

Os principais parâmetros geoquímicos para determinação do potencial gerador de hidrocarbonetos da Fm. Pimenteiras foram avaliados nas seis amostras coletadas pertencente à bacia do Parnaíba.

Todas as amostras do ponto denominado de 9 possuem a quantidade considerada mínima para geração de hidrocarbonetos (>1%). O potencial gerador, obtido através do pico S₂ da pirólise *Rock-Eval*, sugeriu um pobre potencial de geração para gás, os valores de IH e IO indicaram a predominância do querogênio tipo III, e o T_{máx} apresentou valores indicativos de imaturidade para todas as amostras de rocha. As análises dos *n*-alcanos e do CPI demonstraram uma predominância de matéria orgânica provenientes de fontes terrestres.

Assim, os resultados mencionados acima oferecem mais informações referentes à geoquímica orgânica da borda oeste da Fm. Pimenteiras pertencente a Bacia do Parnaíba.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, C.L.N. **Arcabouço palinoestratigráfico e geoquímica orgânica da Formação Pimenteiras (Devoniano), na borda oeste da Bacia do Parnaíba, Brasil.**2015.155f. Tese

(Doutorado em Geologia) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2015.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 602-615, 1983.

GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; TEIXEIRA, L.B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, n.4, p. 55-64, 1990.

MARQUES, P. A. **Estudo Geofísico (Magnetelúrico e Eletromagnético Transiente) da porção leste da Bacia do Parnaíba: Contribuição ao conhecimento hidrogeológico**. 2002. 130f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Observatório Nacional, Pós- Graduação em Geofísica, Rio de Janeiro, 2002.

MACHADO, M.C. **Metodologia Isotópica Sr87/Sr86, $\Delta\epsilon_{13}$ e $\Delta\epsilon_{18}$** . 2013. 256f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

OLIVEIRA, L.C. V.; RODRIGUES, R.; DUARTE, L. V.; LEMOS, V. B. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 14, n. 2, p. 207-234, 2006.

PARRA, C. J. O. **Caracterização geoquímica através de biomarcadores de amostras de afloramentos da Formação Pimenteiras (Devoniano) da borda oeste da Bacia do Parnaíba**. 2012. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2012.

PETERS, K. E.; CASSA, M. R. Applied Source Rock Geochemistry. In: Magoon L. B., Dow W, The petroleum system from source to trap. **AAPG Memoir**, v.60 p. 93-120,1994.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. 2 ed. Cambridge University Press, 2005, p.700, v.2.

RODRIGUES, R. **A geoquímica orgânica da bacia do Parnaíba**. 1995. 226f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

ROUTH, J.; MCDONALD, T. J.; GROSSMAN, E. L. Sedimentary organic matter sources and depositional environment in the Yegua formation (Brazos County, Texas). **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 11, p.1437-1453, 1999.

VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. v.15, n.2, p.253-263. 2007.

ZAMBRANO, E.R.N. **Potencial gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano) Bacia do Parnaíba, Estado do Tocantins e aplicação de biomarcadores saturados como indicadores de evento de inundação marinha**. 2015.109f Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM EXTRATOS DE ROCHAS GERADORAS DA BACIA DO AMAZONAS, FORMAÇÃO BARREIRINHA

Artur Leal de Carvalho Barros

Laboratório de Geoquímica Orgânica,
Universidade Federal do Piauí - UFPI,
Departamento de Química, Teresina – PI

Sidney Gonçalo de Lima

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Teresina – PI

Andrenilton Ferreira Silva

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Teresina – PI

Edymilaís da Silva Sousa

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Teresina – PI

Moisés Pereira de Araújo

Laboratório de Geoquímica Orgânica - UFPI,
Departamento de Química, Teresina – PI

Sebastian Molina Calderón

Universidade Federal do Pará – UFPA, Instituto
de Geociências
Belém - PA

Afonso Cesar Rodrigues Nogueira

Universidade Federal do Pará – UFPA, Instituto
de Geociências
Belém - PA

compreende parte da porção inferior do Grupo Curuá, identificando-se como uma das rochas geradoras mais expressivas da Bacia do Amazonas. Este trabalho teve como objetivo avaliar o grau de evolução térmica da matéria orgânica extraída de amostras de afloramento da formação Barreirinha, por meio de parâmetros moleculares e Tmax. Baseando-se em parâmetros moleculares e na distribuição de hidrocarbonetos aromáticos (naftaleno, fenantreno e respectivos alquil homólogos) foi possível sugerir que as amostras apresentam baixa evolução térmica, sendo confirmado pelos dados de Tmax, que foram inferiores à 440 °C.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocarbonetos aromáticos, maturação, Formação Barreirinha, Devoniano.

Abstract: Barreirinha Formation - Upper Devonian Formation (Frasnian / Famennian) comprises part of the lower portion of the Curuá Group, and identify itself as one of the most expressive generating rocks of the Amazon Basin. The objective of this work is to evaluate the measure of the organic matter thermal evolution, extracted from outcrooping samples, by using molecular parameters and Tmax. Based on molecular parameters and the distribution of aromatic hydrocarbons (naphthalene, phenanthrene and respective

RESUMO: A Formação Barreirinha - Devoniano Superior (Frasniana/Fameniana),

alkyl homologues), it was possible to suggest that the samples presented a low thermal evolution, being confirmed by the Tmax data, which were lower than 440 °C.

KEYWORDS: Aromatic hydrocarbons, maturation, Barreirinha Formation, Devonian.

1 | INTRODUÇÃO

Constituindo uma fração significativa do petróleo bruto e de betumes de rochas geradoras, os hidrocarbonetos aromáticos podem ser derivados a partir de biomarcadores saturados, como resultado de alterações térmicas e biológicas sem preservar informações a respeito do seu precursor, como exemplo os fenantrenos, naftalenos e seus derivados alquilados (PETERS et al., 2005; HECKMANN et al. 2011)

Devido à maior estabilidade térmica dos hidrocarbonetos aromáticos, foi estabelecida uma grande quantidade de parâmetros de maturação, que tem como base os processos de isomerização e/ou alquilação-desalquilação de alguns destes compostos (HECKMANN et al. 2011; STONOVÍÉ et al. 2007; WANG et al. 2016).

A Bacia do Amazonas está localizada ao sul do Escudo das Guianas e ao norte do Escudo Brasileiro e possui uma área de aproximadamente 500.000 km² que engloba partes dos estados do Pará e do Amazonas (CUNHA et al., 2007). A Formação Barreirinha, objeto de estudo deste trabalho, é a principal geradora de hidrocarbonetos da Bacia do Amazonas, composta por folhelhos datados do Devoniano com coloração de cinza-escuros a negros, fazendo parte da porção inferior do Grupo Curuá e dividindo-se em três membros, Abacaxis, Urubu e Urariá, onde sua sedimentação deu-se em ambiente marinho distal e euxínico (CUNHA et al., 2007).

O objetivo deste trabalho é avaliar o grau de evolução térmica de rochas geradoras da Formação Barreirinha, a partir de parâmetros geoquímicos moleculares baseados em hidrocarbonetos poliaromáticos (naftaleno, fenantreno e alquil homólogos) e dados de Tmax.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

As amostras foram coletadas em um afloramento localizado no Km-215 da rodovia BR-163 (Santarém - Cuiabá), no município de Rurópolis, aproximadamente a 1.170Km de Belém, Pará. Após lavagem, secagem e pulverização, cerca de 150 g de rocha pulverizada foi submetida à extração da MO por 24h em um sistema tipo Soxhlet, utilizando 220 mL de solvente extrator, (DCM/MeOH 12%) e cobre metálico (Cu) para a remoção de enxofre elementar (S), em seguida o extrato foi concentrado em um evaporador rotativo.

O extrato concentrado foi submetido ao fracionamento em cromatografia em coluna, utilizando Sílica : Alumina (SiO₂:Al₂O₃) como fase estacionária em um proporção 1/1,2 (2,5 g: 3 g), sendo eluída com Hexano para a fração saturada (F1), Hexano : Diclorometano (8:2) para a fração aromática (F2) e Diclorometano/Metanol

(3:1) para a fração polar (F3), em seguida as frações foram concentradas em evaporador rotativo e as frações F1 e F2 foram analisadas por CG-EM do modelo GCMS-QP2010 SE, AOC-500 utilizando uma coluna Rtx-5MS, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 μm , hélio como gás de arraste e energia de ionização de 70 eV.

Para obtenção dos resultados teóricos, as moléculas de naftaleno, fenantreno e derivados alquilados foram geradas na ferramenta de desenho ChemDraw e após isso, o modelo foi otimizado com os ajustes de comprimento, ângulos e energias de repulsão. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09W através da metodologia de Parametrical Model 3 (PM3). Para obter os valores de entalpia de formação, o output foi extraído e analisado através dos programas Gaussian View e ChemDraw e as energias foram convertidas para kcal/mol.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a distribuição típica da fração aromática das amostras estudadas neste trabalho. A identificação dos compostos de interesse deu-se pela comparação do tempo de retenção, bem como os espectros de massas já apresentados na literatura (STRACHAN et al., 1988; AARSSSEN et al. 1999; BASTOW et al., 2000; STOJANOVIC, et a., 2007; ASIF et al., 2011; SONG et al., 2017). A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros calculados para as amostras, baseados nas áreas dos sinais obtidos pela análise em CG-EM.

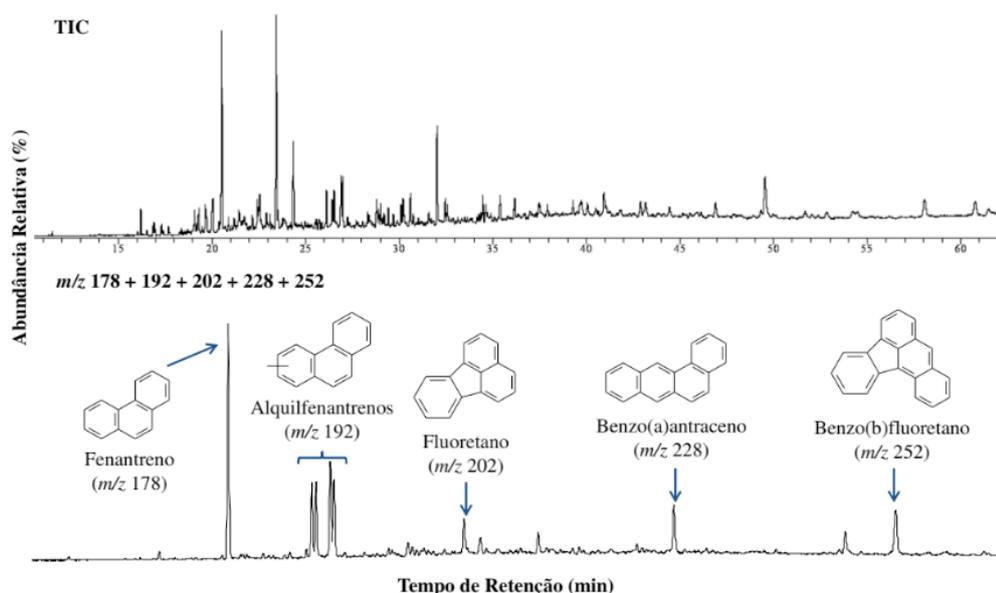


Figura 1- Cromatograma de Íons Totais (TIC) e Cromatograma de Íons Mistos (MIC, m/z 198 + 178 + 202 + 228 + 252) típicos para a fração hidrocarbonetos aromáticos, amostra BA01.

A fim de se avaliar a origem dos compostos analisados (petrogênica ou pirolítica) foram calculados alguns parâmetros geoquímicos moleculares. A maturação lenta

da matéria orgânica à baixas temperaturas promove a formação de HPA alquilados. Altas razões entre HPA alquilados e seus homólogos não alquilados sugerem origem petrogênica (MEIRE, AZEREDO, TORRES, 2007). Dentre as amostras analisadas, os valores encontrados para a amostra **BA05** sugerem que esta sofreu maior contaminação (origem pirolítica) com exposição, intemperismos e lixiviação, uma vez que estas amostras são de afloramento.

Os alquilnaftalenos e alquilfenantrenos são componentes encontrados na fração aromática e podem estar em alta concentração em óleos e sedimentos. Sua distribuição pode variar com a maturação, ação da biodegradação e fonte da matéria orgânica (PETERS et al., 2005b; KILLOPS e KILLOPS 2005). Alguns parâmetros baseados na estabilidade e abundância relativa destes compostos foram usados para a avaliação da maturação.

Foi possível observar a presença de naftaleno (Figura 2), bem como fenantreno (Figura 3) e seus respectivos derivados alquilados. Com relação aos alquilnaftalenos, observa-se um decréscimo nas abundâncias relativas de metilnaftalenos para trimetilnaftalenos e, ainda, dos alquilfenantrenos e de metilfenantrenos para os trimetilfenantrenos (Figura 2 e Figura 3).

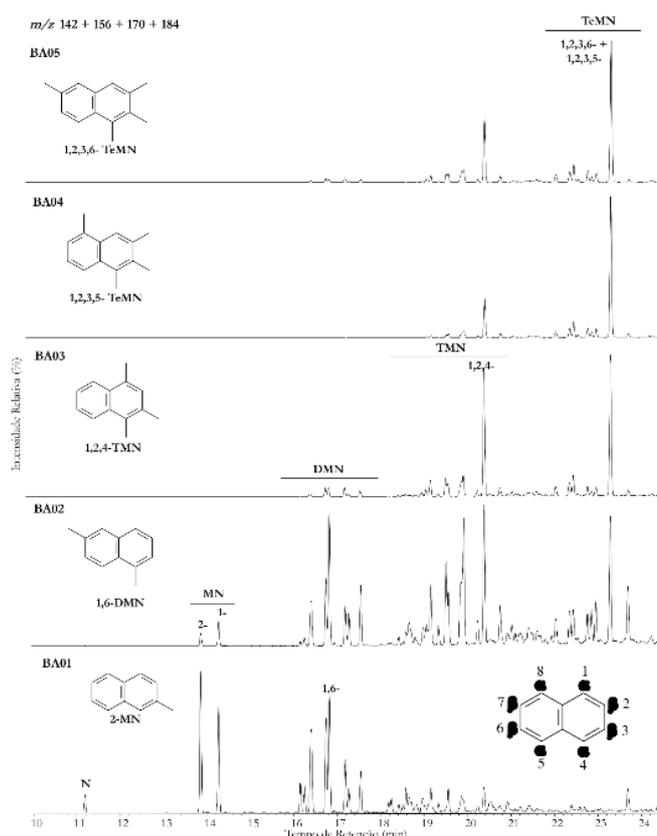


Figura 2 – Perfil das amostras para o RIC m/z 128+ 142+ 156+170 mostrando a distribuição de naftaleno (N) e alquilnaftalenos. EM- metilnaftalenos, MN- metilnaftalenos, DMN- dimetilnaftalenos, TMN- trimetilnaftalenos.

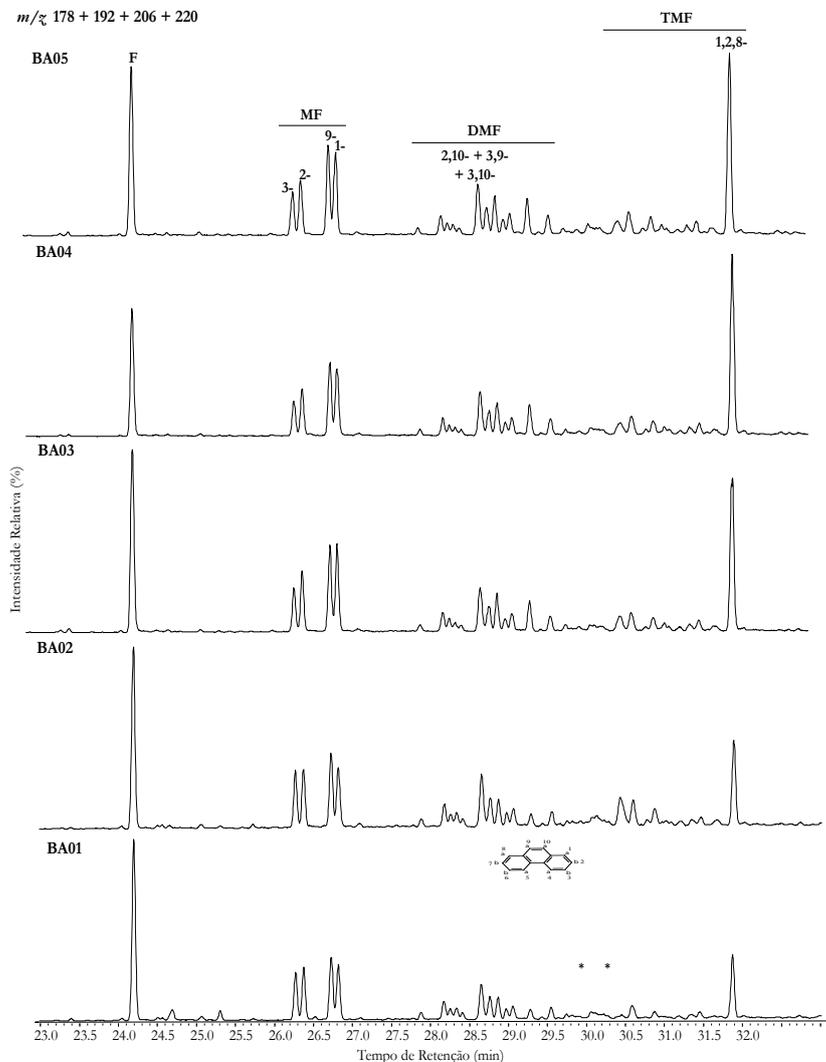


Figura 3 – Perfil das amostras para o RIC m/z 178 + 192 + 206 + 220 mostrando a distribuição de fenantreno (F) e alquilfenantrenos. MF-metilfenantrenos, DMF-dimetilfenantrenos, TMF-trimetilfenantrenos.

a) Estabilidade relativa entre naftaleno, fenantreno e seus respectivos alquilados

Variações nas distribuições de naftaleno, metil- (MN), dimetil- (DMN), trimetil- (TMN) e tetrametilnaftalenos (TeMN), bem como de fenantreno, metil- (MF), dimetil- (DMF) e trimetilfenantrenos (TMF) são estudadas em amostras diversas de óleo, de extrato de rochas sedimentares, sendo muitas vezes usadas para inferir quanto à maturação e origem da matéria orgânica. Estas variações são governadas, como já exposto, pelo tipo de matéria orgânica depositada e grau de maturação. Matrizes minerais ricas em rochas siliciclásticas podem catalisar reações de isomerização e deslocamento 1,2-metil, de modo a enriquecer os isômeros mais estáveis, consequentemente alterando a abundância destes compostos.

Uma vez que a maturação tende a formar os isômeros mais estáveis, experimentos de alquilação/desalquilação e transalquilação foram reportados na literatura (STRACHAN et al., 1988; AARSSSEN et al. 1999; BASTOW et al., 2000; STOJANOVIC, et a., 2007; ASIF et al., 2011; SONG et al., 2017) e destes, alguns sugerem que estas reações ocorrem via substituição eletrofílica aromática. A Figura 4 apresenta as

posições de maior impedimento estérico e consequentemente substituição de menor estabilidade termodinâmica.

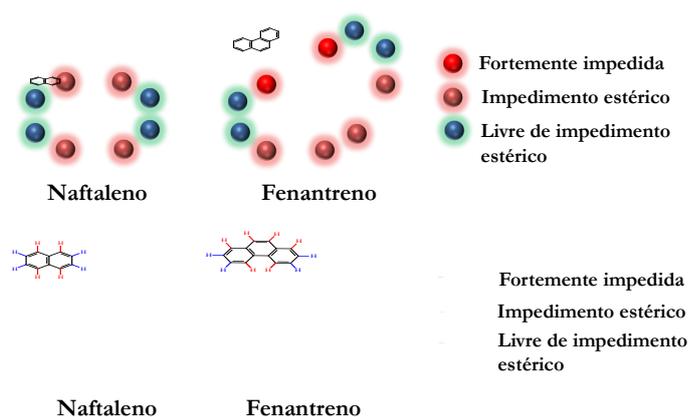


Figura 4 – Posições de maior e menor impedimento estérico nas estruturas de naftaleno e fenantreno.

Como é possível observar, as posições a-substituídas (1, 4, 5 e 8) no naftaleno são mais impedidas e como consequência, seus derivados alquilados (neste tipo de posição) são menos estáveis, enquanto que as b-substituídas (2, 3, 6 e 7), possuem maior estabilidade (Figura 4). Já para o fenantreno, há também maior impedimento estérico nas posições a (1, 8, 9, 10) em relação às b (2, 3, 6 e 7) e duas possíveis posições *a (4 e 5) de maior impedimento estérico (ver numeração/identificação das posições nas Figuras 2 e 3).

Muitos dos parâmetros usados para avaliar o grau de evolução térmica das amostras são baseados na presença/abundância destes compostos, uma vez que como mencionado, a maturidade influencia nas reações de isomerização. Em especial, alguns compostos são usados para o cálculo destes parâmetros. As estruturas usadas neste estudo são apresentadas nas Figuras 5 e 6 com suas respectivas energias dos Calores de Formação (DH_f).

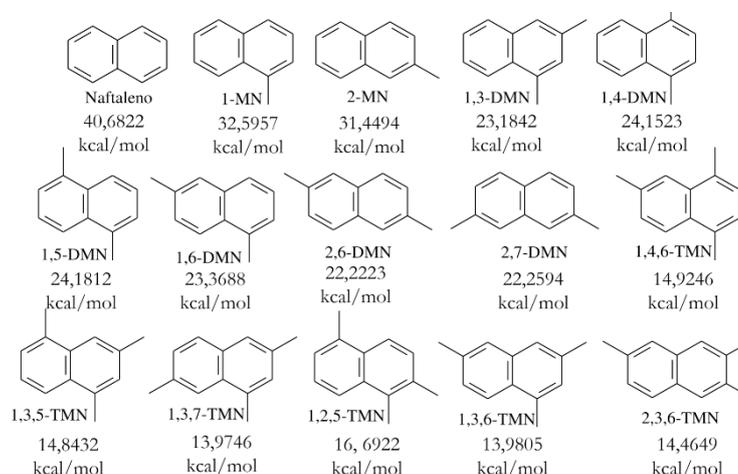


Figura 5 – Calores de Formação (DH_f) dos alquilnaftalenos usadas nos parâmetros estudados.

De forma mais ilustrativa, a Figura 6 mostra as energias dos Calores de

Formação (DHf) do fenantreno e seus metil-homólogos. Como consequência das diferentes substituições, é evidente em termos de energia, que aqueles que possuem substituições em posição a, possuem maior energia, já aqueles de substituição em posição b, possuem menor energia (Figura 6).

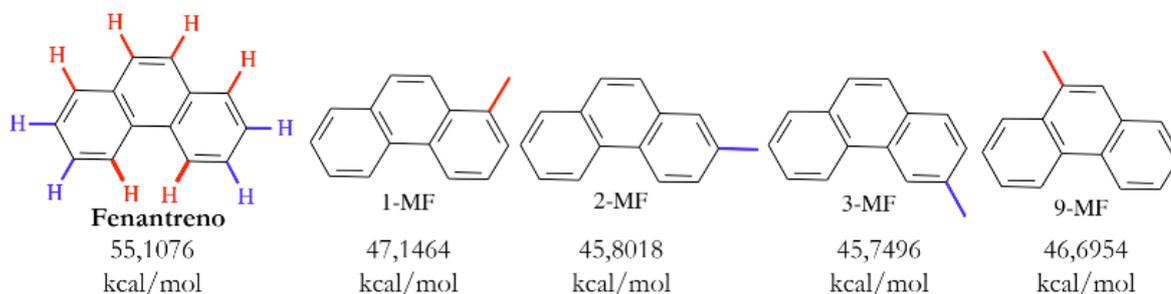


Figura 6 – Energias de Calores de Formação (DHf) para o fenantreno e seus derivados monoalquilados. A coloração indica as posições de maior e menor impedimento estérico.

Após experimentos de metilação na presença de um catalizador mineral tipo argiloso (“aluminum montmorillonite”), aquecimento (120 °C) e tendo como doador de grupos metila, o hexametilbenzeno, Bastow et al., (2000) confirmaram as posições de substituição preferencial para alquilnaftalenos, que podem ser observados na Figura 7. Aarssen et al. (1999), em experimentos semelhantes, prepararam de forma isolada e em mistura, padrões metilados de fenantreno (1,2,5-TMN, 1,2,5,6-TeMN e 1,2,3,5,6-PMN), aqueceram a 200 °C, também na presença de um catalizador mineral tipo argiloso (“montmorillonite”) por um período de por 20 dias. A Figura 8 apresenta os resultados encontrados neste trabalho.

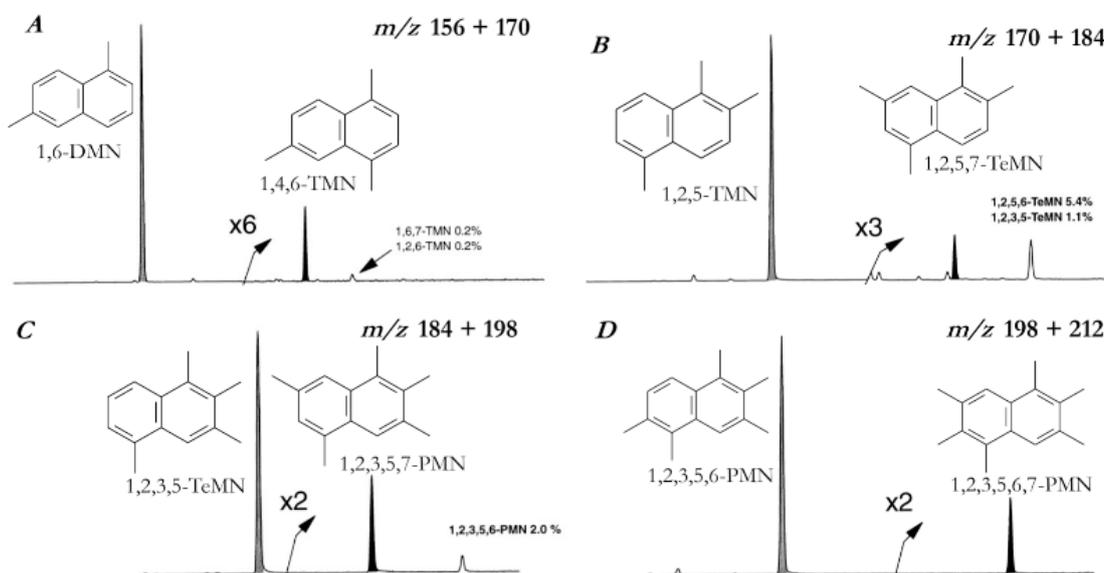


Figura 7 – Distribuição de alquilnaftalenos após experimentos de aquecimento catalítico. Metilação do 1,6-DMN a 120 °C/8h (A); Metilação do 1,2,5-TMN a 120 °C/8h (B); Metilação do 1,2,3,5,6-PMN a 120 °C/1h (D). Adaptado de BASTOW et al., 2000).

Ao analisarem amostras de baixa, média e alta maturidade, Aarssen et al. (1999) verificaram algo semelhante aos resultados encontrados nos experimentos de aquecimento catalítico das misturas de alquilnaftalenos (Figura 8). Verificaram que em amostras de baixa maturidade, os compostos 1,3,7-TMN, 1,3,6,7-TeMN e 1,2,4,6,7-PMN (que são menos estáveis) estavam em menor abundância que seus isômeros 1,2,5-TMN, 1,2,5,6- + 1,2,3,5-TeMN e 1,2,3,5,6-PMN (mais estáveis) respectivamente, já em amostras de alta maturidade, houve uma total inversão na intensidade destes isômeros (1,3,7- > 1,2,5-TMN; 1,3,6,7- > 1,2,5,6-TeMN e 1,2,4,6,7- > 1,2,3,5-PMN) (AARSSSEN et al., 1999).

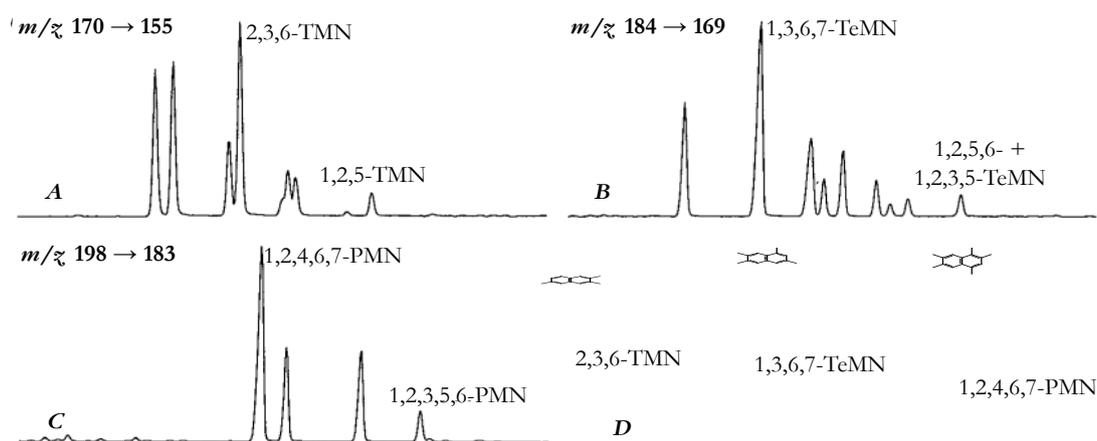


Figura 8 – Distribuição do equilíbrio entre os naftalenos alquilados: TMN (A), TeMN (B), PMN (C) obtidos dos experimentos de aquecimento na presença de catalisador argiloso e respectivas estruturas dos compostos em maior abundância relativa. Adaptado de AARSSSEN et al., 1999.

Usando frações enriquecidas de hidrocarbonetos aromáticos ricos em 1,2,5-TMN isolados a partir de amostras de óleos, Strachan et al. (1988), aqueceu a mistura destas frações com 1% m/m de catalisador (“aluminum montmorillonite”) à 200 °C por 15 min e 1 h, obtendo a distribuição/intensidade relativa destes isômeros, como mostra a Figura 9. Como é possível perceber, os isômeros de menor estabilidade convertem-se com diferentes tempos de aquecimento, sugerindo que com o aumento da evolução térmica, estes compostos tendem a se formar.

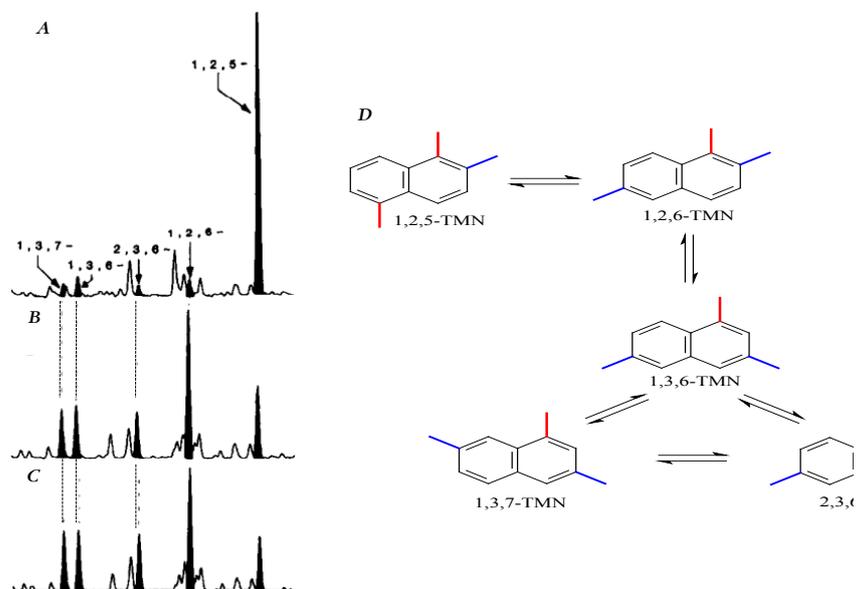


Figura 9 – Distribuição inicial da fração rica em 1,2,5-TMN (A) e distribuição após 15 min de reação (aquecimento na presença de “aluminum montmorillonite”) (B) e 1 h (C) e proposta de interconversão entre os isômeros (D). Adaptado de STRACHAN et al., 1988.

Ao se comparar os resultados encontrados por Strachan et al. (1988) e os Calores de Formação (DHf) aqui calculados (Figura 5), é possível entender a interconversão dos isômeros. Dentre estes, o de maior DHf é o isômero 1,2,5-TMN (DHf = 16,6922 kcal/mol) e como consequência do tempo de reação (aqui comparável com a maturação da amostra) este isômero se converte nos mais estáveis 1,2,6-TMN (DHf = 15,0943 kcal/mol), 1,3,6-TMN (DHf = 13,9805 kcal/mol), 1,3,7-TMN (DHf = 13,9746 kcal/mol) e 2,3,6-TMN (DHf = 14,4649 kcal/mol).

A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de substituição (tipo de interação) analisados em cada parâmetro calculado.

Parâmetros	Fórmula	Tipo de Interação
NAFTALENOS		
MNR	2-MN/1-MN	$\alpha/\beta\alpha \rightarrow$
DNR-1	(2,6-DMN+2,7-DMN)/1,5-DMN	$(\beta\beta+\beta\beta)/\alpha\alpha$
DNRx	(2,6-DMN+2,7-DMN)/1,6-DMN	$(\beta\beta+\beta\beta)/\alpha\beta$
TNR-1	2,3,6-TMN/(1,4,6-TMN+1,3,5-TMN)	$\beta\beta\beta/(\alpha\alpha\beta+\alpha\beta\alpha)$
TNR-2	(1,3,7-TMN+2,3,6-TMN)/ (1,2,5-TMN+1,3,6-TMN+1,4,6-TMN)	$(\alpha\beta\beta+\beta\beta\beta)/$ $(\alpha\beta\alpha+\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\beta)$
TNR-3	(1,3-DMN + 1,6-DMN)/(1,4-DMN + 1,5-DMN)	$(\alpha\beta+\alpha\beta)/(\alpha\alpha+\alpha\alpha)$
DNx	(1,3,6-TMN + 1,3,7-TMN)/(1,3,5-TMN + 1,4,6-TMN)	$(\alpha\beta\beta+\alpha\beta\beta)/$ $(\alpha\beta\alpha+\alpha\alpha\beta)$
TNy	1,3,6-TMN/1,2,5-TMN	$\alpha\beta\beta/\alpha\beta\alpha$
ΣMN/ ΣDMN	Σ MN/ Σ DMN	-
ΣMN / ΣTMN	Σ MN / Σ TMN	-
ΣMN / ΣTeMN	Σ MN / Σ TeMN	-
FENATRENOS		

MFI-1	$[1,5 \times (2-MF + 3-MF)]/(F + 1-MF + 9-MF)$	$(\beta+\beta)/(F+\alpha+\alpha)$
MFI-2	$[1,89 \times (2-MF + 3-MF)]/[F + 1,26(1-MF + 9-MF)]$	$(\beta+\beta)/(F+\alpha+\alpha)$
MFI-3	$(3-MF + 2-MF)/(9-MF + 1-MF)$	$(\beta+\beta)/(\alpha+\alpha)$
MFR-1	$2-MF/1-MF$	β/α
MFR-2	$3-MF/1-MF$	β/α
PAI	$(3-MF + 2-MF + 9-MF + 1-MF)/F$	$(\beta+\beta+\alpha+\alpha)/F$

Tabela 1 – Diferentes tipos de interação (padrão de substituição) dos compostos usados para cálculo de parâmetros.

b) Análise por CG-EM das amostras estudadas

Após análise das frações aromáticas, foi possível calcular os parâmetros com base na distribuição e abundância relativa dos compostos aromáticos e os valores são apresentados na Tabela 3.

PARÂMETROS	AMOSTRAS				
	BA01	BA02	BA03	BA04	BA05
T_{máx}	436	433	436	438	437
NAFTALENO					
MNR^a	1,30	0,54	0,90	n.d.	0,83
DNR-1^b	4,65	1,81	1,25	n.d.	1,63
DNRx^c	0,89	0,44	0,46	n.d.	0,53
TNR-1^d	1,37	0,62	0,59	0,94	1,00
TNR-2^e	0,86	0,423	0,44	0,46	0,55
TNR 3^f	0,46	1,74	2,37	0,69	1,31
DNx^g	2,73	2,68	1,44	n.d.	1,23
TNy^h	3,94	1,01	1,22	0,93	1,22
ΣMN/ΣDMNⁱ	0,64	0,11	0,015	n.d.	0,013
ΣMN/ΣTMN^j	2,21	0,07	0,003	n.d.	0,002
ΣMN/ΣTeMN^k	4,82	0,13	0,003	n.d.	0,001
FENANTRENO					
MFI-1^l	0,48	0,51	0,42	0,44	0,42
MFI-2^m	0,5	0,5	0,49	0,38	0,46
MFI-3ⁿ	0,8	0,8	0,59	0,55	0,56
MFR-1^o	0,92	0,87	0,69	0,64	0,64
MFR-2^p	0,84	0,88	0,51	0,48	0,53
PAI^q	1,2	1,33	1,44	1,78	1,58

Tabela 3 – Parâmetros calculados com base na distribuição de naftalenos, fenantrenos e seus metilhomólogos para as amostras estudadas.

n.d.- Não determinado; ^aMNR: 2-MN/1-MN no RIC m/z 142; ^bDNR-1: (2,6-DMN+2,7-DMN)/1,5-DMN no RIC m/z 156; ^cDNRx: (2,6-DMN+2,7-DMN)/1,6-DMN no RIC m/z 156; ^dTNR-1: 2,3,6-TMN/(1,4,6-TMN+1,3,5-TMN) no RIC m/z 170; ^eTNR-2: 1,3,7-TMN+2,3,6-TMN/ 1,2,5-TMN+1,3,6-TMN+1,4,6-TMN; ^fTNR-3: (1,3-DMN + 1,6-DMN)/1,4-DMN + 1,5-DMN; ^gDNx: 1,3,6-TMN + 1,3,7-TMN)/1,3,5-TMN + 1,4,6-TMN (STOVANOVIC et al., 2007); ^hTNy: 1,3,6-TMN/1,2,5-TMN (STOVANOVIC et al., 2007); ⁱ(Razão entre metilnaftalenos/dimetilnaftalenos): ΣMN/ ΣDMN no RIC m/z 142 e RIC m/z 156; ^j(Razão entre metilnaftalenos/trimetilnaftalenos): ΣMN/ ΣTMN no RIC m/z 142 e RIC m/z 170; ^k(Razão entre metilnaftalenos/tetrametilnaftalenos): ΣMN/ ΣTeMN no RIC m/z 142 e RIC m/z 184; ^l(Índice MF-1): $[1,5 \times (2-MF + 3-MF)]/(F + 1-MF + 9-MF)$ no RIC m/z 192; ^m(Índice MF-2): $[1,89 \times (2-MF + 3-MF)]/[F + 1,26(1-MF + 9-MF)]$ com F no RIC m/z 178 e MF no RIC m/z 192; ⁿ(Índice MF-3) $(3-MF + 2-MF)/(9-MF +$

1-MF); °(Razão metilfenantreno-1): 2-MF/1-MF no RIC m/z 192; °(Razão metilfenantreno-2): 3-MF/1-MF no RIC m/z 192; °(3-MF + 2-MF + 9-MF + 1-MF)/F. MN = metilnaftaleno; DMN = dimetilnaftaleno; TMN = trimetilnaftaleno; F = fenantreno; MF = metilfenantreno.

Isomerização é uma reação que ocorre normalmente obedecendo a um equilíbrio, onde um isômero é convertido no outro, que em geral é catalisada por uma base ou ácido (que varia de acordo com o tipo de sedimento) ou em consequência térmica. Ao se analisar o somatório de íons, Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) (e.g. Figura 2) foi possível analisar os compostos de interesse em uma mesma escala, ou seja, as intensidades são normalizadas em relação ao mais abundante. Com isso, do ponto de vista de abundância relativa, na Figura 2, não é possível observar a presença de MN nas amostras BA03, BA04 e BA05, bem como a presença de DMN na amostra BA04 e/ou baixa abundância de DMN e TMN nas amostras BA03, BA04 e BA05.

Com isso, foi possível observar a predominância do isômero 2-MN em relação ao 1-MN, indicando maior maturidade para a amostra BA01, uma vez que o isômero 2-MN tem maior estabilidade termodinâmica devido ao seu menor impedimento estérico e isso se reflete no parâmetro MNR (Tabela 1). Já para a amostras BA02, esta relação muda (1-MN > 2-MN).

Para as demais amostras, ou estão em baixa intensidade ou ausentes (Tabela 3). Estas características podem estar associadas ao tipo de matéria orgânica depositada ou baixa maturidade das amostras, uma vez que estes compostos podem ser gerados pela degradação de macromoléculas.

Devido aos processos de alquilação e desalquilação ocasionados pelo aumento de pressão e temperatura, pode-se calcular parâmetros de maturação associando os derivados alquilados do naftaleno (Tabela 3). Estas razões sugerem que as amostras são imaturas, visto que o aumento da concentração do metilnaftaleno não depende apenas do tipo de matéria orgânica depositada, mas também da perda de metilas dos outros alquilhomólogos.

Os parâmetros MNR, DNRx, TNR-1, TNR-2 e TNR-3 variam entre 0,54-1,30; 0,44-0,89; 0,59-1,37; 0,42-0,86 e 0,46-2,37, respectivamente, sugerindo que as amostras possuem entre baixa à média maturação. Dentre as amostras estudadas, a que apresentou maiores valores foi a amostra **BA02** (Tabela 3).

Os valores encontrados para a razão DNR-1, que variaram de 1,25 a 4,65 (Tabela 3) sugerem que as amostras são maduras, onde a amostra **BA02** apresentou maior valor (4,65; Tabela 3), sugerindo que esta amostra é a que tem maior maturidade.

Os parâmetros DNx e TNy são baseados nas reações de isomerização do dimetilnaftaleno e trimetilnaftaleno (STOJANOVIC et al., 2007). Os valores de DNx variaram de 1,23 a 2,37 (Tabela 3) sugerindo média maturação para as amostras **BA01** e **BA02**, enquanto que para as amostras **BA03** e **BA05** sugere baixa evolução térmica, contudo para a amostra **BA04** não foi possível calcular este parâmetro. Os valores TNy de 0,93 a 3,94 (Tabela 3) sugerem que a amostra **BA02** possui maior grau de maturação em relação as demais amostras.

Os parâmetros MFI 1, MFI 2, MFI 3, PAI 1, MFR-1, MFR-2, baseados na isomerização dos metilfenantrenos, sugerem que as amostras possuem baixo grau de maturação. Os valores de Tmax inferiores à 440 °C (Tabela 3) sugerem que as amostras são termicamente imaturas, indicando também que estas amostras sofreram pouca ou nenhuma influência térmica do diabásio.

Apesar de mesma origem, a discrepância entre os valores encontrados (parâmetros geoquímicos moleculares), pode ser explicada pela contaminação pirolítica, tais como queima de pneus, combustão incompleta de combustíveis fosseis, fuligem de automóveis, queima de resíduos domésticos.

4 | CONCLUSÕES

Maior parte dos dados geoquímicos (parâmetros para os naftalenos, fenantrenos e seus alquil homólogos), sugere baixa evolução térmica das amostras, enquanto que alguns destes parâmetros sugerem de média à alta maturidade. Esta discordância pode ser justificada pelo fato destas amostras terem sido coletadas em afloramento e terem sofrido com exposição, intemperismos e lixiviação. Os dados de Tmax indicam que estas são termicamente imaturas.

5 | AGRADECIMENTOS

À CNPq pela bolsa concedida, à Universidade Federal do Piauí (UFPI) e ao Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO-UFPI).

REFERÊNCIAS

- AARSEN, B. G. K.; BASTOW, T. P.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*. v. 30. p. 1213 – 1227. 1999.
- ASIF, M.; FAZEELAT, T.; GRICE, K. **Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: 1. Oil-oil correlation using biomarkers, $\delta^{13}\text{C}$ and δD** . *Organic Geochemistry*, v. 42. p. 1226–1240. 2011.
- BASTOW, T. P.; ALEXANDER, R.; FICHER, S. J.; SINGH, R. K.; AARSEN, B. G. K.; KAGI, R. I.. Geosynthesis of organic compounds. Part V – methylation of alkylnaphthalenes. *Organic Geochemistry*. v. 10. p. 523 – 534. 2000.
- CUNHA, P. R.C.; MELO, J. H. G.; SILVA, O. B. **Bacia do Amazonas**. B. Geociências Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 227-251, 2007.
- HEEKMANN; ROMEI, J.; LANDAU, L.; GONÇALVES, F.T.T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, R.A. **Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos**. *Química Nova*. v. 34. n. 8. p. 1328-1333. 2011.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2 ed. Oxford: Blackwell

Publishing, 2005.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M.,. **Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Oecol. v. 11. n. 2. p. 188-201. 2007.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, E J. M. 2005. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**.v2, 2 ed. Cambridge University Pres, 2005.

SONG, J.; LITTKE, R.; WENIGER, P. Organic geochemistry of the Lower Toarcian Posidonia Shale in NW Europe Jinli. Organic Geochemistry. v. 106. p. 76-92. 2017.

STRACHAN, M. G.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Trimethylnaphtalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. Geochimica el Cosmochimica Acta. v. 52. p. 1255 – 1264. 1988.

STOJANOVIC, K.; JOVANCIECEVIC ,B.; VITOROVIC, D.;PEVNEVA, G.S,. GOLOVKO. J. A.; GOLOVKO, A. K. **New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia)**. Geochemistry International. v. 45. n. 8. p. 781-189. 2007.

WANG, Z.; WANG, Y.; WU, B.; WANG, G.; SUN, Z.; XU, L.; ZHU, S.; SUN, L.; WEI, ZHIFU. **Novel Maturity Parameters for Mature To Over-mature Source Rocks and Oils Based on the Distribution of Phenanthrene Series Compounds**. Elsevier. v. 2. n. 3. p. 1-19. 2016.

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

Christiane do Nasci

Universidade Federal Fluminense-Departamento
de Geoquímica
Niterói -Rio de Janeiro
Universidade Federal do Oeste do Pará-
Departamento de Geologia
Santarém - Pará

Ana Paula de Castro Rodrigues

Universidade Federal Fluminense-Departamento
de Geoquímica
Niterói -Rio de Janeiro
Universidade Federal do Rio de Janeiro
-Departamento de Biologia Marinha
Rio de Janeiro – Rio de Janeiro

Alexandre Rafael de Freitas

Universidade Federal Fluminense-Departamento
de Biologia Marinha
Niterói -Rio de Janeiro

Renato Campello Cordeiro

Universidade Federal Fluminense-Departamento
de Geoquímica
Niterói -Rio de Janeiro

Ricardo Erthal Santelli

Universidade Federal do Rio de Janeiro -
Departamento de Química Analítica
Rio de Janeiro – Rio de Janeiro

Wilson Machado

Universidade Federal Fluminense-Departamento
de Geoquímica
Niterói -Rio de Janeiro

RESUMO: A ressuspensão de sedimentos por processos naturais ou atividades antrópicas (como as dragagens) pode afetar a biodisponibilidade de metais-traço. Diante desta forma, este estudo avaliou os efeitos da ressuspensão de sedimentos da região afetada pelo Saco do Engenho (Baía de Sepetiba) sobre a biodisponibilidade de metais-traço potencialmente tóxicos (Cu, Ni, Pb), por meio de ensaios laboratoriais. Esta região é um importante exemplo de área impactada por rejeitos de indústria metalúrgica no sudeste do Brasil. Amostras de 12 pontos foram coletadas próximas ao Canal do Saco do Engenho a dois intervalos de tempo de ressuspensão (1 hora e 24 horas). Com a exceção do Ni, os metais-traço superaram os valores de background locais. Houve predominância da fração fracamente ligada (extraída em HCl 1 mol L⁻¹), exceto para o Ni, ocorrendo tendência de redução da biodisponibilidade potencial com a distância da fonte relação a Cu e Pb. Os resultados evidenciam que a ressuspensão afeta a biodisponibilidade de diferentes metais, principalmente no primeiro intervalo de tempo (1 hora). Foi evidenciado que compostos de Fe e Mn são importantes fatores de influência sobre a fração fracamente ligada aos sedimentos, enquanto o carbono orgânico total (COT) mostrou correlação com Cu na fração fortemente ligada aos sedimentos (extraída

em HNO₃ concentrado), demonstrando a importância da matéria orgânica para a preservação destes metais nesta fração menos susceptível a incorporação biológica.

PALAVRAS-CHAVE: metais-traço, experimento de ressuspensão, extração sequencial.

ABSTRACT: The resuspension of sediments occurs due to natural processes or anthropogenic activities (such as dredging) and it can influence the trace metal bioavailability. Therefore, this study evaluated the effects of resuspension of sediments from the region affected by Engenho Creek (Sepetiba Bay) on the bioavailability of potentially-toxic trace metals (Cu, Ni and Pb), by performing resuspension assays. This site is an important example of área impacted by metal smelter industry in southeastern Brazil. Surface sediments from 12 sampling points were collected near the Engenho creek and the Itaguaí Harbor, being submitted to two resuspension time intervals (1 h and 24 h). Excepting Ni, trace metals exceeded local background values. There was predominance of weakly-bound fraction (extracted in 1 mol L⁻¹ HCl), except for Ni, occurring a tendency of decrease in the potential bioavailability with the distance from the Engenho creek in relation to Cu and Pb. Results evidence that re-suspension affects the bioavailability of different metals, principally in the first time interval (1 hour). It was evidenced that Fe and Mn compounds are important variables affecting the weakly-bound fraction. Then the total organic carbon showed positive correlation with Cu strongly-bound fraction (extracted in concentrated HNO₃), demonstrating the importance of organic matter for the preservation of Cu in a less susceptible fraction to biological incorporation.

KEYWORDS: trace metals, resuspension experiment, sequential extraction.

1 | INTRODUÇÃO

Existe uma crescente preocupação global com a preservação dos recursos naturais e com os possíveis efeitos deletérios que resultam da contaminação do solo, sedimento e água, visto que o aumento da exploração dos recursos naturais e a emissão dos resíduos gerados pelas atividades antrópicas estão ultrapassando, em muitas regiões, a resiliência do meio ambiente (OLIVEIRA & MARINS, 2011). Entre estas consequências destas emissões antrópicas, merece destaque a ocorrência de *hot spots* de poluição gerados por resíduos de indústrias metalúrgicas em diversas regiões do mundo, por exemplo, em relação a metais como Pb, Cu, Ni, Cd e Zn (BEYER et al., 1985; NORSETH 1994; ZHANG et al., 2012).

O uso adequado dos recursos hídricos costeiros requer o desenvolvimento de políticas de monitoramento da qualidade ambiental consistentes com os processos físicos e biogeoquímicos, que determinam a disponibilidade de contaminantes para transporte e incorporação biológica. O que podem implicar potencialmente em danos ambientais e à saúde humana (EGGLETON & THOMAS, 2004). Este desenvolvimento deve ser baseado na evolução das linhas de evidência adotadas para a tomada de decisão quanto à gestão do ambiente considerado, particularmente no sentido da

melhora da capacidade de previsão destes danos, por exemplo, em relação a metais-traço (EGGLETON & THOMAS, 2004).

A dragagem é uma atividade que está relacionada às atividades portuárias, ao crescimento do turismo em áreas costeiras, à remediação ambiental e à intensificação dos transportes marítimos (WASSERMAN et al., 2016). As dragagens periódicas remobilizam contaminantes encontrados em diferentes camadas da coluna sedimentar, dependendo do histórico dos aportes para cada local e da profundidade da dragagem. Essa remobilização pode afetar, por exemplo, a biodisponibilidade dos metais ligados aos sedimentos, pois aqueles que estavam em fases não biodisponíveis, após um evento de ressuspensão na coluna d'água oxidante, podem passar para fases dissolvidas e/ou para fases sedimentares mais biodisponíveis à biota local (MORSE, 1994).

Com avanço das técnicas analíticas, diversos estudos vêm sendo realizados nesta área de conhecimento em diferentes regiões do mundo, nas últimas décadas. Entre as abordagens metodológicas utilizadas, destacam-se os ensaios de ressuspensão de sedimentos, que têm sido utilizados por pesquisadores, com o objetivo de contribuir para a avaliação dos riscos para a biota local em decorrência da ressuspensão de contaminantes (HIRST; ASTON, 1983; MORSE, 1994; SAULNIER; MUCCI, 2000; CAETANO et al., 2002; COTOU et al., 2005; CANTWELL et al., 2008; MACHADO et al., 2011).

No estudo de eventos de ressuspensão devem ser levados em consideração os aspectos químicos e físicos dos sedimentos, como a granulometria e o teor de matéria orgânica, salinidade, pH e condições redox, além da caracterização da água de fundo. Esses aspectos influenciam, notavelmente, as formas químicas dos contaminantes, e conseqüentemente, a sua biodisponibilidade (COTOU et al., 2005). Por exemplo, a ressuspensão dos sedimentos influencia os processos de oxidação e redução de alguns metais associados ao sedimento (GERHARDT et al., 2005).

No Brasil, estudos sobre o processo de remobilização dos contaminantes pela ressuspensão de sedimentos podem ser aproveitados para complementar, ou mesmo subsidiar a revisão dos parâmetros recomendados pela norma de licenciamento de dragagens (Resolução CONAMA 454/2012). A preocupação em relação ao efeito de distúrbios físicos sobre a mobilização de metais e nutrientes tem sido amplamente discutida internacionalmente (WARNKEN et al., 2003; NIENCHESKI; JAHNKE, 2004), mas investigações sobre esta forma de liberação de contaminantes para a coluna d'água e conseqüentemente para a biota local ainda é relativamente pouco difundido (por exemplo, MADDOCK et al., 2007; TORRES et al., 2009; URBAN et al., 2010; MACHADO et al., 2011, MONTE et al., 2015, RODRIGUES et al., 2017).

Na Baía de Sepetiba, a contaminação histórica de metais-traço potencialmente tóxicos, como Cu, Ni e Pb por uma fonte pontual de emissão – a antiga metalúrgica Cia. Ingá na região da ilha da Madeira, causa um dos piores cenários de contaminação costeira brasileira (LACERDA & MOLISANI, 2006; MONTE et al., 2015), somado a

emissões de outras fontes industriais e urbanas (MOLISANI et al., 2004; GOMES et al., 2009). Isto se torna mais preocupante por esta baía abrigar diversas atividades portuárias, incluindo um histórico de dragagens e de disposição de material dragado.

A atividade portuária necessita de dragagens periódicas que remobilizam os sedimentos superficiais e de fundo (CAPPUYNS et al., 2006; MONTE et al., 2015). Essa remobilização pode afetar a biodisponibilidade dos metais ligados aos sedimentos, pois aqueles que estavam em fases não biodisponíveis, após um evento de ressuspensão na coluna d'água oxidante, podem passar para fases dissolvidas e/ou para fases sedimentares mais disponíveis ficando mais biodisponíveis à biota local (MORSE, 1994; MACHADO et al., 2011).

A partir do exposto, a problemática avaliada no presente trabalho está relacionada ao possível aumento da biodisponibilidade de metais-traço em função de eventos de ressuspensão de sedimentos superficiais coletados na região da Ilha da Madeira (Saco do Engenho), na Baía de Sepetiba. Destaca-se que, embora a poluição por atividades de indústrias de metalurgia seja reconhecidamente grave (RODRIGUES et al., 2016), podendo envolver a liberação de resíduos dos minérios utilizados e de rejeitos industriais (LUIZ-SILVA et al., 2008), há escassez na literatura sobre possíveis efeitos da ressuspensão sobre sedimentos impactados por estas atividades.

2 | METODOLOGIA

A Baía de Sepetiba (Figura 1) possui 447 km² de área interna e 2.617 km² de bacia de drenagem (WASSERMAN, 2005). Atualmente, a região da baía é muito importante para o Estado do Rio de Janeiro, pois nela se encontra o Porto de Sepetiba/Itaguaí, considerado um Hub Port.

O padrão de circulação da baía é determinado pela amplitude de maré, morfologia costeira, batimetria, ventos e aporte de água doce, sendo o regime de maré semidiurno. Correntes mais intensas são formadas no canal central de maior batimetria, por outro lado, nas porções mais internas, onde as profundidades são menores, há uma perda progressiva da circulação, o que auxilia nos processos de mistura entre as águas oceânicas e interiores (FEEMA, 2006; SILVA-FILHO, 2015), entretanto ainda tem alta oxigenação, devido ao baixo tempo de residência de suas águas – 100 horas (LACERDA et al., 1994).

A ocupação industrial da Baía começou na segunda metade do século XX, quando em 1962 a Cia Empresa Ingá Industrial Mercantil se instalou na Ilha da Madeira, em Itaguaí, produzindo zinco, extraído de outros minérios que continham impurezas, como cádmio e chumbo. Um dos principais minérios utilizados era a calamina, rica em cádmio, vinda da mina de vazante em Minas Gerais (VELEZ, 2012; MONTE, 2014).

A Cia Ingá, desde a sua implantação depositou os rejeitos de sua atividade numa área próxima à indústria, entretanto por determinação da Fundação Estadual

de Engenharia e Meio Ambiente (FEEMA) foi obrigada a construir uma lagoa de contenção, entretanto nos períodos de fortes chuvas havia o transbordamento dos rejeitos que contaminavam o mangue do Saco do Engenho e posteriormente a Baía (VELEZ, 2012).

A amostragem foi realizada em março de 2011, durante a maré vazante, em 4 transectos (Figura 1). O sedimento superficial foi coletado com busca fundo do tipo Van Veen e acondicionado em sacos plásticos, mantido sob refrigeração até a chegada em laboratório. Para os ensaios de ressuspensão foi coletado também 6 L de água superficial utilizando frascos âmbar de 1 L previamente descontaminados.

Os ensaios de ressuspensão foram realizados por agitação mecânica por períodos de 1h e 24h, conforme descrito por Machado et al. (2011), utilizando 7,5 g de sedimento úmido e 100 mL de água local não filtrada. Após ressuspensão o material foi centrifugado e o sedimento foi submetido sequencialmente a uma extração fraca (HCl mol L⁻¹) e uma extração forte, em ácido nítrico concentrado, assistida por microondas (método US EPA 3051A). A extração HCl 1 mol L⁻¹ foi adotada para representar formas potencialmente biodisponíveis.

Para a extração HCl 1mol L⁻¹ as amostras de sedimento seco foram pesadas diretamente em tubo de polipropileno (falcon) de 50mL, onde adicionou-se 40 mL de solução HCl 1mol L⁻¹. A mistura foi agitada durante 16 h. Em seguida, a amostra foi centrifugada (3.000rpm/5min) e o sobrenadante foi filtrado (filtração lenta, com filtro de porosidade 0,45 µm) e armazenado em tubos de acrílico de 30mL para determinação de metais.

Após esta segunda etapa de extração, as amostras de sedimento foram lavadas para retirada da solução ácida de HCl 1 mol L⁻¹, adicionando-se água destilada ao tubo falcon, seguido de rápida agitação em vórtex, centrifugação (3.000rpm/5min) para separação do sedimento/água (procedimento repetido três vezes). Após lavagem, o sedimento foi novamente seco e homogeneizado.

A fração fortemente ligada foi determinada com a adição de 10 ml de ácido nítrico concentrado a 0,5 g de amostra de sedimento em um tubo de fluorcarbono (PFA) ou em tubo de quartzo que é selado e aquecido no em forno de micro-ondas por 5 min. O extrato obtido foi centrifugado e armazenado em tubo de acrílico de 30 mL para posterior determinação dos metais.

A determinação de metais (Cu, Fe, Mn, Ni e Pb) nos extratos obtidos foi realizada em espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Para a determinação de sulfetos voláteis em ácido (acid volatiles sulfides- AVS) nos sedimentos foi utilizado um procedimento de extração descrito por ALLEN et al. (1999). Cerca de 2 g de sedimento úmido (em duplicata para cada amostra), e adição de 20 ml de HCl 6 mol L⁻¹, e agitação magnética. O H₂S liberado foi recolhido em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. O sulfeto foi determinado espectrofotometricamente usando um equipamento FEMTO 700 plus. Os metais simultaneamente extraídos (SEM) foram determinados por ICP OES. Para a determinação do carbono orgânico

total (COT), as amostras de sedimentos, primeiramente, foram descarboxatadas com HCl 1 mol L⁻¹ e secas. Em cadinhos de porcelana, previamente calcinados, foram pesados 0,02 g de sedimento seco e macerado, sendo inseridos no módulo para amostras sólidas acoplado ao equipamento (TOC –V CPH Shimadzu) (SSM – 5000A Shimadzu). O tratamento estatístico foi realizado pelo software Statistica 10.

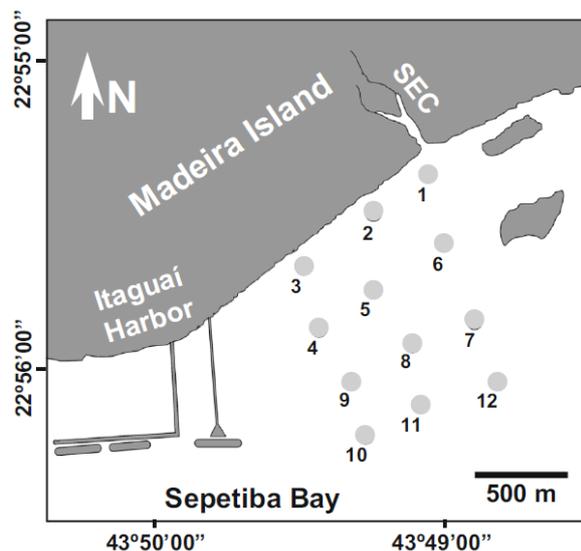


Figura 1- Pontos de coleta de sedimentos superficial na região próxima ao canal do Saco do Engenho, Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Óxidos e Hidróxidos de Ferro e Manganês

Devido a diversos processos físico-químicos, tanto os metais mais fracamente ligados (“fases trocáveis”) quanto os associados às estruturas de diversos compostos (como óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfetos e matéria orgânica) podem ser retidos nos sedimentos, caso as condições do meio não sejam alteradas (PESTANA, 1989; HERMS & GURGEL, 2012; MONTE, 2014).

Os óxidos de Fe e Mn são os principais componentes dos minerais, logo são importantes na retenção de metais em sedimentos e solos. Esses óxidos apresentam grande área superficial, que possibilitam maior capacidade de sorção, sendo geralmente encontradas correlações positivas significativas entre os óxidos e metais como, Cr, Mn e Ni (FERNANDES et al., 2011; ZHANG et al., 2014). Embora a maioria dos estudos anteriores indique que os sulfetos eram carreadores de metais importantes nos sedimentos da Baía de Sepetiba (MACHADO et al., 2008; RIBEIRO et al., 2013), Maddock et al. (2007) demonstraram em experimentos de ressuspensão que os sedimentos da Baía de Sepetiba não apresentaram AVS suficiente para alterar o pH da água ao serem oxidados com a ressuspensão.

Algumas características da baía podem ter influenciado neste resultado. A baixa

profundidade da baía, no máximo 20 m (CUNHA et al., 2002), o fato da maré ser o principal mecanismo de renovação da água (RODRIGUES et al., 1990) e o baixo tempo médio de residência (3,28 dias) (WASSERMAN,2005) o que pode ter tornado um ambiente óxico, facilitando a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Quadros 1 e 2).

Antes da ressuspensão				
Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
20,35	13553,96	284,59	1,16	43,32
30,85	11875,99	234,11	1,28	42,80
17,62	11570,35	194,34	1,37	30,82
11,69	10516,00	159,27	1,48	19,30
14,13	11998,07	184,03	1,33	25,01
7,18	7556,90	118,56	0,63	16,03
5,80	7920,31	103,99	1,21	28,29
13,96	12766,99	189,87	1,36	22,98
8,57	8873,84	150,14	1,37	14,86
5,56	7662,68	164,52	1,39	12,26
7,57	9207,89	169,22	1,40	13,80
10,19	10504,00	195,37	1,24	17,34

Quadro 1- Concentrações dos metais-traço no sedimento antes da ressuspensão (mg.kg⁻¹)

Após 1 hora de ressuspensão					Após 24 horas de ressuspensão				
Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
22,11	14,390,52	295,14	1,31	47,02	18,8	13.136,27	263,11	1,12	40,39
38,37	13,536,89	304,73	1,68	46,75	35,63	183,02	280,23	1,47	44,62
16,94	11,613,96	202,05	1,8	28,15	16,02	10.213,25	175,98	1,46	27,32
11,26	10,429,37	158,22	1,72	16,85	10,78	10.425,94	153,05	1,65	17,53
16,06	12,068,79	193,64	1,55	25,9	14,87	11.016,17	168,55	1,43	23
10,73	10,940,69	164,16	1,3	24,05	6,88	7.641,32	117,72	0,75	15
8,03	9,921,98	128,14	1,45	30,28	5,81	7.574,53	109,69	1,26	28,57
15,46	13,212,62	201,82	1,62	22,89	18,3	17.391,04	269,1	1,9	26,95
10,32	10,605,31	168,28	1,83	16,81	9,37	10.006,36	165,91	1,75	16,31
6,62	9,937,68	192,51	1,88	13,49	6,25	9.269,39	188,59	1,71	13,49
8,43	11,131,48	187,36	1,9	14,31	7,3	9.754,63	170,17	1,6	13,12
11,86	13,019,29	208,89	1,69	18,25	11,11	11.703,71	196,45	1,51	16,96

Quadro 2- Concentrações dos metais-traço no sedimento após a ressuspensão (mg.kg⁻¹)

Em 2012, Souza e colaboradores fizeram um trabalho com sedimentos coletados em três regiões da baía. Os autores elencaram neste estudo valores de Eh (potencial de oxi-redução) para ambas as regiões, classificando os sedimentos como subóxicos com presença de Mn e Fe dissolvidos e sem sulfato redução.

Na fase biodisponível, Cu e Pb tiveram correlação com Fe ou Mn em ambos

intervalos (Quadro 3), sugerindo que esses metais estão ligados aos compostos de Fe e Mn nesta fase. O Ni apenas apresentou correlação com o Fe e Mn na fração USEPA 3051a.

	Antes da ressuspensão		Após 1 hora de ressuspensão		Após 24 horas de ressuspensão			
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn		
Cu	0,75	0,77	Cu	0,72	0,85	Cu	0,58	0,80
Fe	1,00	0,84	Fe	1,00	0,85	Fe	1,00	0,85
Mn	0,84	1,00	Mn	0,85	1,00	Mn	0,85	1,00
Ni	0,28	0,20	Ni	-0,32	-0,12	Ni	0,47	0,32
Pb	0,68	0,68	Pb	0,66	0,74	Pb	0,43	0,65

Quadro 3. Correlação entre as concentrações dos metais e o teor de óxidos/hidróxidos de Fe e Mn no sedimento em todos os intervalos na fração HCl 1 mol L⁻¹ (em negrito valores significativos p < 0,05). N = 12.

3.2 Granulometria

A granulometria pode ser um regulador na biodisponibilidade dos metais em sedimentos após a ressuspensão, devido a variabilidade da composição mineralógica associada (ROBERTS, 2012). Os sedimentos compostos principalmente por fração fina (silte e argila) têm maior capacidade sorção de contaminantes, diminuindo assim a biodisponibilidade de poluentes ao meio (ZHANG et al., 2014). Os sedimentos coletados na área do Saco do Engenho apresentam percentuais acima de 70% na fração fina (Quadro 4), entretanto não houve correlação significativa entre a fração fina e as concentrações de metais.

Ponto	Areia %	Silte %	Argila %
1	5,0	87,3	7,6
2	0,0	79,7	20,3
3	1,3	87,3	11,4
4	0,3	81,2	18,4
5	0,3	83	16,7
6	20,5	70,6	8,9
7	2,4	86,5	11,1
8	0,4	82,1	17,6
9	0,9	80,8	18,2
10	1,2	81,2	17,6
11	0,3	80,5	19,2
12	0,4	82,3	17,3

3.3 Carbono Orgânico Total (Cot)

O carbono orgânico total influencia na solubilidade e na biodisponibilidade dos contaminantes metálicos em sedimentos (ZHANG et al., 2014). O gráfico 1 mostra os percentuais de COT encontrados no estudo No sedimento do intervalo de 1 hora de ressuspensão foram encontrados concentrações de COT entre 1,93 – 4,10% e após 24 horas de ressuspensão, os valores tenderam a diminuir, ficando entre 1,37 – 3,60 % (Gráfico 1).

O ponto 1 mostrou a tendência de apresentar o maior percentual em relação aos outros pontos, o que pode está relacionado a proximidade ao rio Mazomba-Cação que é o mais responsável pelo aporte de esgoto doméstico na região do Saco do Engenho (DOURADO et al., 2012).

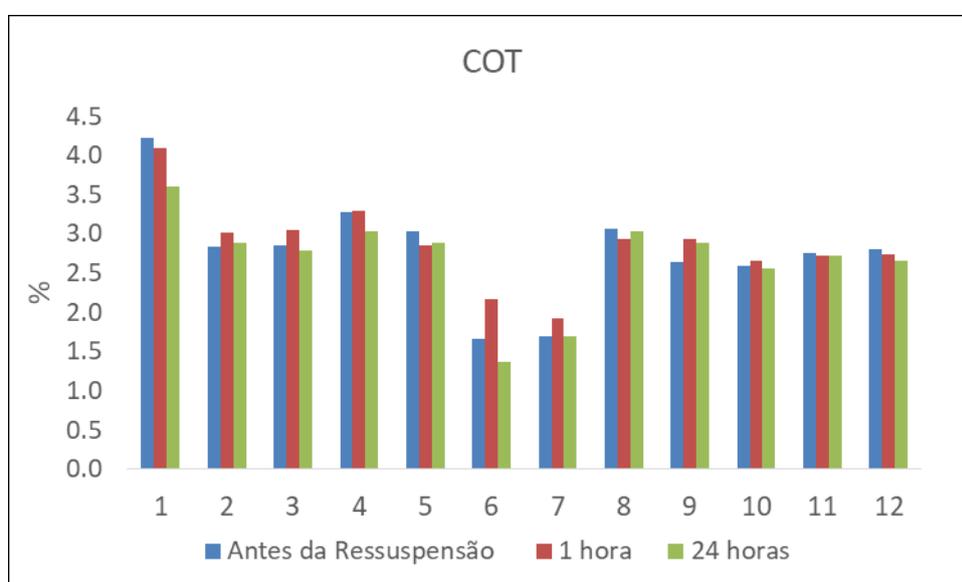


Gráfico 1- Percentual de carbono orgânico total nos sedimentos antes e depois da ressuspensão

Na fase biodisponível, Cu e Pb tiveram correlação com Fe ou Mn em ambos intervalos (Quadro 4), sugerindo que esses metais estão ligados aos óxidos de Fe e Mn nesta fase. O Ni apenas apresentou correlação com o Fe e Mn na fração fortemente ligada (Quadro 5).

Em todos os intervalos do estudo, apenas Fe e Mn tiveram correlações positivas com o COT, mostrando que na fração reativa, este fator atua apenas como complexante desses dois metais que são indicadores de processo (Quadro 4). Essa tendência não foi acompanhada pela extração US. EPA 3051a (Quadro 5), onde correlações positivas foram encontradas entre o Cu e esses parâmetros antes da ressuspensão e após 24 h de ressuspensão.

A correlação significativa entre o COT e o Cu fortemente ligado, no sedimento antes da ressuspensão, pode ser explicada pelo fato que o metal tem grande afinidade

com matéria orgânica (REIMANN & CARITAT, 1998). Em ambientes ricos em matéria orgânica a mobilidade do Cu é menor em relação aos outros metais (RIBEIRO et al., 2013).

		Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
Antes da res-suspensão	COT	0,52	0,82	0,86	0,45	0,44
Após 1 h de ressuspensão	COT	0,45	0,62	0,67	0,01	0,40
Após 24 h de ressuspensão	COT	0,49	0,69	0,72	0,52	0,37

Quadro 4. Coeficientes de correlação entre as concentrações dos metais no sedimento in natura, 1 hora e 24 horas após ressuspensão e o COT na extração HCl 1 mol L⁻¹ (em negrito estão os resultados significativos p < 0,05). N = 12.

		Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
Antes da res-suspensão	COT	0,72	0,62	0,09	0,33	-0,18
Após 1 h de ressuspensão	COT	0,29	0,37	0,03	0,15	-0,14
Após 24 h de ressuspensão	COT	0,59	0,62	0,33	0,64	0,23

Quadro 5. Coeficientes de correlação entre as concentrações dos metais no sedimento in natura, 1 hora e 24 horas após ressuspensão na extração USEPA 3051 a (em negrito estão os resultados significativos p < 0,05). N = 12.

3.4 Sulfetos (AVS)

Nos sedimentos anóxicos de rios, lagos e estuários há a redução de sulfato (SO₄²⁻) a sulfeto (sulfato redução). Os sulfetos de ferro na forma de AVS são meta-estáveis e quando em contato com cátions divalentes (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) dissolvidos no meio, ocorre a formação de sulfetos metálicos mais estáveis, atuando como um complexante de metais, o que pode controlar a biodisponibilidade dos contaminantes metálicos em condições redutoras (DI TORO et al.,1990;ALLEN et al., 1999). Os sulfetos são utilizados em alguns modelos de predição da biodisponibilidade em sedimentos, como o modelo AVS, que pode prever se há disponibilidade de cátions metálicos além do que o AVS pode reter ao ser comparado com a concentração molar dos metais simultaneamente extraídos (sums simultaneously extracted metals – Σ SEM) (DI TORO et al.,1990; USEPA, 2005).

De acordo com os estudos feitos anteriormente na baía para concentrações de AVS, MADDOCK *et al.* (2007) encontraram valores superiores a 290 $\mu\text{mol g}^{-1}$. MACHADO et al. (2008) encontraram concentrações entre 5,2–121 $\mu\text{mol g}^{-1}$ na

Enseada das Garças e RODRIGUES et al. (2017) encontraram concentrações de 14,26 a 41,46 $\mu\text{mol g}^{-1}$ na região do Saco do Engenho, Porto de Itaguaí, Coroa Grande e Ilha de Itacuruçá, sendo que os maiores resultados ficaram na área próxima ao Saco do Engenho, e foram similares ao do presente estudo.

Os resultados de Σ SEM neste estudo foram superiores aos resultados de AVS apenas nos pontos 1 e 2 (Quadro 6), que são os pontos mais próximos da principal fonte de metais para a região do Saco do Engenho.

Amostra	Σ SEM ($\mu\text{mol/g}$)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	Σ SEM/AVS	Σ SEM – AVS ($\mu\text{mol/g}$)
1	45,6	28,6	*1,6	16,9
2	50,0	1,8	*27,2	48,2
3	31,0	37,0	0,8	-5,9
4	7,8	25,0	0,3	-17,2
5	18,4	19,4	0,9	-0,9
6	13,9	18,7	0,7	-4,8
7	8,1	7,7	1,1	0,4
8	9,4	37,0	0,2	-27,5
9	6,3	37,0	0,2	-30,7
10	3,2	13,1	0,2	-9,8
11	3,9	23,9	0,2	-19,9
12	5,1	34,8	0,1	-29,7

Quadro 6- Concentração dos sulfetos voláteis em ácido (AVS), o somatório dos metais simultaneamente extraídos (SEM), a razão Σ SEM/AVS.

Potencialmente biodisponíveis.

Os resultados para o modelo AVS no presente estudo mostraram que apenas os pontos 1 e 2 não têm sulfetos suficientes para reter os metais na fase sólida. Entretanto não houve correlações significativas entre o AVS e os metais estudados em todos os intervalos nas duas extrações.

Esse comportamento pode estar relacionado ao fato da oxidação do sulfeto na ressuspensão (MADDOCK et al., 2007) e as condições óxicas encontradas na região.

4 | CONCLUSÃO

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

Foi verificado que alguns dos metais estudados (Cu e Pb) apresentaram maiores concentrações na fração reativa, sugerindo que na região do Saco do Engenho esses

metais-traço têm biodisponibilidade potencial elevada, o que pode trazer riscos à biota local. Os intervalos de ressuspensão apresentaram maiores diferenças (para a maioria dos metais) no intervalo de 1 hora na extração HCl 1 mol L⁻¹, sugerindo que uma possível dragagem poderia afetar a biodisponibilidade dos metais. Estes efeitos devem ser considerados para as avaliações de riscos associados a dragagens.

REFERÊNCIAS

ALLEN, H.E.;FU, G.; BOOTHMAN, W.;DI TORO, D.; MAHONY, J.D.,. Determination of acid volatile sulfides and selected simultaneously extractable metals in sediment. **United States Environmental Protection Agency Report** 821/12-91/100, Washington, DC. 1999

BEYER, W.N.; PATTEE, O. H.;SILEO, L.;HOFFMAN, D. J.; MULHERN, B. M. Metal Contamination in Wildlife Living Near Two Zinc Smelters. **Environmental Pollution**, v. 38, p. 63-86, 1985.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 454 de 1º de novembro de 2012.**

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

CANTWELL,M.G.; BURGESS,R.M.; KING,J.W. Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions. **Chemosphere**, n.73, p.1824-1831, 2008.

CAPPUYNS,V.; SWENNEN, R.; DEVIVIER,A. Dredged river sediments: potential chemical timebombs? A case study. **Water, Air, Soil and Pollution**, v.171,p. 49-66, 2006.

COTOU,E.;GREMARE,A.; CHARLES,F.; HATZIANESTIS,I. Potential toxicity of resuspended particulate matter and sediments: Environmental samples from the Bay of Banyuls-sur-Mer and Thermaikos Gulf. **Environment International**, n. 25, p.2521 -2532,2005.

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

DI TORO, D.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKS, M. B.; MAYR, S. M.; REDMOND, M. S. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 9, p. 1487-1502, 1990.

DOURADO, F; CUNHA,J; LIMA, A; PALERMO, N. **Os novos empreendimentos na Baía de Sepetiba e o passivo ambiental da CIA Mercantil e industrial Ingá.** Baía de Sepetiba Estado da arte. Corbã: Rio de Janeiro. p 253-262.2012.

EGLEETON, J.; THOMAS, K.V.A. Review of Factors Affecting the Release and Bioavailability of Contaminants During Sediment Disturbance Events. **Environment International**, v.30, p.973-980,2004.

FERNANDES, L.; NAYAK, G.N.; ILANGOVAN,D.; BOROLE,D.V. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, n.91, p.388–99,2011.

- GERHARDT,S.; SCHINK,B. Redox changes of iron caused by erosion, resuspension and sedimentation in litoral sediment of a freshwater lake. **Biogeochemistry**, v.74, p. 341–356. 2005.
- GOMES, F.C.; GODOY,J.M.; GODOY, M.L.D.P.; CARVALHO,Z. L.; LOPES, T.R.; SANCHEZ – CABEZA, J.A.; LARCERDA, L.D.; WASSERMANN, J.C. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. **Marine Pollution Bulletin**,n. 59, p- 123 -133, 2009
- HERMS,F, GURGEL, M. **Distribuição de metais pesados nos sedimentos da Baía de Sepetiba, RJ**. Baía de Sepetiba Estado da arte. Corbã: Rio de Janeiro. p 151-177.2012.
- HIRST, J.M.; ASTON, S.R. Behaviour of Copper, Zinc, Iron and Manganese during Experimental Resuspension and Reoxidation of Polluted Anoxic Sediments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, n.16, 549-558, 1983.
- LACERDA,L.D., GRAÇA,N.M., QUINTANILHA,M.C. **Bibliografia sobre a contaminação por metais pesados em ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro**. Universidade Federal Fluminense/ Programa de Geoquímica. 54p.1994.
- LUIZ-SILVA, W. ; MACHADO, W. ; MATOS, R.H.R. . Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1490-1500, 2008.
- MACHADO, W.; SANTELLI, R. E.; CARVALHO, M.F.; MOLISANI, M.M.; BARRETO, R.C.; LACERDA, L.D. Relation of Reactive Sulfides with Organic Carbon, Iron, and Manganese in Anaerobic Mangrove Sediments: Implications for Sediment Suitability to Trap Trace Metals. **Journal of Coastal Research**, v. 24, p. 25-32, 2008.
- MACHADO,W.; RODRIGUES, A.P.C.;BIDONE, E.D.;SELLA,S.M.;SANTELLI, R.E. Evaluation of Cu potential bioavailability changes upon coastal sediment resuspension: an example on how to improve the assessment of sediment dredging environmental risks. **Environmental Science and Pollution Research**, n.18, p.1033-1036, 2011.
- MADDOCK,J.E.L.; CARVALHO,M.F.; SANTELLI,R.E.; MACHADO,W. Contami- nant Metal Behavior During Re-suspension of Sulphidic Estuarine Sediments. **Water, Air and Soil Pollution**, n.181,p.193-200, 2007.
- MOLISANI, M. M.; MARINS, R. V.; MACHADO, W.; PARAQUETTI, H. H. M.; BIDONE, E. D.; LACERDA, L. D. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. **Regional Environmental Change**, v. 4, p. 17-27, 2004.
- MONTE,C.N. **Análise da biodisponibilidade de metais a partir de ensaio de ressuspensão de sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação de mestrado (Mestrado em geociências – geoquímica ambiental). Programa de Pós Graduação em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2014.
- MONTE,C.N.; RODRIGUES, A,P.C.;CORDEIRO, R.C.; FREIRE,A.S.; SANTELLI, R.E.; MACHADO,W. Changes in Cd and Zn bioavailability upon an experimental resuspension of highly contaminated coastal sediments from a tropical estuary. **Sustainable Water Resources. Management**, n. 1, p. 332-335, 2015.
- MORSE, J.W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. **Marine Chemistry**, n. 46, p.1-6, 1994.
- NIENCHESKI, L.F; JAHNKE,R.A. Benthic Respiration and Inorganic Nutrient Fluxes in the Estuarine Region of Patos Lagoon (Brazil). **Aquatic Geochemistry**, n.8, p. 135–152, 2002.

NORSETH, T. Environmental pollution around nickel smelters in the Kola Peninsula (Russia). **Science of the Total Environment**, v. 148, p. 103-108, 1994

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Revista Virtual Química**, V.3, n.2, p.88-102. 2011.

PESTANA, M. H.D. **Partição geoquímica de metais pesados em sedimentos estuarinos nas Baías de Sepetiba e da Ribeira, RJ**. Dissertação de mestrado em geociências – geoquímica. Universidade Federal Fluminense. 211p 1989.

RIBEIRO, A.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SANTOS, J.O.; DANTAS, E.; CONTRIM, M.E.B.; FIGUEIRA, R.C.L.; FILHO, E.V.S.; WASSERMAN, J.C.; SANTOS, J.O. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, n.68, p.55-63. 2013.

ROBERTS, D.A. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. **Environment International**, n. 40, p.230–243, 2012.

RODRIGUES, A.P.C.; LEMOS, A.P.; MONTE, C.N.; RODRIGUES, S.K.; CESAR, R.G.; MACHADO, W. Environmental risk in a coastal zone from Rio de Janeiro state (Brazil) due to dredging activities. In: ARAÚJO, CVM & SHINN, C. Ecotoxicology in Latin America. Nova Publishers, New York, pp. 183-200. 2017

RODRIGUES, S.K.; ABESSA, D.M.S.; RODRIGUES, A.P.C.; SOARES-GOMES, A.; FREITAS, C.B.; SANTELLI, R.E.; FREIRE, A.S.; MACHADO, W. Sediment quality in a metal-contaminated tropical bay assessed with a multiple lines of evidence approach. **Environmental Pollution**, n. 228, p 265-276, 2017

SAULNIER, I. ; MUCCI, A. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. **Applied geochemistry**, n.15,p. 191- 210. 2000.

SILVA-FILHO, L.C.R. **Análise da gestão costeira em baías: o caso da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado no Programa de Planejamento Energético) COPPE- UFRJ, 2015.

TORRES, R.J.; ABESSA, D.M.S.; SANTOS F.C.; MARANHO, L.A.; DAVANSO, M.B.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A.A. Effects of dredging operations on sediment quality: contaminant mobilization in dredged sediments from the Port of Santos, SP, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, n. 9, p. 420–43, 2009.

URBAN, S. R.; CORRÊA, A. X.R.; SCHETTINI, C.A. F.; SCHWINGEL, P. R.; SPERB, R. M.; RADETSKI, C.M. Physicochemical and ecotoxicological evaluation of estuarine water quality during a dredging operation. **Journal of Soils and Sediments**, n. 10, p. 65-76, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted acid digestion of sediments, soils, sludge and oils**. Method 3051, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 1994.

VÉLEZ, M.V.N. **Meio ambiente, informação e mobilização social: a degradação da Praia de Sepetiba**. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência da Informação) Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

WARNKEN, K.W.; GILLI, G.A.; DELLAPENNA, T.M.; LEHMAN, R.D.; HARPER, D.E.; ALLISON, M.A. The effects of shrimp trawling on sediment oxygen consumption and the fluxes of trace metals and nutrients from estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, n.57, p. 25–42.2003.

WASSERMAN, J.C. **O impacto da mobilização química de metais durante um serviço de dragagem na Baía de Sepetiba para o terminal marítimo da CSA. Mobilidade de metais em**

Sepetiba. Universidade Federal Fluminense. 2005.

WASSERMAN, J.C.; WASSERMAN, M.A.V.; BARROCAS,P.R.G.; ALMEIDA,A.M. Predicting pollutant concentrations in the water column during dredging operations: Implications for sediment quality criteria. **Marine Pollution Bulletin**, n. 108, p. 24-32, 2016.

ZHANG, X., YANG, L., LI, Y., LI, H., WANG. W., YE, B. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, p. 2261–2273, 2012.

ZHANG ,C.;ZHI-GANG YU, Z.; ZENG, G.; JIANG,M.; YANG,Z.;CUI,F.; ZHU,M.; SHEN,L.;HU, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**, n. 73, p. 270-281, 2014.

ANOMALIAS GEOQUÍMICAS DE ESTRÔNCIO NO ESTADO DE ALAGOAS E PERSPECTIVAS DE MINERALIZAÇÕES

Enjolas de Albuquerque Medeiros Lima

Geólogo, Dr. - Pesquisador em Geociências da CPRM/SGB
Recife - Pernambuco

Melissa Franzen

Geóloga, Dra. - Pesquisadora em Geociências da CPRM/SGB
Recife - Pernambuco

Fernanda Soares de Miranda Torres

Geóloga, M.Sc. - Pesquisadora em Geociências da CPRM/SGB
Recife - Pernambuco

RESUMO: No estado de Alagoas foi executado pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM, um mapeamento geoquímico de baixa densidade, envolvendo aspectos ambientais e prospectivos. Este trabalho incluiu a coleta e análises químicas de amostras de solo, águas de drenagem e de abastecimento público e sedimentos de corrente. Neste trabalho é destacado o estrôncio, salientando-se uma anomalia significativa de 1.970,8 mg.Kg⁻¹ obtidos na região de São Miguel dos Milagres, sobre os estratos sedimentares da Formação Maceió. Como o principal mineral de estrôncio, a celestita, é encontrado na natureza associado à evaporitos, e a Formação Maceió abriga em diversos locais anidrita e halita em seus estratos, infere-se a possibilidade de ser

encontrada celestita associada a evaporitos em subsuperfície. Outros teores pouco mais elevados de estrôncio foram encontrados sobre o substrato cristalino, mas refletem tão somente a variação da composição litológica regional, em função da sua alcalinidade.

PALAVRAS-CHAVE: Mapeamento geoquímico, celestita, sal-gema.

ABSTRACT: In Alagoas State, a low density geochemical mapping was carried out by the Geological Survey of Brazil (CPRM), involving environmental and prospective aspects. This work included the collection and chemical analyzes of soil samples, drainage and public water supply and stream sediments. In this work the strontium is observed in relation to high values found, highlighting a significant anomaly of 1,970.8 mg.Kg⁻¹ obtained in the region of São Miguel dos Milagres, on the sedimentary strata of the Maceió Formation. As the main strontium mineral, celestite, is found in nature associated with evaporites, and since the Maceió Formation shelters in several anidrite and halite sites in its strata, it is inferred the possibility of being found celestite associated to evaporites in subsurface. Other slightly higher strontium contents were found on the crystalline substrate, but only reflect the variation of the regional lithologic composition, due to its alkalinity.

KEYWORDS: Geochemical mapping, celestite, rock salt.

INTRODUÇÃO

Foi executado pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM, um trabalho de mapeamento geoquímico intitulado Projeto Geoquímica de Baixa Densidade, cobrindo o estado de Alagoas com 27.767 Km², que logrou coletar 265 amostras de sedimentos superficiais de fundo, representando bacias de drenagens com áreas inferiores a 100 Km², 167 amostras de águas de drenagens e 130 amostras de água de abastecimento. Em solos, foram coletadas 45 amostras no horizonte B, perfazendo 4 amostras por folha de 1:100.000, ou seja, 4 amostras a cada 30.000 Km².

As amostras de sedimento de corrente foram postas à secagem a uma temperatura de 40°C, peneiradas na fração < 80 mesh (0,177 mm), com abertura ou extração por água-régia e determinação química realizada por ICP-MS.

A origem do Sr pode ser hidrotermal associada a veios de pegmatitos, endógeno plutônico associado a carbonatitos (Biondi, 2003), ou sedimentar em depósitos de evaporitos (Koljonen, 1992). Nas rochas sedimentares, onde ocorrem as principais jazidas, precipita como carbonato e sulfato e está presente junto com halita (NaCl) e anidrita (CaSO₄). Os minerais de minério são celestita (SrSO₄) e estroncianita (SrCO₃).

Estrôncio é um metal alcalino terroso não encontrado livre na natureza, e pode substituir o Ca, K e Ba nos retículos cristalinos. Cristaliza-se nos plagioclásios e feldspatos potássicos durante o processo de diferenciação magmática e ocorre como carbonatos e sulfatos em processos hidrotermais. É enriquecido nas rochas alcalinas e carbonatitos. É utilizado na medicina, no refino de açúcar, na síntese da gema fabulita (titanato de estrôncio), fogos de artifício (nitratos), composição de pigmentos (cromatos), fabricação de cerâmicas, na medicina, na odontologia, imãs de ferrita, ligas metálicas e cremes dentais. É também utilizado em prospecção geoquímica de sedimentos de corrente na procura carbonatitos e depósitos tipo cobre pórfiro. As principais jazidas situam-se na China, Espanha, México, Argentina, Marrocos, Irã e Paquistão (USGS, 2011), predominantemente no hemisfério norte. No Brasil há apenas um pequeno depósito não comercial de celestita em rochas sedimentares (Bacia do Apodí), em Gov. Dix-Sept Rosado - RN, e uma ocorrência de celestita na Bacia do Araripe, em Santana do Cariri - CE (Lima Filho et al, 1994) associadas à gipsita e calcários.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em sedimentos de corrente, do ponto de vista estatístico, os teores de estrôncio (Sr) apresentaram um valor mínimo de 0,8 mg.Kg⁻¹, máximo de 1.070,8 mg.Kg⁻¹, mediana de 23,4 mg.Kg⁻¹, média de 58,0 mg.Kg⁻¹ e um alto desvio padrão de 140,0

mg.Kg⁻¹. A mediana calculada encontra-se muito abaixo da faixa do Clarke (384 mg.Kg⁻¹) e da média crustal (316 mg.Kg⁻¹).

Teores excepcionalmente elevados de Sr foram identificados no litoral norte de Alagoas, mais especificamente na foz do Riacho Manimbu, em São Miguel dos Milagres, obtendo-se um valor máximo de 1.970,8 mg.Kg⁻¹ (Fig. 1). Esta anomalia está fortemente correlacionada com o Ca e se situa sobre estratos sedimentares da Formação Maceió, do Cretáceo (Eo-Alagoas), constituída por folhelhos cinza esverdeados com intercalações síltico-arenosas (Campos Neto et al., 2007). Destaque-se que nesta Sub-bacia Alagoas, ocorrem folhelhos betuminosos com anidrita e evaporitos na região de Maceió.

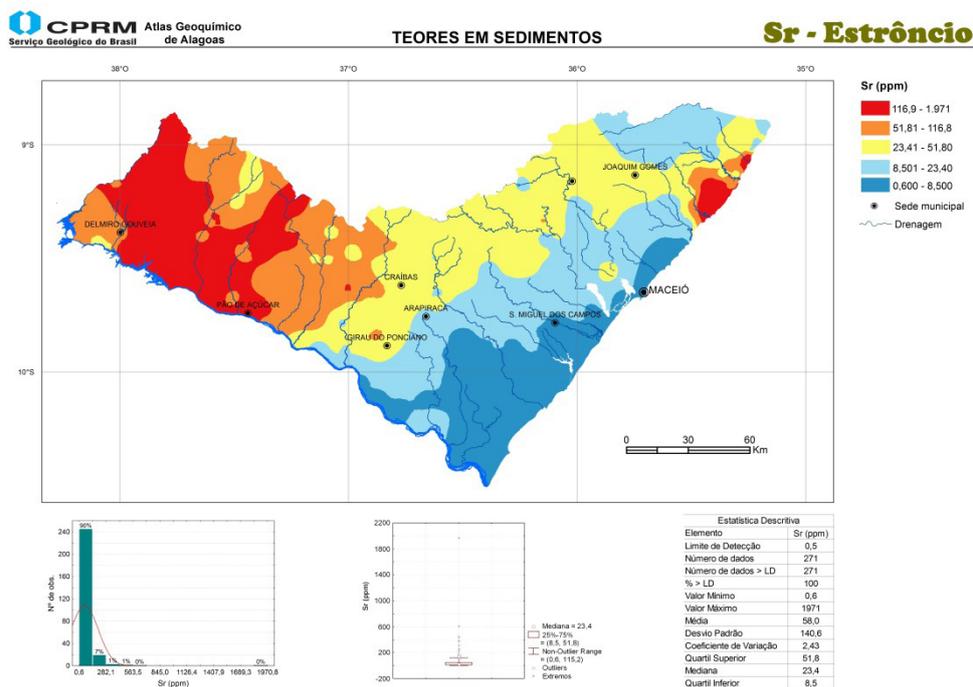


Figura 1 – Mapa de teores interpolados de estrôncio em sedimentos de corrente no estado de Alagoas.

Observa-se ainda que teores estatisticamente anômalos de Sr foram detectados em águas de drenagem, na região de São Miguel dos Milagres, atingindo valor máximo de 6,58 mg/L (Fig. 2).

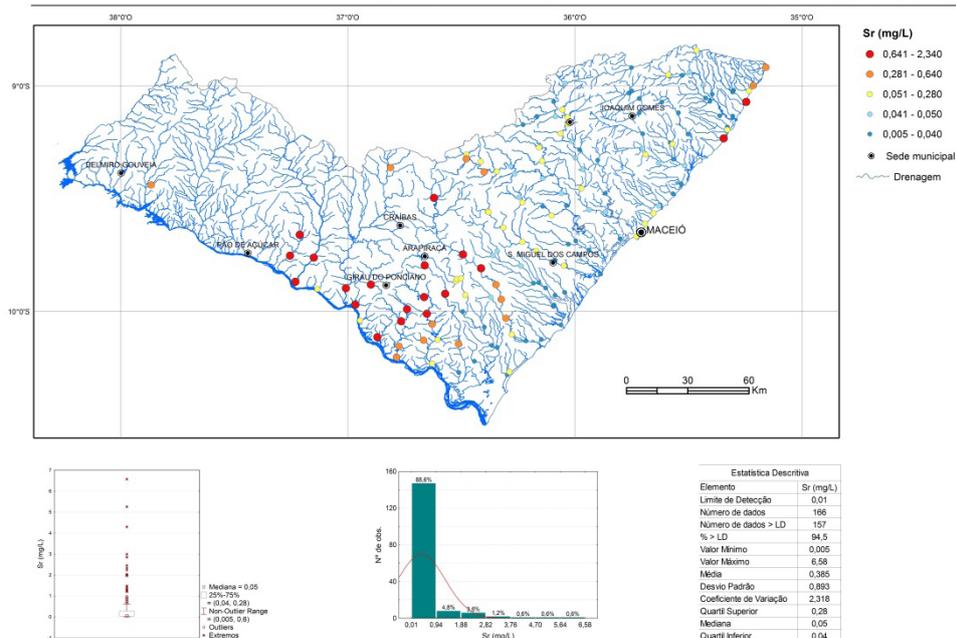


Figura 2 – Mapa de teores de estrôncio em águas de drenagem no estado de Alagoas.

Merecem destaque os teores entre 450 e 600 mg.Kg⁻¹ em sedimentos de corrente situados sobre monzogranitos da Suíte Intrusiva Serra do Catu em Pão de Açúcar (Fig. 1). Teores pouco mais elevados obtidos em águas de drenagem, (Fig. 2) situam-se predominantemente na região centro-sul do território alagoano onde ocorrem rochas de composição mais alcalina.

Quanto aos valores mais destacados e a anomalia de 1.970,8 mg.Kg⁻¹ obtidos na região costeira de São Miguel dos Milagres, sobre os estratos sedimentares da Formação Maceió, é necessário considerar o contexto geológico desta Unidade sedimentar. Em Alagoas, nas cercanias de Maceió, é conhecido desde 1941, um depósito comercial de sal-gema (halita) em subsuperfície associados a folhelhos betuminosos com anidrita, informalmente denominados de evaporitos “Paripueira” (Feijó, 1994). Conforme Mendes *et al.* (2012), as jazidas de salgema ocorrem na base do Membro Ibura, parte da Formação Maceió, de idade cretácica (Aptiano), no intervalo de profundidades de 900 até 1160 m. Existem três áreas clássicas de ocorrência de salgema no estado: a do Pontal de Coruripe, a da Região Metropolitana de Maceió e a que se estende do Aeroporto de Palmares à Barra de Santo Antônio. A extensão dessas áreas é avaliada em 1.000 km², em subsuperfície, aparentemente separadas por altos estruturais.

CONCLUSÕES

A distribuição geral dos valores de estrôncio em águas e sedimentos sugere que este elemento está principalmente incorporado nos plagioclásios e feldspatos

potássicos das rochas regionais, bem como nos calcários metamórficos. Os teores mais expressivos devem representar rochas com maior um conteúdo em feldspatos, naturais em rochas sieníticas, tonalíticas e calcíferas do substrato ou ainda relacionados a corpos grabro-anortosíticos. Os teores das águas também devem refletir tal comportamento. Desta forma, os teores pouco elevados verificados sobre rochas cristalinas situam-se em torno da faixa de concentração média mundial obtida nestes tipos de rochas (granodioritos – 450 mg.Kg⁻¹), indicando uma flutuação de valores do *background*, em função da variação alcalinidade da paisagem rochosa, não sendo assim indicativo de prospectividade.

A anomalia de Sr em São Miguel dos Milagres ressalta a grande possibilidade para a existência de mineralização de celestita nesta área. Considerando o fato da Formação Maceió abrigar em áreas diversas, anidrita e halita em seus estratos, e como a celestita sempre ocorre associada à evaporitos, o nível de prospectividade é potencialmente ampliado para uma possível associação com evaporitos em subsuperfície ainda não conhecida. Assim, são recomendáveis trabalhos prospectivos posteriores que comportem maior detalhe, incluindo estudos geofísicos no litoral e na plataforma rasa adjacente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIONDI, J.C. 2003. **Processos Metalogenéticos dos depósitos minerais do Brasil**. São Paulo: oficina de texto. 528 pag.

CAMPOS NETO, O. P. de A.; LIMA, W. S.; CRUZ, F. E.G. 2007. Bacia Sergipe-Alagoas. In: **Boletim de Geociências. PETROBRÁS**. V.15 Nº 2. Maio/nov. 2007. Rio de Janeiro. 200p.

FEIJÓ, F. J. Bacias de Sergipe e Alagoas. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v.8, n.1, p.149-161, 1994.

Koljonen, T. (1992). **The geochemical atlas of Finland**, Part 2: Till Espoo: Geological Survey of Finland. 1992. 218 p., anexos.

LIMA FILHO, M. F., PEDROSA, F. J. A., MEDEIROS, A. B., BRITO, M. F. I., ARAÚJO, R. D., NÓBREGA, V. A., MOTA, J. A. 1994. Geologia da Bacia do Cabo- PE. In: Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 3, Rio Claro. **Boletim**. Rio Claro, 45-46.

MENDES, MORAES, SILVA & LIMA 2012. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado de Alagoas. Escala 1: 250.000 (Apresentação).

U.S. Geological Survey, 2011, **Mineral commodity summaries 2011**: U.S. Geological Survey, 198 p.

TEORES ANÔMALOS DE CROMO EM ASSOCIAÇÃO COM COBRE, FERRO E NÍQUEL NA REGIÃO DE JOAQUIM GOMES, NORDESTE DO ESTADO DE ALAGOAS

Melissa Franzen

Geóloga, Dra. - Pesquisadora em Geociências da CPRM/SGB

Recife - Pernambuco

Enjolas de Albuquerque Medeiros Lima

Geólogo, Dr. - Pesquisador em Geociências da CPRM/SGB

Recife - Pernambuco

Fernanda Soares de Miranda Torres

Geóloga, M.Sc. - Pesquisadora em Geociências da CPRM/SGB

Recife - Pernambuco

RESUMO: Este trabalho visa apresentar alguns resultados do levantamento geoquímico de baixa densidade desenvolvido pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) no estado de Alagoas, visando abordar aspectos geoquímicos tanto prospectivos quanto ambientais. Os materiais enfocados neste trabalho são amostras de sedimento de corrente, com extração em água régia e análise por ICP-AES/MS. A estatística descritiva forneceu os percentis (25%, 50% e 75%), os limiares acima dos quais os teores podem ser considerados anômalos e o mapa geoquímico de superfície interpolada apresenta a distribuição espacial dos teores de cromo. Objetivou-se o estabelecimento dos níveis de *background*, a indicação de potencial prospectivo

e de alerta ambiental. A anomalia principal de cromo na região nordeste do estado, associada a elevados teores de cobre, ferro e níquel, sugere potencial prospectivo apesar da composição geológica do substrato ser considerada metalogeneticamente desfavorável. Infere-se a possibilidade da existência de corpos máfico-ultramáficos de pequena expressão superficial, não cartografados na escala do mapa, capazes de abrigar este tipo de associação geoquímica.

PALAVRAS-CHAVE: mapeamento geoquímico regional, prospecção geoquímica, cromo, sedimento de corrente.

ABSTRACT: This work present some results of low density survey in sediments of Alagoas, which identify a chromium anomaly, associated with copper, iron and nickel. Although the geology is unfavorable, evidences suggest potential prospectivity.

KEYWORDS: Regional geochemical mapping, geochemical prospecting, chromium, stream sediments.

INTRODUÇÃO

O mapeamento geoquímico de baixa densidade é utilizado na pesquisa mineral preliminar para detectar alvos para posterior

detalhamento, uma vez que ressaltam teores anômalos em áreas com potencial geológico para prospecção de bens minerais. Esta ferramenta tem sido utilizada em países com extensas áreas territoriais, como a Rússia, a China, o Canadá e os EUA, por exemplo, que posteriormente adensaram a sua malha amostral com programas de detalhamento. No Brasil, esta metodologia já foi aplicada aos levantamentos geoquímicos regionais dos estados de Pernambuco, Paraíba, Ceará, Pará, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Roraima, entre outros.

O objetivo do levantamento geoquímico de baixa densidade no estado de Alagoas é reconhecer a paisagem geoquímica, associar as anomalias geoquímicas às ocorrências minerais e às condições metalogenéticas expostas pelo binômio litologia-estrutura e assim indicar áreas com potencial prospectivo. São também verificadas se tais anomalias, litogênicas ou antropogênicas, podem causar danos ao meio ambiente.

Foi focado neste trabalho parte dos resultados do levantamento, relativos a uma associação polimetálica anômala identificada na região de Joaquim Gomes e entorno, onde até então nenhuma ocorrência mineral tinha sido relatada, ampliando assim o conhecimento sobre o potencial mineral do estado.

EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram utilizadas 265 amostras de sedimentos de corrente, coletadas em pontos representativos de bacias de drenagens inferiores a 100 km². As amostras sólidas foram secas à temperatura em torno de 40°C, peneiradas na fração < 80 mesh (0,177 mm) e analisadas por ICP-EAS/MS na SGS Geosol, após extração com água-régia, para 53 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr).

Os teores elementares são apresentados em mapas geoquímicos através de superfície interpolada, pelo método Inverso Quadrado da Distância, executado através do software ArcGis, versão 10.2.

A classificação foi estabelecida com base nos intervalos dos quartis, inferior (25%), mediana (50%) e superior (75%), obtidos em análise de dispersão para cada conjunto de dados. Essa classificação estatística destaca o intervalo interquartis (25-75%), que inclui 50% da dispersão dos dados e pode ser considerado como um intervalo de background do conjunto de dados, tendo como limiar (threshold) o valor materializado pelo quartil superior (75%). Os valores de outliers e os percentis de 90% e 98% são considerados extremos e utilizados em comparação com os teores médios crustais e de referência ambiental.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estado de Alagoas, foram identificados 152 pontos com resultados de Cr acima do N1 (37,3 ppm), limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, estipulado pela Resolução n. 454 (CONAMA, 2012). Os resultados estatísticos definiram uma mediana (54 ppm) que também se encontra acima do N1, e um quartil superior (159 ppm) situado acima do N2 (90 ppm), limiar acima do qual se prevê maior probabilidade dos efeitos mencionados. A Figura 1 apresenta os teores de cromo interpolados em sedimentos de corrente.

Os valores mais elevados de Cr se encontram majoritariamente no nordeste do estado, nos municípios de Joaquim Gomes (1.871 ppm), Colônia Leopoldina (1.548 ppm) e São Luis do Quitunde (1.418 ppm). Ocorre uma faixa anômala que se estende pelo litoral desde Maragogi (1.310 ppm), Porto Calvo (1.073 ppm), Porto de Pedras (489 ppm), Maceió (611 ppm) e Barra de São Miguel (556 ppm).

Além do Cr, outros metais apresentaram os maiores teores em Alagoas, precisamente no município de Joaquim Gomes, entre eles: Cu (154,7 ppm), Fe (5,4%) e Ni (214,6 ppm). Esta associação polimetálica anômala, aliada a uma larga distribuição espacial dos teores, configuram metalotectos favoráveis com um bom potencial prospectivo. Por outro lado, as litologias essencialmente félsicas da área não justificam tais teores. Como a escala de observação dos mapas utilizados é regional, rochas básicas e ultramáficas de expressão superficial reduzida não aparecem ou não foram cartografadas e a existência destas ressaltaria condições mais promissoras de mineralizações.

Adicionalmente, os valores relativamente altos que se estendem pelo litoral, por se encontrarem muito acima do N2 CONAMA, constituem uma preocupação ambiental, e indicam um amplo halo de dispersão desta previsível mineralização, provocada pelas condições hídricas da região. Registre-se que o cromo está certamente contido na cromita (Cr_2O_3) e esta por ser um mineral resistato apresenta sempre boa dispersão clástica nos sedimentos de corrente.

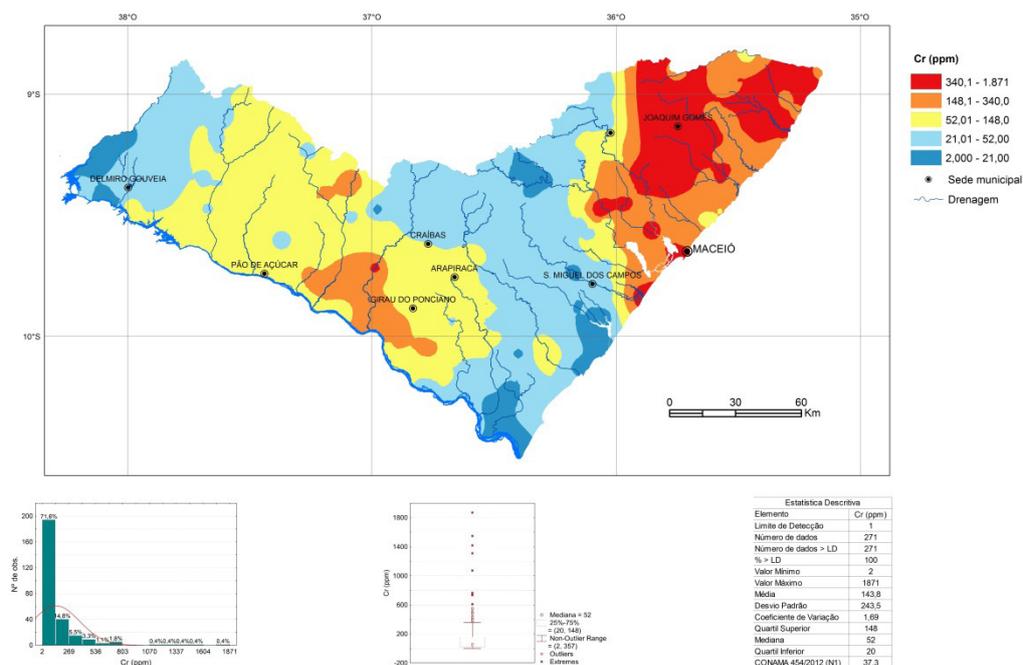


Figura 1. Mapa dos teores de cromo interpolados em sedimentos de corrente.

Os teores médios de Cr na crosta superior (35 ppm) são relativamente baixos devido à abundância de rochas félsicas, onde se apresentam mais empobrecidos, como os granitos (4 ppm), calcários (10 ppm) ou granodioritos (20 ppm). Já o teor médio mundial relativo à crosta continental (100 ppm) é 2/3 maior devido à maior participação de rochas básicas (200 ppm) e, secundariamente, ultramáficas (2.000 ppm).

Considerando que os teores máximos de Cr identificados em Joaquim Gomes (1.871 ppm e 1.548 ppm) representam enriquecimentos de 5.345% e 4.433%, respectivamente, em relação à citada média mundial na crosta superior (35 ppm), e que na região predominam rochas félsicas da Suíte Intrusiva Itaporanga (granitoides cálcio-alcálicos de médio à alto K), que do ponto de vista metalogenético, não são litologias favoráveis ao enriquecimento de Cr, portanto, a origem e potencialidade desses teores devem ser relacionadas a rochas ultramáficas.

As encaixantes são metagranitoides e ortognaisses do Complexo Belém de São Francisco posicionados a norte e oeste dos granitoides e, como embasamento aflorando ao sul dos granitoides e se estendendo por toda a região centro-leste do estado, encontram-se os paragnaisses do Complexo Arapiraca, que possuem intercalações metamáficas, metaultramáficas, além de jazimentos minerais polimetálicos (Cu, Fe, Ti e Au). Portanto, apenas o embasamento apresenta um contexto geológico favorável à mineralização de Cr.

Nos principais modelos de depósitos, o Cr é associado a rochas máficas e ultramáficas e relacionado aos Elementos do Grupo da Platina (EGP), ocorrendo em

depósitos estratiformes tipo *Merensky Reef* e *Bushveld*, ou podiformes tipo Alpino (Licht *et. al.* 2007).

O modelo de depósito estratiforme se caracteriza por grandes maciços diferenciados marcados por bandamento ígneo rítmico, com dezenas a centenas de quilômetros de extensão. Já nos depósitos podiformes, a cromita hospeda-se em ofiolitos, que constituem fragmentos obductados de rochas ultramáficas do manto sobre rochas do continente e, neste caso, ocorrem como *pods* e lentes, constituindo depósitos pequenos e com geometrias muito variadas. A jazida de cromita de Nova Caledônia ilustra esse tipo de jazimento magmático.

Neste estudo, os EGP + Au, que poderiam dar indicação do protólito magmático (se estratiforme ou ofiolítico) e seu ambiente tectônico, ou não foram analisados (Os, Ir, Ru, Rh), ou obtiveram resultados abaixo dos limites de detecção (Pt, Pd, Au). Entretanto, Suita & Hartmann (1997) defendem que os teores de EGP + Au, em rocha total, não seriam suficientes para esclarecer a origem dos Complexos Máfico-Ultramáficos (CMU), geralmente deformados, metamorfizados e/ou hidrotermalizados, fazendo-se necessária uma completa avaliação dos processos petrológicos ígneos e metamórficos envolvidos.

Considerando o conjunto amostral do estado, não foram identificadas correlações entre Cr e alguns dos principais elementos relacionados: Mg (-0,1), Fe (0,14), Ti (0,24). Reduzidas correlações foram identificadas com Cu (0,43) e Ni (0,62). E elevadas correlações se revelaram inesperadamente com Mo (0,89) e W (0,89), que entre si também se apresentam correlacionados (0,82). Outras correlações elevadas na área se deram entre Hf e Zr (0,91), porém, estes não se correlacionam significativamente com o Cr (Zr 0,31; Hf 0,36).

Apesar da coincidência em área das anomalias geoquímicas desses elementos, correlacionados ou não com o Cr, aparentemente, tem-se duas afinidades distintas na área, sendo uma representada pelo enriquecimento de Mo, W, Hf e Zr em granitoides ou fluídos hidrotermais; e outra fonte menos depletada, representada por uma composição mais básica (Cr, Cu e Ni).

A presença de rochas máficas e ultramáficas na área não é relatada na literatura, porém, o mapeamento geológico em escala de maior detalhe é 1: 250.000 (Silva Filho *et al.*, 2002; Mendes *et al.*, 2012), então, não se pode excluir a possibilidade de haver CMU de pequenas dimensões ainda não cartografados.

A hipótese de haver CMU que justifiquem os teores anômalos de Cr, se comprovada, provavelmente tratar-se-ia proveniente de: i) fragmentos de rochas metaultrabásicas de pequena expressão oriundos do Complexo Arapiraca e capturados como xenólitos na ascensão dos granitoides da Suíte Intrusiva Itaporanga; ii) provenientes do próprio Complexo Arapiraca, caso se comprove que ele se estende até as proximidades dos granitoides; ou iii) oriundos de intrusão ultramáfica posterior posicionada nas imediações de Joaquim Gomes.

Corroborar a hipótese de um protólito magmático para os teores de Cr o fato da

Suíte Intrusiva Itaporanga (granitoides classificados como granodioritos, monzogranitos e até sienogranitos) ser interpretada como um magmatismo tardi a pós-orogênico, cujas assinaturas geoquímicas magnesianas à potássicas indicam magmas derivados do manto e modificados por componente de subducção (modificado de Mendes & Medeiros, 2009). Posteriormente, o conjunto teria sido afetado por zonas de cisalhamento e fraturas, que podem ter remobilizado e justaposto fragmentos de CMU junto aos granitoides.

CONCLUSÕES

Os altos valores registrados no nordeste do estado sugerem uma investigação geoquímica mais detalhada, pois apesar da predominância de rochas ácidas leucocráticas metalogeneticamente desfavoráveis ao enriquecimento de Cr, não se pode descartar a possibilidade de existência de mineralização em CMU de pequena expressão superficial ainda não cartografados.

Em função da extensão em área da anomalia geoquímica e da associação polimetálica identificada, credita-se à área de Joaquim Gomes um bom potencial prospectivo. Já os teores anômalos relativamente mais baixos que se estendem pelo litoral norte, passando por Maceió até Barra de São Miguel devem ser atribuídos à dispersão hidromórfica.

Por fim, sugere-se uma investigação geoquímica mais detalhada, incluindo concentrados de bateia, para melhor avaliar o potencial prospectivo de Joaquim Gomes e municípios vizinhos, e também para identificar no litoral alagoano se estes discretos focos de contaminação ambiental representam algum risco à saúde humana.

REFERÊNCIAS

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução n. 454** Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional (2012).

Licht, O.A.B. **Prospecção Geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás**. Rio de Janeiro: SBGq : CPRM, 2007.

Mendes, V.A. & Medeiros, V.C de. **Geologia e Recursos Minerais da Folha Arapiraca**. Folha SC.24-X-D. Escala 1:250.000. Relatório. Recife: CPRM – SGB, 2009.

Mendes, V.A.; Silva, C.R.M.; Morais, D.F. de & Lima, M.A.B. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado de Alagoas. Escala 1: 250.000. Relatório. Recife: CPRM – SGB, 2012.

Silva Filho, M. A.; Torres, H. H. F.; Brito, R. S. C. de. **Mapa Geológico do Estado de Alagoas**. Escala: 1:250.000. Relatório. Brasília: CPRM - SGB, 2002.

Suita, M.T. de F. & Hartmann, L.A. (1997). **Controle das transformações nos padrões de EGP pelo estudo da geoquímica da cromita**. Revista Brasileira de Geociências, 1997, 27th ed., sec. 2.

CONCENTRAÇÕES DE NITRATO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS EM ÁREA DE ATIVIDADE MINEIRA NO MUNICÍPIO DE CAÇAPAVA DO SUL, RS, BRASIL

Cristiane Heredia Gomes

Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Mineralogia e Petrografia
Caçapava do Sul, RS, Brasil

Karine Persea Junges

Geóloga, Universidade Federal do Pampa
Caçapava do Sul, RS, Brasil

Diogo Gabriel Sperandio

Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Mineralogia e Petrografia
Caçapava do Sul, RS, Brasil

Rafael Lima Dessart

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Instituto de Pesquisas Hidráulicas
Porto Alegre, RS, Brasil

Pedro Daniel da Cunha Kemerich

Universidade Federal do Pampa, Engenharia Ambiental e Sanitária
Caçapava do Sul, RS, Brasil.

RESUMO: O nitrato é o contaminante inorgânico de maior preocupação nas águas subterrâneas originando-se principalmente de fertilizantes, cultivo do solo e esgoto humano. Devido a ações antrópicas sua concentração tem aumentado nas últimas décadas e valores máximos permitidos para águas potáveis foram estabelecidos em função de algumas doenças que são atribuídas ao consumo de água com concentração elevada de nitrato, em especial

a metahemoglobinemia infantil. Outra fonte que pode estar associada à contaminação por nitrato são os explosivos que possuem compostos nitrogenados em sua composição e são amplamente utilizados em atividades mineradoras para o processo de desmonte das rochas. Esta atividade está presente na região de Caçapava do Sul, a qual é responsável por cerca de 80% do pó de rocha produzido no Rio Grande do Sul. Este trabalho apresenta as análises realizadas em cinco pontos de coleta (duas amostras de águas de poço e três de arroio) com objetivo de verificar a influência da atividade mineira nas concentrações de nitrato das águas da região. Foram realizadas caracterizações de potencial Hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, alcalinidade total, dureza total, cálcio, magnésio e nitrato. Todos os resultados dos parâmetros analisados estão de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação brasileira. Além disso, eles refletem o intemperismo dos mármores dolomíticos que deram origem ao solo, a influência do particulado oriundo do beneficiamento de pó de rocha e consequente escoamento superficial das áreas drenadas pelo arroio e daquelas infiltradas no substrato rochoso de Caçapava do Sul.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade da água, Mineração, Metahemoglobinemia

ABSTRACT: Nitrate is the major inorganic

contaminant in groundwater originating mainly from four sources: application of manure, fertilizers and inorganic nitrogen, soil cultivation, human sewage, and naturally occurring atmospheric deposition. Due to anthropogenic actions, its concentration has increased in the last decades and maximum values allowed for drinking water were established by regulatory agencies due to some diseases that are attributed to the consumption of water with high concentration of nitrate, especially infant methemoglobinemia. Another source that may be associated with nitrate contamination is explosives that have nitrogen compounds in their composition and are widely used in mining activities for the process of dismantling rocks. Although the main sources of nitrate contamination are associated with animal excrement, nitrogen fertilizers, soil cultivation, and domestic effluents, mining activity may also represent a possible source of contamination. This activity is present in the region being responsible for about 80% of rock dust produced in Rio Grande do Sul. This work presents the analysis carried out in five points of the study area with the objective of verifying the influence of mining activity on nitrate concentrations of the region's waters. Sampling consisted of the collection of two samples of well water and three samples of water from streams located in the municipality of Caçapava do Sul, RS. Characterizations of pH, electrical conductivity, total alkalinity, total hardness, calcium, magnesium and nitrate were performed. All the parameters analyzed are in accordance with the standards established by Brazilian legislation. In addition, they reflect the weathering of the dolomite marbles that gave rise to the soil, the influence of the particulate from the processing of rock dust and consequent surface runoff of the areas drained by the stream and those infiltrated on the rocky substratum of Caçapava do Sul.

KEYWORDS: Water quality, Mining, Methemoglobinemia

1 | INTRODUÇÃO

As águas residuais de mineração podem conter nitrogênio a partir da detonação de explosivos ricos em nitrogênio. Explosivos comuns utilizados em processos de desmonte de rochas podem contribuir ao longo do tempo para um aumento nos valores das concentrações normais de nitrato em áreas de mineração. Os compostos nitrogenados após a detonação são lixiviados e/ou depositados no solo e na água e podem vir a se tornar uma fonte contaminante. Assim, a partir das águas pluviométricas os compostos percolarem o solo, as falhas e as fraturas, e podem alcançar o aquífero da região (Teixeira *et al.* 2009). Contudo, os estudos e avaliações ambientais raramente consideram a lixiviação do nitrato nessas áreas.

Além dos fatores antrópicos, existem também fatores químicos que podem estar envolvidos na explicação quanto à presença desses compostos de nitrogênio em drenagens. Alguns exemplos são os minerais das rochas que contém nitrogênio de alta solubilidade em sua estrutura e as espécies de nitrogênio reativas, de modo que o nitrato, nitrito e amônia podem converter entre si, elevando as concentrações de um e baixando as de outro. Essas conversões geoquímicas podem envolver também a

atividade biológica, que é de difícil definição dentro do ambiente da mina (Teixeira *et al.* 2009).

A composição química dos explosivos utilizados na mineração possui uma grande variabilidade. Um exemplo é o Ammonium Nitrate Fuel Oil (ANFO), explosivo comercial de alto poder destrutivo e baixo custo, amplamente utilizado também na construção civil. Para o preparo do ANFO, são necessários 5,5% em massa de combustível/óleo (simplificado como CH₂) e 94,5% de nitrato de amônio (NH₄NO₃) no formato de grão ou (prill) do tipo agrícola industrial (Baird, 2011). Sua reação explosiva é dada pela equação 1, a saber:



Contudo, esta reação, muitas vezes, não é totalmente completa fazendo com que os compostos de nitrogênio fiquem disponíveis no ambiente, podendo ser transportado às drenagens posteriormente (Brochu, 2010). A lixiviação de NO₃ do explosivo pode ocorrer rapidamente, com 25% de NO₃ perdido após uma exposição de seis minutos e 50% após uma exposição de uma hora. Os valores de concentração destes compostos estão sujeitos a fatores como: o tratamento desses explosivos, manuseio, queda ou derrame do mesmo no local; a eficácia da explosão que inclui a perfuração e embalagem dos buracos; e a efetividade das denotações, ficando sujeito à lixiviação. As quantidades transportadas desses compostos, também, estão diretamente relacionadas ao fluxo de água presente no local e a extensão das superfícies de rocha que são 'lavadas' por este fluxo de água.

Neste sentido, foi estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) segundo as resoluções nº 357/2005 e nº 396/2008 para águas superficiais e subterrâneas respectivamente, o limite máximo de nitrato em 10 mg.L⁻¹.

A cidade de Caçapava do Sul-RS, onde se localiza a área de estudo deste trabalho, fundamenta sua economia no setor agrícola, pecuária e mineração de mármore dolomítico (Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul, 2010). Assim, a atividade mineradora pode representar uma possível fonte de contaminação. A mineração na região é responsável por cerca de 80% do pó de rocha produzido do Rio Grande do Sul (Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul, 2010). Sua exploração a partir do processo de desmonte das rochas se dá através do uso de explosivos, que contém compostos de nitrato em sua composição. A presença de nitrogênio inorgânico é muitas vezes uma clara indicação de saturação de nitrogênio antropogênico, pois os níveis inorgânicos de nitrogênio são geralmente baixos nas águas do estado natural (Sutton *et al.* 2011).

Na mineração a céu aberto, como na área de estudo, o depósito de minério normalmente se estende em subsuperfície. Assim, o avanço da mineração tende a atingir o nível da água subterrânea. Neste caso, o uso de explosivos é de aproximadamente 1 kg/m³ de rocha. Estima-se que cerca de 5% do carregamento total pode detonar

de forma incompleta. O design da explosão é mais simples do que nas operações subterrâneas e é mais fácil gerar um campo de explosão uniformemente distribuído (Halonen, 2012).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo determinar o potencial de contaminação química na água por nitrato em decorrência da proximidade as mineradoras.

2 | ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo encontra-se a sudeste da zona urbana do município de Caçapava do Sul, localizada a 260 km da capital Porto Alegre (Fig. 1). Ela está assentada sobre a Suíte Granítica Caçapava do Sul, sendo circundada pelo Complexo Metamórfico Vacacaí. A Suíte Granítica Caçapava do Sul é formada por sienogranitos com idade aproximada de 562 ± 8 Ma (Remus *et al.* 2000) que contornam e intrudem monzogranitos e allanita granodioritos. O Complexo Metamórfico Vacacaí de idade Neoproterozóica é caracterizado por xistos, grafita xistos, quartzitos, anfibolitos e lentes de mármore (Chemale, 2000).

Na área de estudo existem sete mineradoras ativas, que diariamente utilizam explosivos para as detonações dos taludes.

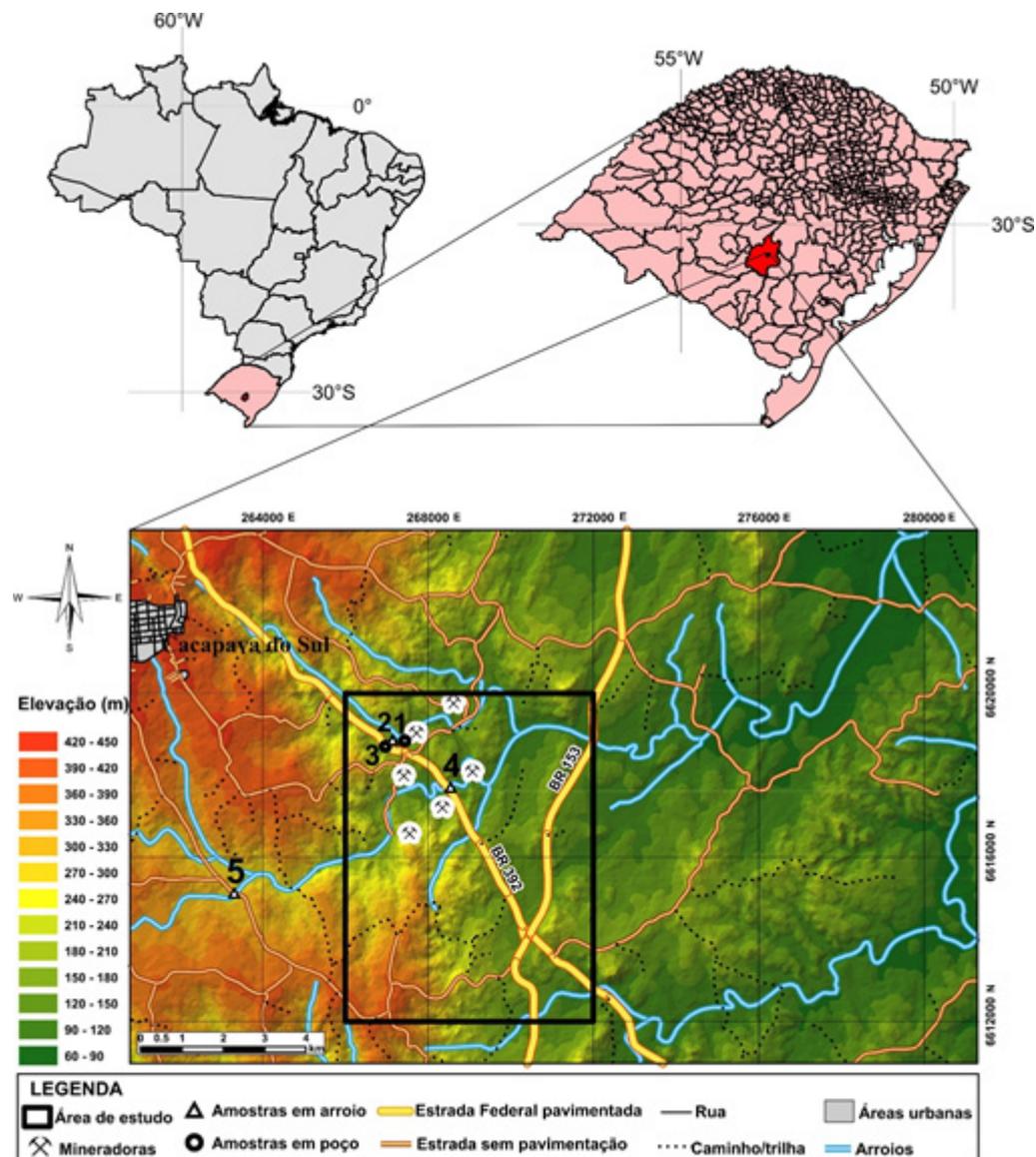


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo com as principais vias de acesso e pontos de coleta de águas.

2.1 Abastecimento de Água

O abastecimento de água no município é realizado pela Companhia Riograndense de Saneamento (Corsan). Em 2010, na zona urbana do município de Caçapava do Sul 97,60% (Tabela 1) dos domicílios eram atendidos pela rede geral de abastecimento de água. Enquanto 2,19% eram atendidos por poço ou nascente, e apenas 0,21% dos domicílios urbanos eram abastecidos de outra forma (água de reservatório ou caixa, águas da chuva, carro-pipa, etc; Fundação de Economia e Estatística- FEE/RS). Na zona rural mais da metade dos domicílios (87,32%) são abastecidos por poços ou nascentes, 10,04% pela rede geral e apenas 2,64% dos domicílios rurais são abastecidos de outras formas (Tabela 1).

Tipo de Abastecimento	Zona Urbana		Zona Rural	
	Nº de Domicílios	%	Nº de Domicílios	%
Rede Geral	8931	97,6	296	10,04
Poço ou Nascente	200	2,19	2576	87,32
Outros	19	0,21	78	2,64

Tabela 1 - Forma de abastecimento de água em número e percentual de domicílios (Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul, 2013).

2.2 Preparo de amostras e determinação de nitrato

O município de Caçapava do Sul possui 34 poços de captação cadastrados e distribuídos ao longo do território municipal (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-CPRM através do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas-Siagas). Destes, três estão ativos e se localizam dentro da área de estudo, dos quais somente dois foram possíveis o acesso e amostragem.

Ao total foram estabelecidos cinco pontos de coleta com a finalidade de adquirir amostras de água em afluentes e poços. As amostras foram estrategicamente selecionadas devido à proximidade com as mineradoras (Fig. 1) e para refletir a condição do ambiente em termos de impacto ambiental. No período de coleta (nov./2016), a profundidade do nível d'água do aquífero livre/ou semi-livre torna-se menor e, portanto, mais próxima das fontes de contaminação.

Nos pontos de coleta 1 e 3 foram amostradas águas de poços para as análises de água subterrânea (Fig. 1). Nestes poços a água é utilizada para o abastecimento de empresas mineradoras e, também, de uma comunidade local. Nos pontos 2, 4 e 5 foram amostradas as águas de arroio (Fig. 1). Vale ressaltar que os pontos de coleta 1, 2, 3 e 4 foram escolhidos com o objetivo de capturar a influência da atividade mineradora nas águas da região. O ponto de coleta 5, amostrado fora da área de estudo, visou servir de referencial para comparação com os outros pontos de coleta por estar fora da área de influência da atividade mineira. Neste ponto, também é realizada a captação de água para tratamento e abastecimento da cidade.

Para a coleta das amostras de água foram utilizadas garrafas de polietileno. As garrafas foram previamente descontaminadas com ácido nítrico a 10% por 48 horas e então foram lavadas com água destilada e colocadas para secar em incubadora a 25°C. Foram coletadas cinco amostras de água no verão de 2016, (Fig. 1), três amostras ao longo de um arroio (amostras 2, 3 e 4) e duas amostras de poço artesiano (amostras 1 e 3). Todas as amostras foram preservadas e analisadas em até dois dias após a data de coleta de acordo com os critérios específicos de ABNT (1987) e Funasa (2006).

As medidas de condutividade elétrica (CE) e pH foram determinadas no local da amostragem utilizando, respectivamente, o condutímetro portátil modelo 4200/Jenway e o pHmetro portátil CG837/Schott.

As análises de nitrato (NO_3) foram realizadas no Laboratório de Análises Química Pura Ltda em Porto Alegre. Para a determinação do nitrato foi utilizada a metodologia a seguir: 1) Tratamento da amostra: pipetar volumetricamente 50 mL de amostra límpida, filtrada se necessário, e colocar em Erlenmeyer, adicionar 1 mL de solução de HCl 1N e misturar totalmente. 2) Preparação de curva padrão: preparar padrões na faixa de 0 a 7 mg NO_3^- -N/L pela diluição a 50 mL de volume final. Tratar os padrões de nitrato da mesma maneira que as amostras. 3) Medição espectrofotométrica: ler a absorbância ou transmitância contra conjunto de água redestilada a zero de absorbância ou 100% de transmitância. Usar um comprimento de onda de 220 nm para obter a leitura de nitrato e um comprimento de onda de 275 nm para determinar a interferência devido à matéria orgânica dissolvida (Apha, 2005). Para tanto foi utilizada uma curva de calibração para estabelecer uma relação entre a absorbância da solução em diferentes concentrações. A curva de calibração do nitrato foi realizada a partir da solução estoque de nitrato, conforme descrito na NBR 12620. No preparo da solução estoque de nitrato utilizou-se: secar a 105°C por 24 horas, nitrato de potássio Pa (KNO_3), dissolver 0,7218g em água e diluir a 100 ml.

Os resultados de nitrato são obtidos através da equação da reta resultante e da curva de calibração preparada e calculados conforme a equação 2, a saber:

$$\text{Mg. L}^{-1} \text{ de NO}_3 = \frac{\text{absorbância} - 0,0181}{0,3996} \quad (2)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características químicas de águas refletem o meio pelo qual ela percola. Assim, é esperada uma relação próxima entre a composição da água e da localização das amostras. Entre os parâmetros de qualidade da água para o consumo humano, o nitrato é um ânion em destaque em várias pesquisas científicas e está relacionada a uma ampla variedade de fontes de contaminação industrial, agrícola e urbana.

Os resultados obtidos a partir das análises das águas de poços e de arroio no município de Caçapava do Sul são apresentados na Tabela 2 e correspondem a determinação de pH, condutividade elétrica, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total, nitrato e tipo de água.

Amostra	Tipo de Água	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	Dureza Total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$)	Cálcio (mg Ca.L^{-1})	Magnésio (mg Mg.L^{-1})	Alcalinidade Total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$)	Nitrato ($\text{mg NO}_3\text{-N.L}^{-1}$)
1	Poço	7,23	405	412	168,34	2369,35	116	8,09
2	Arroio	6,73	84,7	56	43,29	123,63	18	3,31
3	Poço	6,52	162,4	120	84,97	340,64	38	1,85
4	Arroio	6,62	85,8	60	52,91	68,99	16	1,98
5	Arroio	6,98	34,6	20	24,05	39,36	14	1,72

Tabela 2. Resultados obtidos das análises de determinação de nitrato para as amostras de água estudadas.

3.1 Nitrato

As amostras 1 e 2 subterrânea e superficial, respectivamente, apresentaram os valores mais elevados para nitrato, sendo eles $8,09 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $3,32 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 2). As demais amostras apresentaram valores relativamente inferiores a estas: amostra 3 - $1,85 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$, amostra 4 - $1,98 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$ e amostra 5 - $1,72 \text{ mg.L}^{-1}$. Todas as cinco amostras analisadas apresentaram resultados inferiores a $10 \text{ mg NO}_3 \text{ mg.L}^{-1}$, valor máximo permitido pela legislação brasileira (Brasil, 2011). Contudo, as amostras 1 e 2 merecem atenção, visto que seus valores são superiores ao padrão. Isto sugere uma influência da atividade mineradora na região, possivelmente em função da localização desses pontos de coleta.

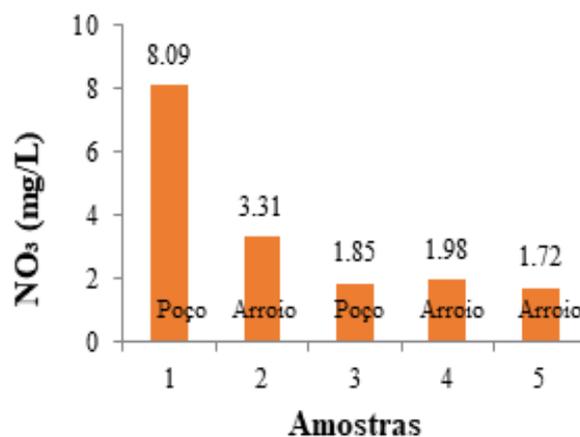


Figura 2. Gráfico das concentrações de nitrato para as amostras de água estudadas.

Nestas áreas o emprego de explosivos que possuem compostos nitrogenados em sua composição é comum nos processos de desmonte das rochas. Estes compostos após a detonação ficam à disposição no meio ambiente e estão sujeitos a lixiviação. Neste sentido, podem ser carregados para os cursos de águas superficiais ou percolar através do solo e rocha e atingir o aquífero da região.

As análises dos percentuais de nitrato, pH e CE, indicam, para cada parâmetro, uma boa homogeneidade com, apenas, pequenas variações ao longo das amostras. Apenas a amostra 1 se destaca nesse sentido (Tabela 2). O enriquecimento dessa

água em nitrato nos faz pensar que a carga minerária proveniente de explosões tem maior importância no comportamento da água na amostra 1, em detrimento à localização das outras amostras. Visto que, a área em questão é rural e é desprovida de altas taxas de ocupação populacional.

3.2 Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH das amostras a 25°C variaram de 6,52 a 7,23. A média do pH das amostras 2 a 5 foi de 6,71, indicando águas neutras. Somente na amostra 1 (poço) próxima de mineradora o pH foi de 7,23, indicando água alcalina (Figura 3). Para este parâmetro as águas superficiais são classificadas como Classe I pela Resolução CONAMA n.º 357 que estabelece a variação do pH entre 6,0 e 9,0

3.3 Condutividade Elétrica

Um importante parâmetro analisado na caracterização dessas águas foi a condutividade elétrica (CE), visto que águas captadas em aquíferos não contaminadas por efluentes domésticos apresentam valores inferiores a $50 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Cortez *et al.* 2000). Assim, se as águas apresentarem valores acima deste limiar, pode-se pensar na possibilidade de as mesmas estarem contaminadas em decorrência da atividade antrópica. A condutividade elétrica é uma medida da capacidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na água, a temperatura, a mobilidade iônica, a valência iônica e a concentração real e relativa de cada íon. Quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior a condutividade elétrica da água. A condutividade elétrica é uma medida indireta da concentração de poluentes. Níveis acima de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados, mas não indicam quantidades relativas dos vários componentes. Valores altos podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2015).

A condutividade elétrica das águas dos pontos de coleta estudados variou de 34,6 a $405 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Tabela 2; Fig. 3). No arroio (amostras 2, 4 e 5), os valores de condutividade elétrica variaram de 34,6 a $84,7 \mu\text{S cm}^{-1}$. Nas amostras de poços (1 e 3) os valores de CE foram mais elevados, variando de 162,4 a $405 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Tabela 2; Fig. 3). O gráfico na Figura 3 mostra que os valores mais elevados de condutividade são obtidos na amostra 1.

3.4 .Alcalinidade

Três suposições podem ser feitas com base na alcalinidade total, que é a capacidade de tamponamento de água ou componentes de um efluente: i) alcalinidades de hidróxido e bicarbonato; ii) alcalinidade de hidrido; iii) alcalinidade do carbonato. Nas amostras analisadas, os resultados indicam a alcalinidade do bicarbonato, que coincide com a alcalinidade total.

A alcalinidade total variou de 14 a 116 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2; Fig. 3). As amostras 2, 3, 4 e 5 apresentaram valores de alcalinidade total inferiores a 50 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que a amostra 1 apresentou o valor máximo de alcalinidade total, 116 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$. Vale observar que os valores mais elevados correspondem as duas amostras de água coletadas nos poços (Fig. 3).

A alcalinidade não é um risco potencial para a saúde pública. No entanto, altos valores estão associados diretamente aos processos de intemperismo químico (hidrólise parcial ou total) e também podem resultar em águas de sabor desagradável. A alcalinidade está associada à dureza, sendo responsável pela precipitação de carbonatos. Vale ressaltar que houve um aumento significativo nas amostras dos poços e do córrego Mangueirão, possivelmente devido ao excesso de carbonatos dissolvidos na água pela passagem pelo solo, conforme discutido anteriormente. Em um solo rico em calcário, o dióxido de carbono dissolvido na água pode solubilizá-lo, transformando-o em bicarbonato.

Os mármores participam de forma ativa nas reações de equilíbrio após a dissolução da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e a calcita (CaCO_3) incorpora íons bicarbonato no sistema. Estes dois minerais são as principais fontes de cálcio e biotite, anfibólio e piroxena são as fontes de magnésio. Estes, principalmente observados nos granitos da região, apresentam maior estabilidade em relação ao comportamento químico-intemperismo. De qualquer forma, a dissolução desses minerais ocorre melhor em reações químicas a um pH em torno de 7.

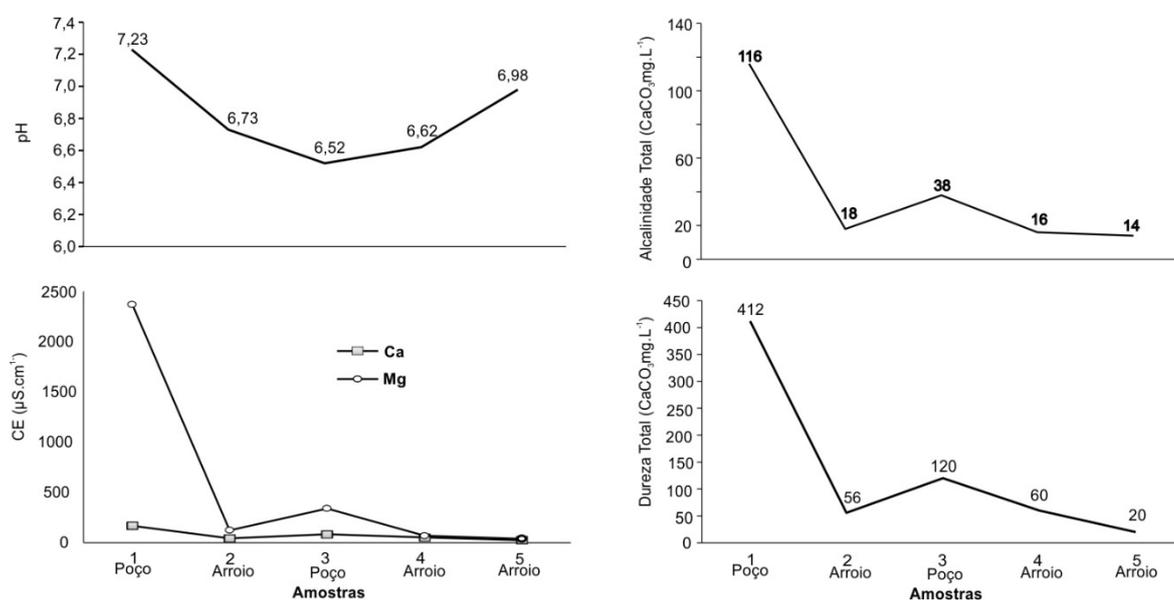


Figura 3. A) pH, B) Alcalinidade total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$), C) Condutividade elétrica-CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e D) Dureza total ($\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$)

3.5 Dureza Total

Na amostra 1, foi encontrado o maior valor em termos de dureza total (412 $\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$), quantidade de cálcio (168,34 mg L^{-1}) e magnésio (2369,35 mg L^{-1}). Neste ponto, também, a água foi classificada como dura, e a condutividade elétrica foi

de $405 \mu\text{S cm}^{-1}$. Além disso, as amostras mostram que os níveis de íons cálcio variam de um mínimo de $24,05 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto de coleta 5 até um máximo de $168,34 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto de coleta 1. O mesmo fenômeno foi observado para os níveis de íons magnésio, cujas concentrações variaram de $39,36$ a $2369,35 \text{ mg L}^{-1}$. Os níveis mais elevados de cálcio e magnésio nos poços de água, quando comparados a outros pontos de coleta, refletem a assinatura geoquímica dos mármore encontrados na região.

Segundo Portaria nº 1469/2000 do Ministério da Saúde, a dureza total máxima em água potável é de 500 mg L^{-1} de CaCO_3 . No entanto, valores acima de 150 mg L^{-1} já são visíveis, com efeito laxante e sabor desagradável (CETESB, 2015). Como mostrado na Figura 3, observamos uma correlação positiva entre a dureza registrada e os íons de cálcio (quadrados) e magnésio (losango) das amostras. Isso sugere que a dureza dessas águas provavelmente tem um impacto direto na composição dos tipos de rochas do Complexo Passo Feio, com significativos leitos de mármore. A correlação mais significativa foi encontrada entre a dureza total e os íons de magnésio ($r = 99\%$; Fig. 3); mas a correlação obtida entre a dureza total e os íons cálcio foi $r = 96\%$. Isso confirma que a dureza nas águas do arroio e nos poços estudados se deve principalmente da dissolução de minerais provenientes da dissolução de minerais ricos em magnésio provenientes de litologias próximas e ao bicarbonato de cálcio. Assim, a dissolução da dolomita durante o processo de interação fluido/rocha é responsável pela presença de bicarbonatos de cálcio nas águas superficiais.

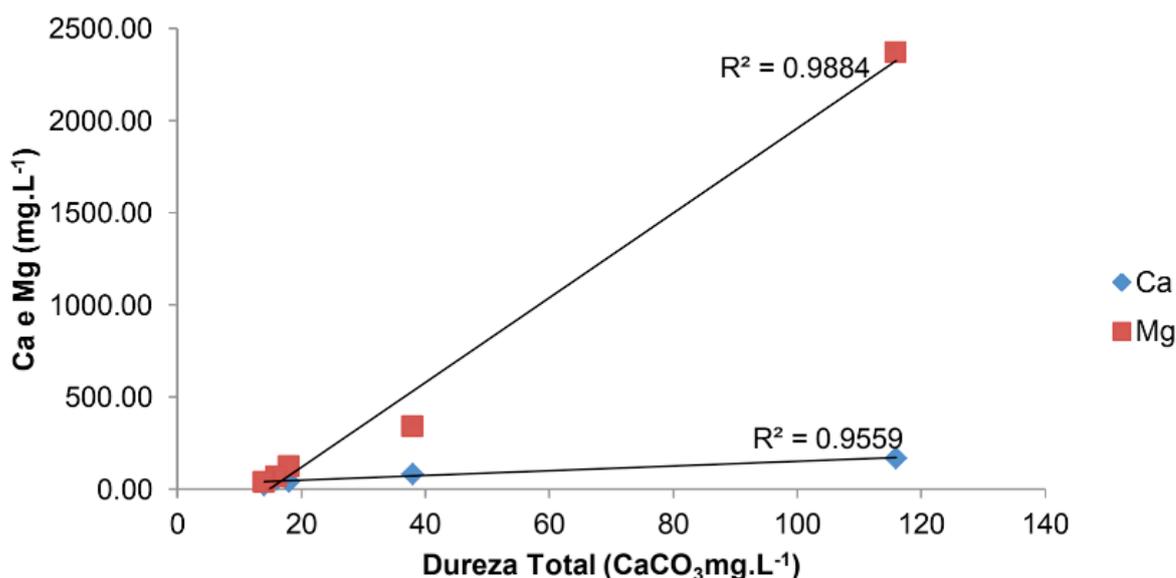


Figura 3. Relação de cálcio e magnésio (mg L^{-1}) com a Dureza Total (mg L^{-1}). Quadrados vermelhos correspondem ao conteúdo de magnésio e losango azul a cálcio.

Segundo a classificação de Sawyer et al. (2000), as amostras 2, 4 e 5 (arroio) podem ser classificadas em águas moles ($< 75 \text{ mg L}^{-1}$). O ponto de coleta da amostra 3 (poço) corresponde a águas moderadamente duras (entre 75 e 150 mg L^{-1}). A amostra

1 (poço) corresponde a águas muito duras (> 300 mg L⁻¹).

Os dados apresentados corroboram as classificações de dureza para águas urbanas e rurais do Brasil e do Rio Grande do Sul (Gomes et al., 2017; Rosa et al., 2015; Barroso et al., 2015; Schmidt et al., 2015; Constantin et al., 2014; Abdalla et al., 2010; Conceição et al., 2007).

3.6 Análise estatística

Os períodos de mineração e seca favoreceram o aumento do material particulado na área de estudo. Isso sugere um aumento nos diagnósticos médicos de vômitos, diarreia e problemas respiratórios na população local. Além disso, a dureza da água causa incrustações em chuveiros, destiladores e outros sistemas de água quente. Esses fatores são relatados pelos moradores locais e destacam o sabor “pesado” e salgado da água. O sabor salgado da água está provavelmente associado a outros íons, além de sais de cálcio e magnésio, como sódio, potássio, bicarbonato, cloreto e sulfato (Esteves, 1998).

Assim, o coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado para relacionar os parâmetros analisados, possibilitando o conhecimento sobre a qualidade das águas. A maneira mais comum de apresentar e analisar conjuntos de dados bivariados é através dos eixos X e Y, a correlação mede a similitude entre duas variáveis diferentes. Assim, o valor pode ser calculado de acordo com a equação (3).

$$\rho = \frac{\frac{1}{n}\sum(X_i - M_x)(Y_i - M_y)}{\sigma_x \sigma_y}$$

(3)

Sendo, X_i é o valor da variável X, M_x a média dos valores de X, Y_i é o valor da variável Y, M_y a média dos valores de Y, σ_x o desvio padrão de X e σ_y o desvio padrão de Y.

Esse coeficiente varia entre valores de -1 a +1. As amostras que se correlacionam linearmente entre si têm um valor mais próximo de 1 em um módulo. O conceito de correlação refere-se a uma associação numérica entre duas variáveis, não necessariamente implicando uma relação de causa e efeito. Para uma melhor análise das correlações, valores com forte e muito forte correlação de Pearson (> 0,7) foram destacados na tabela (MUKAKA, 2012). Usando o coeficiente de Pearson, é possível resumir a relação entre duas variáveis.

A Tabela 3 mostra correlações positivas fortes entre pH, Mg e nitrato. Correlações positivas muito fortes entre CE, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato; dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato; Cálcio e magnésio, alcalinidade total e nitrato; magnésio e alcalinidade total e nitrato; e alcalinidade total e nitrato.

	pH	CE	Dureza Total	Cálcio	Magnésio	Alcalinidade Total	Nitrato
pH	1,00						
CE	0,60	1,00					
Dureza Total	0,66	1,00	1,00				
Cálcio	0,53	1,00	0,98	1,00			
Magnésio	0,75	0,98	0,99	0,96	1,00		
Alcalinidade Total	0,69	0,99	1,00	0,98	0,99	1,00	
Nitrato	0,77	0,92	0,94	0,88	0,96	0,94	1,00

Tabela 3. Matriz de correlação de Pearson

Para agrupar as propriedades químicas das águas relacionadas, aplicamos a análise de componentes principais (PCA) com base na matriz de correlação entre os componentes e as variáveis padronizadas. Todas as análises foram realizadas utilizando o pacote estatístico de software XLSTAT, análise estatística 2018. Esse processo possibilita transformar linearmente um conjunto de variáveis originais em um novo conjunto, menor, de variáveis não-correlacionadas, facilitando o manuseio e a compreensão do fenômeno, sem perda significativa de informação (PALÁCIO, 2004). O modelo que melhor se ajustou aos dados é composto por quatro componentes, explicando 100% da variância total das variáveis originais (Tabela 4).

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
pH	0.085454	0.761084	0.086324	0.002439
CE	0.152087	0.060227	0.004268	0.079044
dureza total	0.155949	0.018788	0.004794	0.156840
cálcio	0.145492	0.126605	0.038017	0.112158
magnésio	0.157688	0.000350	0.005316	0.108952
alcalinidade total	0.156171	0.008632	0.064525	0.533938
nitrato	0.147159	0.024313	0.796756	0.006631
Autovalores (%)	6.336841	0.594867	0.066523	0.001770
Variância explicada (%)	90.52629	8.49810	0.95033	0.02528
Variância acumulada (%)	90.5263	99.0244	99.9747	100.00

Tabela 4. Fatores das variáveis químicas do modelo de análise da componente principal

O primeiro fator explica 90,52% da variabilidade dos dados, sendo seguido pelo segundo fator com 8,49% e o terceiro e quarto fatores com 0,95 e 0,02%. O fator 1 apresentou baixos coeficientes positivos para CE, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato, possivelmente, refletindo a geologia próxima aos pontos de coleta. Explicada pela presença de mármores dolomíticos.

O fator 2 apresentou coeficiente elevado e positivo (>0,76) com o pH, e valores de coeficiente baixo com o cálcio (~0,12). Esta componente explica a influência do pH na dissolução de minerais ricos em cálcio. O fator 3 apresentou maior peso de nitrato, sendo a componente indicadora da influência da utilização de explosivos próximo aos

pontos de coleta. O fator 4 recebeu peso moderado com a alcalinidade total (~0,53).

Esse grupo de variáveis aponta para uma origem comum dos minerais, tais como: intemperismo das rochas que deram origem ao solo e consequente escoamento superficial das áreas drenadas pelo arroio e daquelas infiltradas no substrato rochoso de Caçapava do Sul.

Para complementar os estudos foi confeccionado um cartograma da região de estudo baseado na concentração de nitrato obtido nas análises de água. A Figura 5 apresenta esta variação da concentração de nitrato na área de estudo entre os pontos 1 a 5. Na região NE do cartograma encontra-se o maior valor para nitrato obtido nas amostras, que corresponde a amostra 1 coletada em poço. Vale ressaltar que esta amostra é a mais próxima da área de mineração (M5). OBSERVAR ALGUNS ERRINHOS JUNTO AO NORTE E CANTO INFERIOR DIREITO UM pi...

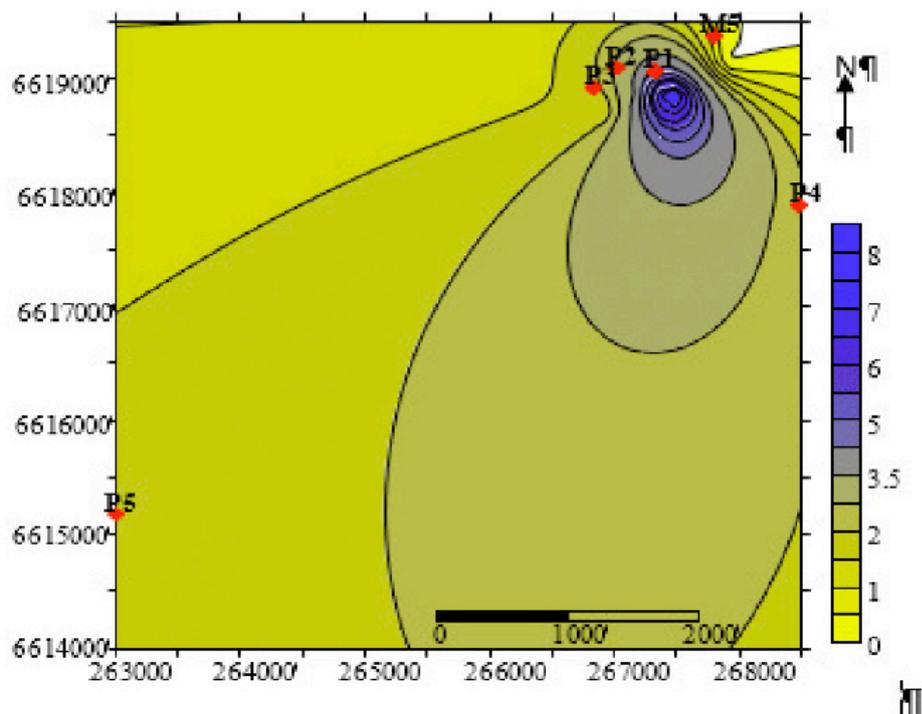


Figura. 5. Concentração de nitrato das amostras estudadas. Losango vermelho seguido da letra P = amostra. M5 = mineradora. Escala de cores em NO_3 (mg.L^{-1}).

4 | CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, as águas dos poços e do arroio estudadas quanto a seus níveis de nitrato encontram-se dentro dos valores permitidos segundo a Portaria nº 518 de 23 de dezembro de 2014 do Ministério da Saúde. Os dados mostram que os fatores antrópicos associados a proximidade de atividade mineradora têm maior influência na evolução dos teores de nitrato em águas subterrâneas que em amostras cuja localização não sofre influência minerária. Em adição, elevados valores de condutividade elétrica e pH nos poços indicam que as águas subterrâneas

da área de estudo estão sendo afetadas por fontes de contaminação ricas em material particulado em suspensão, principalmente do beneficiamento de pó de mármore dolomítico.

A análise estatística dos dados indica uma contribuição de todas as variáveis envolvidas no estudo. No fator 1, baixa influência da CE, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total e nitrato. No fator 2, destacou-se um coeficiente alto ($>0,76$) no pH. Já nos fatores 3 e 4, observou-se maior peso de nitrato e peso moderado com a alcalinidade total ($\sim 0,53$), respectivamente. Isto refletindo o intemperismo dos mármore dolomíticos que deram origem ao solo, a influência do particulado oriundo do beneficiamento de pó de rocha e conseqüente escoamento superficial das áreas drenadas pelo arroio e daquelas infiltradas no substrato rochoso de Caçapava do Sul.

Ressalta-se que percentuais significativos das concentrações de nitrato estão próximo dos valores permitidos para o consumo humano estabelecido na Portaria, bem como de todos os outros parâmetros analisados. Assim, um controle contínuo e atemporal das concentrações de nitrato seria uma opção interessante para o controle da qualidade dessas águas e da saúde da população que faz uso da mesma.

5. REFERÊNCIAS

Apha. **American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, DC, USA. 21th Edition, 2005.

Associação brasileira de normas e técnicas – ABNT. **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.** Rio de Janeiro, 1987.

Baird, C. and Cann, M. **Química ambiental.** Tradução de Marco Tadeu Grassi. Bookman, Porto Alegre, 4^a Edição, 642-645. 2011.

Brasil. Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. **Resolução CONAMA nº 518/2004.** Publicada no Diário Oficial da União – DOU nº 53, 18 mar. 2004, 58-63.

Brochu, S., 2010. **Assessment of ANFO on the environment – Technical Investigation 09-01,** DRDC Valcartier TM 2009-195; Defence R&D Canada – Valcartier; January 2010.

Chapelle, F. H. **Ground-water Microbiology and Geochemistry.** 2^a Edição, p. 477, 2000.

Chemale Jr., F. **Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense.** In: Holz, M.; De Ros, L. F. (Eds.). Geologia do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: CIGO/UFRGS. (1): 13-52. 2000.

Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 357.** Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63, 2005.

Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 396.** Publicada no DOU nº 66, de 07/04/2008, p. 64-68, 2008.

Cortez, C. M. B.; Tagliarini, E. M. and Tancredi, A. C. F. N. S. **Anais do 1 Joint World Congress on Groundwater,** Fortaleza, Brasil, 2000.

Funasa – Fundação Nacional de Saúde. **Manual Prático de Análise de Água**. Brasília-DF, p. 38-49, 2009.

Halonen, T. 2012. **Forcit Oy**. Personal communication 5.9.2012.

Melo, J. G. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1995.

Ministério da Saúde. Portaria nº 1469, DE 29 DE DEZEMBRO DE 2000.

Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. **Plano Ambiental Municipal de Caçapava do Sul – RS**. Porto Alegre, p. 49-51, 2010.

Prefeitura Municipal de Caçapava do Sul. **Plano de Saneamento Básico**. Caçapava do Sul, p. 49, 2013.

Remus, M. V. D., Hartmann, L. A., McNaughton, N. J., Groves, D. I. and Reischl, J. L. “**Distal magmatic-hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) deposits, southern Brazil.**” *Gondwana Research* 3 (2): 155-174. 2000.

Sutton, M. A., Howard, C. M., Erisman, J. W., Billen, G., Bleeker, A., Grennfelt, P., Grinsven H. and Grizzetti, B., **The European Nitrogen Assessment**. Cambridge University Press. 2011.

Teixeira, W., De Toledo, M. C. M., Fairchild, T. R., & F. (Org.) TAIOLI. **Decifrando a terra**. Oficina Textos 2001.

GEOQUÍMICA MOLECULAR DE ROCHAS GERADORAS DA FORMAÇÃO BARREIRINHA, MUNICÍPIO RURÓPOLIS – PARÁ, BACIA DO AMAZONAS

Andrenilton Ferreira Silva

Universidade Federal do Piauí – UFPI,
Departamento de Química
Teresina – PI

Sidney Gonçalo de Lima

Universidade Federal do Piauí – UFPI,
Departamento de Química
Teresina – PI

Artur Leal Carvalho Barros

Universidade Federal do Piauí – UFPI,
Departamento de Química
Teresina – PI

Sebastian Molina Calderón

Universidade Federal do Pará – UFPA, Instituto
de Geociências
Belém – PA

Afonso Cesar Rodrigues Nogueira

Universidade Federal do Pará – UFPA, Instituto
de Geociências
Belém – PA

RESUMO: A Formação Barreirinha é considerada uma das mais importantes rochas geradoras de hidrocarbonetos da Bacia do Amazonas, sendo constituída por folhelhos e carbonatos. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar a matéria orgânica presente em rochas de afloramento coletadas no município Rurópolis – Pará, através de

parâmetros moleculares de hidrocarbonetos. Com base na distribuição e parâmetros moleculares de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenoides, terpanos, esteranos) e/ou aromáticos (carotenoides aromáticos e seus derivados) foi possível sugerir que as amostras apresentam baixa evolução térmica, ambiente deposicional marinho anóxico com coluna d'água estratificada (condições euxínica) e salinidade elevada.

PALAVRAS-CHAVE: Formação Barreirinha, Devoniano, Carotenoides aromáticos, Derivados catagenéticos, Isorenieratano.

ABSTRACT: The Barreirinha Formation is considered one of the most important hydrocarbon generating rocks of the Amazon Basin, being constituted by shales and carbonates. The main goal of this study is to characterize organic matter (OM) present in rock outcrop collected in the municipality Rurópolis – Pará, through saturated and aromatic biomarkers. Based on the distribution and molecular parameters of saturated hydrocarbons (*n*-alkanes and isoprenoids, terpanes, steranes) and/or aromatics (aromatic carotenoids and their derivatives), it was possible to suggest that the samples present low thermal evolution, anoxic marine environment, and euxinic conditions.

KEYWORDS: Formation Barreirinha, Devonian, Aromatic Carotenoids, Catagenic Derivatives,

INTRODUÇÃO

A Bacia do Amazonas possui uma extensão territorial de aproximadamente 500.000 km², abrangendo parte dos estados do Amazonas e Pará (Figura 1) (CUNHA et al., 2007). Registra um ciclo transgressivo-regressivo em suas rochas sedimentares dos Grupos Urupadí e Curuá, que juntos compõem a sequência devoniano-carbonífera. O Grupo Curuá, do qual faz parte a Formação Barreirinha, compreende ainda as formações Curiri e Oriximiná e abrangendo uma espessura de 920 m (Figura 1).

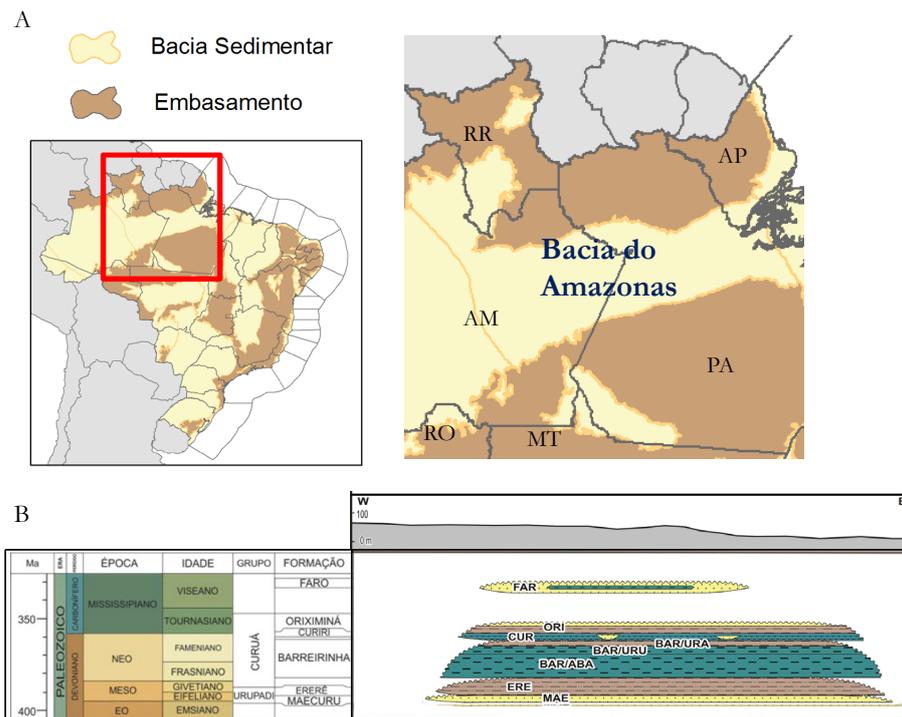


Figura 1 – Localização da Bacia do Amazonas (A). Corte da carta estratigráfica evidenciando o Grupo Curuá (B) (CUNHA et al., 2007). BAR/ABA = Fm. Barreirinha, Membro Abacaxis; BAR/URU = Fm. Barreirinha, Membro Urubu e BAR/URA = Fm. Barreirinha, Membro Uraíá.

Os folhelhos devonianos da Formação Barreirinha são compostos quase exclusivamente de folhelhos pretos, finamente laminados, piritosos, em parte betuminosos e carbonosos (QUADROS, 1992). Os folhelhos são altamente radioativos na base, onde são observados, também, alguns níveis delgados de siltitos. A zona radioativa basal apresenta um alto conteúdo de matéria orgânica e pirita, atestando condições altamente redutoras e grande influxo de organismos planctônicos (TRIGUIS et al., 2005). Na seção superior, não radioativa, as condições redutoras são menos pronunciadas e os folhelhos tornam-se menos piritosos e mais sílticos (SZATMARI et al., 1975).

Considerada como uma das mais importantes geradoras de hidrocarbonatos da bacia, esta unidade pode ser dividida em duas seções distintas, a porção basal, denominada Barreirinha Inferior, é composta de folhelhos negros devonianos que

atingem a espessura de 160 metros no depocentro da bacia. Valores de Carbono Orgânico Total (COT) variam entre 3 e 8% e análises geoquímicas indicam a predominância de querogênio Tipo II (GONZAGA et al., 2000 citado por FERREIRA et al., 2015). A porção superior denominada Barreirinha Superior, alcança a espessura de 150 metros e apresenta valores de COT entre 1 e 2%, exibindo predominância de querogênio Tipo III (TRIGUIS et al., 2005).

O estudo dos fenômenos ocorridos desde a sedimentação, até a formação do petróleo é de grande importância econômica e científica. É através da geoquímica orgânica e dos seus fundamentos e técnicas, é possível realizar estudos a respeito de rochas geradoras e de óleos, fornecendo informações de origem, preservação, maturação da matéria orgânica; geração, migração e acúmulo de óleos, além de ser utilizada para solução de problemas ambientais (TISSOT & WELTE, 1984; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Os biomarcadores ou fósseis químicos são a principal ferramenta no estudo geoquímico. Estes compostos estão presentes em óleos e extratos de rochas, que preservam a estrutura e composição isotópica que remete a uma origem biológica, ou seja, um precursor (BROCKS e SUMMONS, 2003).

Em virtude de sua estabilidade e resistência a ações externas e internas, os biomarcadores podem ser utilizados para estabelecer relações que fornecem a origem da matéria orgânica, paleoambiente de deposição, evolução térmica, grau de degradação além de poderem ser utilizados como indicadores de contaminação ambiental. Contudo, para que um composto orgânico derivado de organismos vivos seja considerado um biomarcador, é necessário que sua estrutura química informe a respeito da sua origem biológica (Figura 2), bem como estar em altas concentrações nos organismos vivos com especiações e o esqueleto de carbono deve ser quimicamente estável quando submetidos aos processos de sedimentação e soterramento da MO (SOUSA JÚNIOR, 2017; BROCKS e SUMMONS, 2003).

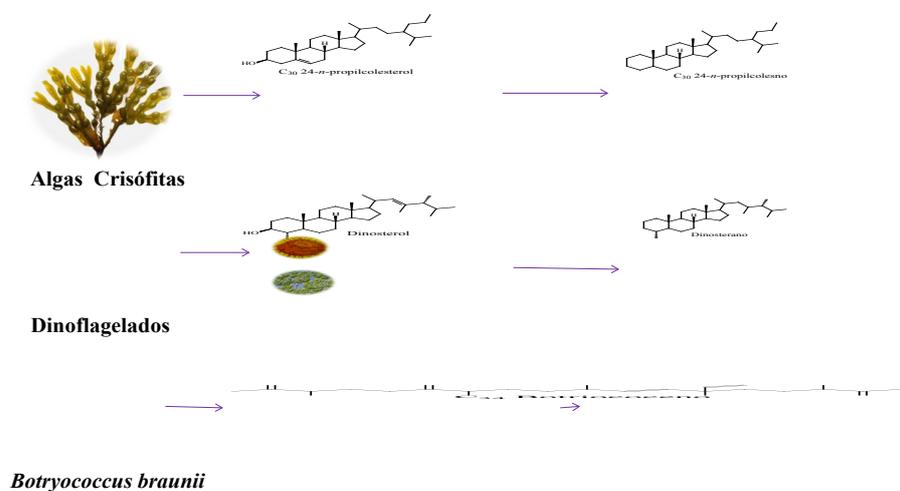


Figura 2 – Relação entre alguns biomarcadores e seus precursores biológicos, após transformações químicas.

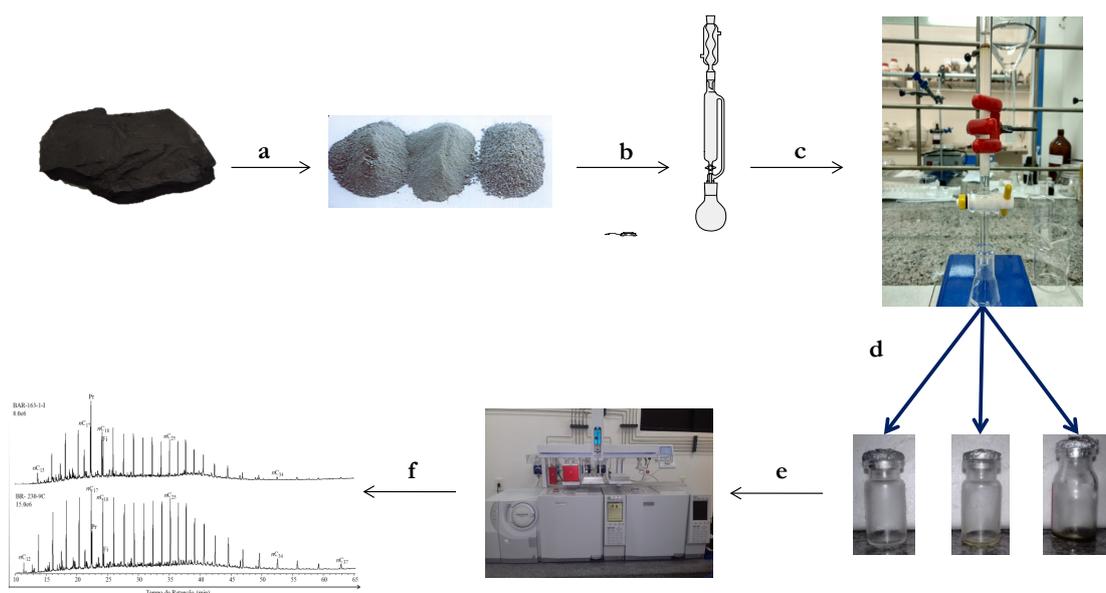
Estes biomarcadores podem ser analisados, identificados e até mesmo

quantificados por CG-EM, podendo fornecer informações a respeito da origem da matéria orgânica, condições paleoambientais, o grau de degradação sofrida pelo óleo, a evolução térmica da matéria orgânica, entre outras informações.

Com presente trabalho teve como objetivo caracterizar a matéria orgânica presente em rochas de afloramento coletadas no município Rurópolis – Pará, através de parâmetros moleculares de hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

1 | METODOLOGIA

Cinco amostras de rochas de afloramento foram coletadas, lavadas e pulverizadas, posteriormente a matéria orgânica foi extraída em sistema tipo Soxhlet por 24h, com mistura de solventes (DCM: MeOH 12%). O extrato foi concentrado, pesado para cálculo de rendimento e fracionado em coluna aberta com o sistema de eluentes: hexano (100%) para fração saturada; Hexano:DCM (8:2) para fração aromática e DCM:MeOH (7:3) para fração polar. As frações saturada e aromática foram analisadas via CG-EM. O Fluxograma 1 mostra a seqüência metodológica utilizada neste trabalho.



Fluxograma 1 – Metodologia de análise das amostras estudadas. Após coleta as amostras foram pulverizadas (a), extraídas em Soxhlet (b), o extrato foi concentrado e fracionado (c), as frações coletadas (d) foram analisadas em CG-EM (e) e em seguida os dados foram tratados (f).

2 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os *n*-alcanos geralmente constituem os principais componentes da fração saturada e sua distribuição é caracterizada pela predominância de hidrocarbonetos que dependem da matéria orgânica depositada (TISSOT e WELTE, 1984). A Figura 3 mostra a distribuição típica de *n*-alcanos da fração saturada (TIC). A Tabela 1 apresenta alguns parâmetros calculados para a fração saturada das amostras estudadas.

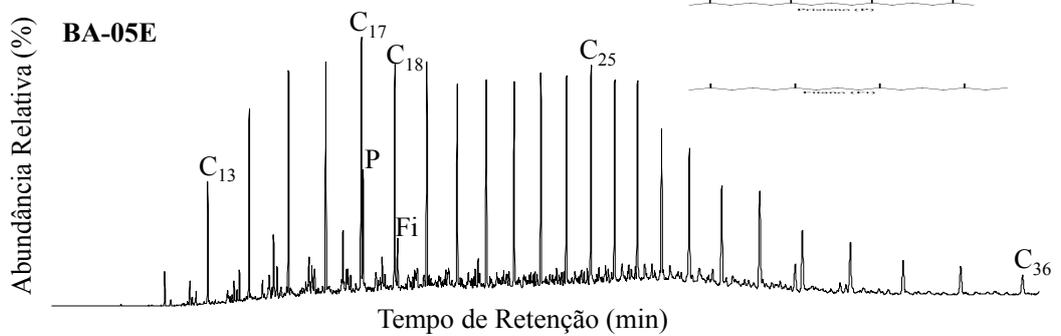


Figura 3 – TIC típico dos hidrocarbonetos saturados presentes na matéria orgânica (MO) presente em rochas de afloramento da Formação Barreirinha, município Rurópolis – Pará.

Com relação aos isoprenoides, foi possível observar pristano (P) e fitano (Fi) como componentes majoritários, Figura 3. Estes compostos são produtos da clivagem da cadeia lateral da clorofila (Fitol) presente em organismos fototróficos (Figura 4). Sob condições anóxicas, a cadeia lateral é clivada produzindo o fitol, que é reduzido a dihidrofitol e posteriormente a fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e, então, reduzido a pristano. Entretanto, outras fontes destes compostos têm sido relatadas, como os lipídios de arqueobactérias (halofílicas ou metanogênicas) e o tocoferol - precursor do pristano (PETER et al., 2005).

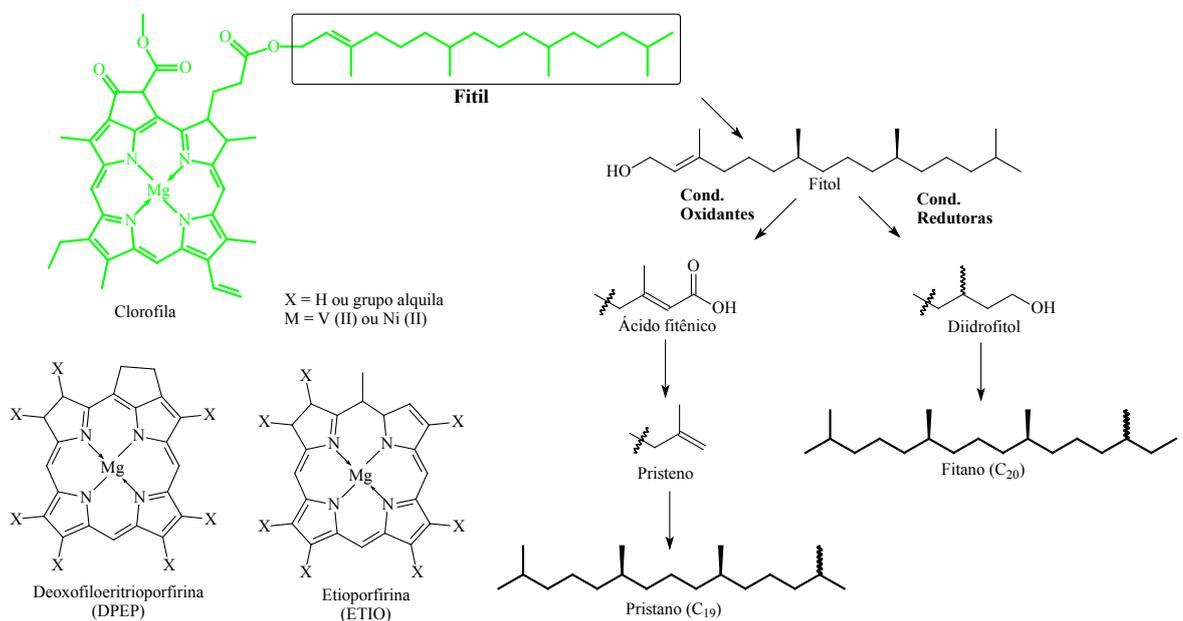


Figura 4 – Estrutura da clorofila e seus derivados diagenéticos.

Para a fração saturada, foi possível, ainda, observar uma distribuição bimodal, que sugere uma contribuição de MO depositada num ambiente marinho, porém com uma contribuição de vegetais superiores (partes como casca, folhas, polens, esporos, frutos e sementes). Tais partes dos vegetais possuem significativas quantidades de lipídios, com grande resistência química e bioquímica.

AMOSTRAS	CPI	OEP	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	Ts/Tm	Hop./Est.
BA-05E	1,12	1,03	0,29	0,18	0,37	16,15
BA-04D	1,15	1,07	0,57	0,22	0,26	15,34
BA-03C	1,37	1,10	1,90	0,64	0,16	15,50
BA-02B	1,12	0,87	0,54	0,19	0,34	12,32
BA-01A	1,22	1,06	0,49	0,29	0,32	12,34

CPI = $0,5 \times [\sum_{\text{Ímpares}} n\text{-C}_{23} - n\text{-C}_{31} + \sum_{\text{Pares}} n\text{-C}_{25} - n\text{-C}_{29}] / \sum (n\text{-C}_{22} - n\text{-C}_{30})$ no cromatograma m/z 71; **OEP-1** = $(n\text{-C}_{13} + 6 \times n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17}) / (4 \times n\text{-C}_{14} + 4 \times n\text{-C}_{16})$ no cromatograma m/z 71; **Pr/C₁₇** = Pristano/ $n\text{-C}_{17}$ no TIC (PETERS et al., 2005); **Fi/C₁₈** = Fitano/ $n\text{-C}_{18}$ no TIC (PETERS et al., 2005); **Ts/Tm** = C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano/ C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma m/z 191; **Hop./Est.** = C_{30} 17 α (H),21 β (H)-hopano/ C_{27} 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20S

Valores de CPI podem indicar a predominância de hidrocarbonetos com número ímpar ou par de carbonos em uma faixa específica, enquanto que valores de OEP indicam a contribuição de matéria orgânica de vegetais superiores (KILLOPS & KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005; TISSOT & WELTE, 1984). A contribuição de vegetais superiores é suportada pelos valores de OEP > 1 (LIU et al., 2013; PETERS et al., 2005). Para as amostras, a razão CPI foi maior que 1, indicando uma predominância de hidrocarbonetos ímpares (Tabela 1) e a razão OEP (>1, com exceção da amostra BA-02B), sugerindo a contribuição de aporte terrestre nas amostras estudadas. Além dos baixos valores de $T_{\text{máx}}$ obtido por Pirólise *Rock Eval*, valores de CPI, OEP, P/C₁₇ e F/C₁₈ (Tabela 1), sugerem a baixa evolução térmica da matéria orgânica, confirmada pela baixa relação Ts/Tm (Tabela 1).

Vários compostos derivados de esteroides e hopanoides pentacíclicos foram identificados nas amostras estudadas. A complexidade da distribuição dos esteranos em uma amostra geológica é afetada por dois fatores principais: diferença de fonte e maturidade. Os esteranos mais comuns em sedimentos e óleos são aqueles correspondentes a C_{27} (Colestanos), C_{28} (Ergostanos) e C_{29} (Estigmastanos). Estes compostos são utilizados em estudos de correlação de óleos e como indicadores de paleoambiente. Os esteróis C_{27} e C_{28} são os mais abundantes em plânctons e invertebrados marinhos, enquanto que nos animais e vegetais superiores, principal fonte de matéria orgânica continental, predominam os esteróis em C_{27} e C_{29} (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986).

Esteranos normais sofrem uma gradativa isomerização no carbono C-20, passando da configuração biológica (20R) para uma configuração geológica (20S). Os compostos C_{29} , que possuem configuração 5 α (H),14 α (H),17 α (H) (20R,S) alteram a razão 20S/(20S+20R), que varia de 0,0-0,55, alcançando seu máximo em torno de 50-55% (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; FARRIMOND et al., 1998).

Com a evolução térmica ocorre um incremento na proporção dos compostos 5 α (H),14 β (H),17 β (H) (20R, 20S), em relação aos de configuração 5 α (H),14 α (H),17 α (H) (20R, 20S). A Figura 5 mostra uma proposta de isomerização capaz de explicar os isômeros referentes às posições 5, 14 e 17.

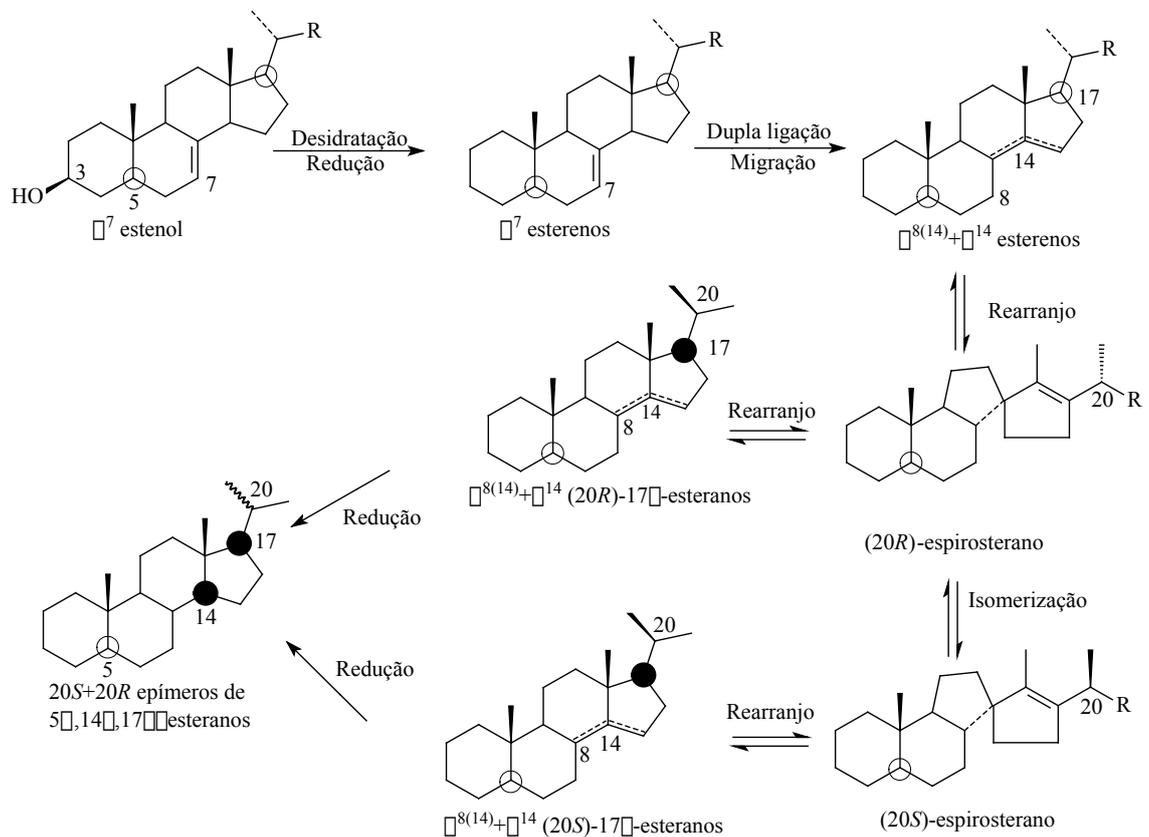


Figura 5 – Possibilidades da origem dos epímeros 20S e 20R de 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) de sedimentos imaturos. Fonte: Adaptado de KILLOPS e KILLOPS, 2005.

Os compostos da série dos hopanos pentacíclicos compreendem três tipos de diastereoisômeros: 17 α , 21 β (H)-hopanos ($\alpha\beta$ hopanos) e 17 β , 21 α (H)-hopanos ($\beta\alpha$ hopanos ou moretanos) bem como seus diastereoisômeros bioquímicos como 17 β , 21 β (H)-hopanos ($\beta\beta$ hopanos), essa transformação a partir do precursor C_{35} -Bacteriohopanotetrol é esquematizada na Figura 6. A presença destes compostos em óleos e sedimentos tem sido relacionada à atividade bacteriana e a contribuição de algas tornando-se um importante parâmetro de evolução térmica e fonte.

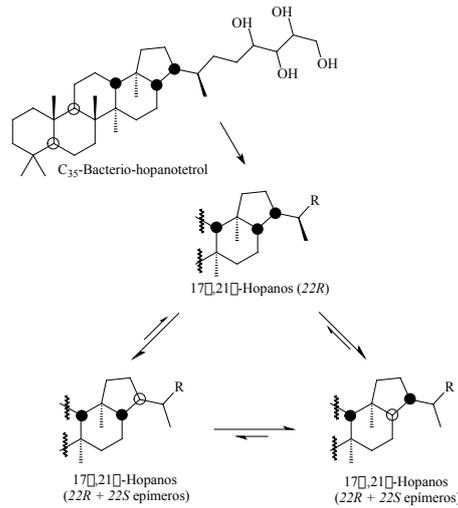


Figura 6 – Possíveis transformações para origem dos diferentes diastereoisômeros dos hopanos.

A Figura 7 apresenta a distribuição típica de esteranos (m/z 217) e hopanos (m/z 191) nas amostras estudadas. De modo geral, a predominância de esteranos C_{27} indica contribuição de matéria orgânica predominantemente algal/planctônica, enquanto que esteranos C_{29} são associados à entrada de matéria orgânica de plantas terrestres (NADY et al., 2014; YANDOKA et al., 2015).

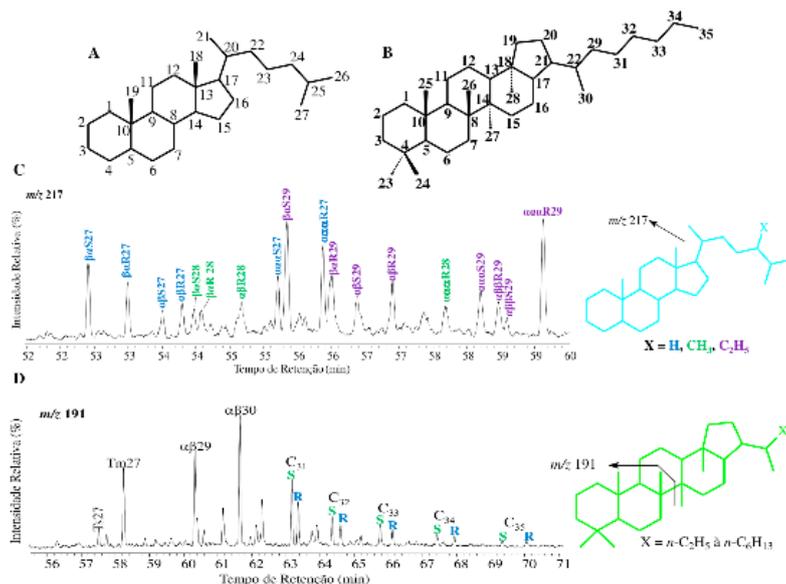


Figura 7 – Numeração sistemática para esteranos (A) e hopanos (B). Distribuição típica de esteranos (C) e hopanos (D) das amostras estudadas. Os sinais em esteranos são indicados pela designação das estereoquímicas das posições em C-5, C-17 (C-13 e C-17 para diasteranos) e C-20 e o número total de átomos. Para hopanos, a notação indica a designação das estereoquímicas de C-17 e C-21e quando necessário de C-22 (S ou R). Ts indica 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano e Tm indica 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano

Nas amostras analisadas, os esteranos C_{27} e C_{29} são predominantes em relação ao C_{28} (Figura 7), sugerindo uma mistura na contribuição de origem marinha e terrestre. A razão Hop./Est. reflete a contribuição de matéria orgânica, uma vez que os hopanos são basicamente derivados de bactérias e cianobactérias enquanto, esteranos são predominantemente sintetizados por plantas superiores e algas, podendo os valores encontrados (Tabela 1) estarem relacionados à maior contribuição de matéria orgânica de origem continental.

Hidrocarbonetos aromáticos (HA's) são componentes importantes do petróleo bruto e de betumes de rochas geradoras. Os caminhos das reações orgânicas podem levar à mudança de abundância bem como distribuição destes hidrocarbonetos. Tem-se sugerido que a ocorrência destes HA's está ligada à transformações complexas de precursores biológicos durante o processo de sedimentação da matéria orgânica.

De forma geral, hidrocarbonetos aromáticos são componentes importantes em óleos e betume e podem fornecer informações geoquímicas valiosas acerca de ambiente deposicional, tipo de matéria orgânica que foi depositada e evolução térmica.

Compreender os fatores de controle em ambientes deposicionais que favorecem a preservação da matéria orgânica nos sedimentos é um requisito básico para estudar a distribuição e a continuidade lateral das rochas fonte de hidrocarbonetos. A matéria orgânica bem conservada pode fornecer visão importante sobre as condições de deposição e os paleoambientes bem como paleoclimática.

A Figura 8 apresenta a distribuição típica de hidrocarbonetos da fração aromática das amostras estudadas neste trabalho, com os principais constituintes desta fração. A identificação dos compostos de interesse deu-se pela comparação das ordens de retenção relativas, bem como os espectros de massas já apresentados na literatura.

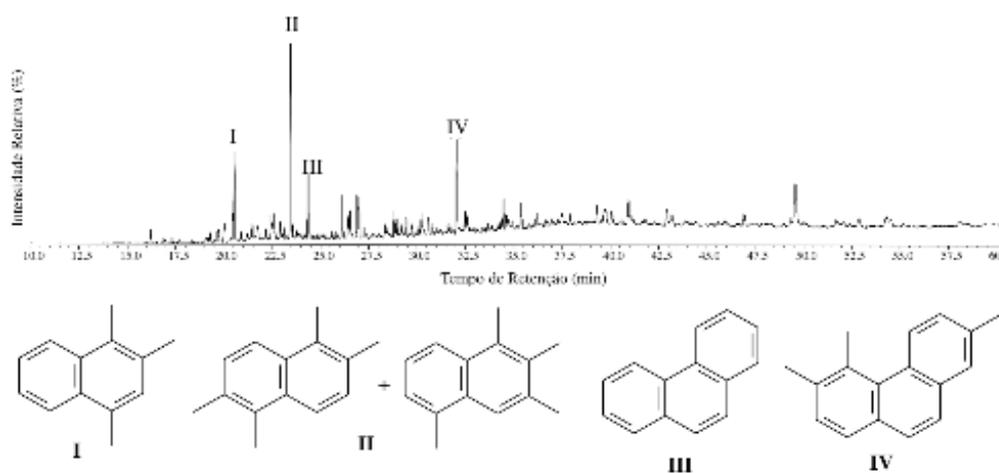


Figura 8 – Cromatograma de Íons Total (TIC) típico da fração aromática das amostras. A numeração indica os principais constituintes desta fração. I 1,2,4-Trimetil-naftaleno; II 1,2,5,6-Tetrametil-naftaleno; III Fenantreno; IV 1,2,8-Trimetil-fenantreno.

A Figura 9 (A) apresenta a distribuição da série pseudo-homóloga de carotenoides aromáticos identificada nas amostras estudadas, estudada inicialmente por Zhang et al (2011), aqui variando de C_{11} a C_{25} . Estes compostos têm íons consistentes com a fórmula C_nH_{2n-6} , indicativa de hidrocarbonetos monoaromáticos. Os fragmentos m/z 119 são formados a partir da clivagem β do anel aromático e os fragmentos m/z 120, a partir do rearranjo de McLafferty. Esta série de dimetil aril isoprenoides é possivelmente gerada através da perda de um grupo metila a partir do anel aromático em C-6 ou C-3 ou C-4 (ZHANG et al., 2011).

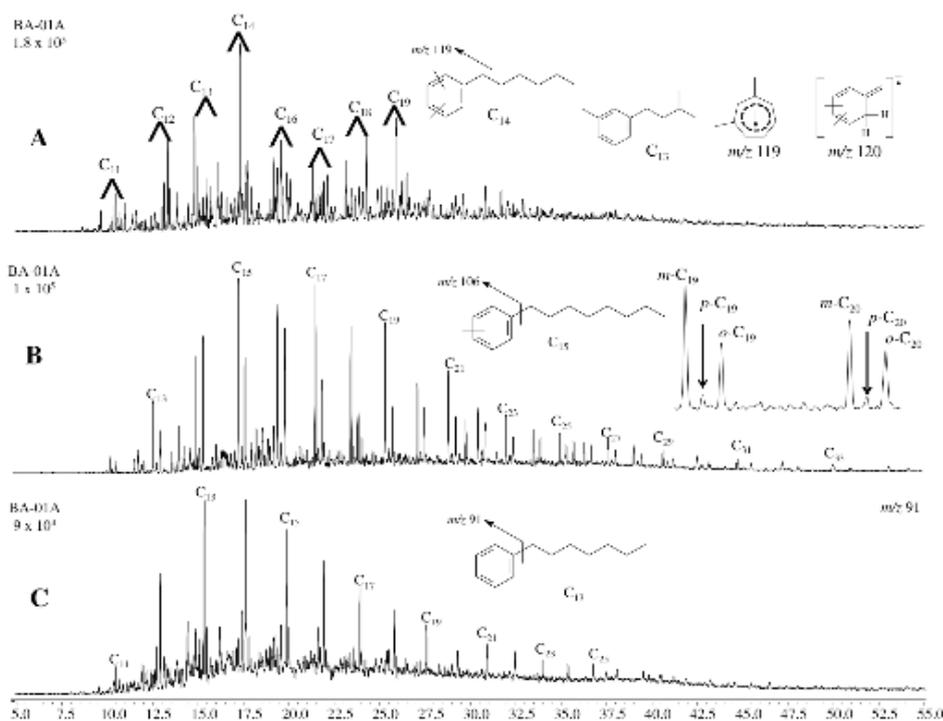


Figura 9 – RIC's m/z 119 (A), m/z 106 (B) e m/z 91 (C) representativos para as amostras estudadas. É possível observar as quebras características da clivagem β e rearranjo de McLafferty (A) e as diferentes posições das substituições no anel aromático (B).

A Figura 10 apresenta a distribuição de aril isoprenoides nas amostras em estudo. Estes compostos (C_{13} – C_{31}) têm sido identificados em rochas geradoras, bem como em óleos de diferentes períodos, inclusive do Devoniano superior (PETERS et al., 2005). Além disso, são amplamente utilizados como biomarcadores para a caracterização de ambiente deposicional, uma vez que seus precursores são biossintetizados por sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*) e roxas (*Chromatiaceae*), de ambientes anóxicos e presença de H_2S , componente necessário para a fotossíntese. Seus produtos diagenéticos são identificados pelo monitoramento dos fragmentos m/z 133 (resultante da clivagem β) e m/z 134 (resultado do rearranjo de McLafferty) e adicionalmente a partir dos fragmentos característicos para compostos aromáticos (m/z 119, 120, 105, 91 e 77).

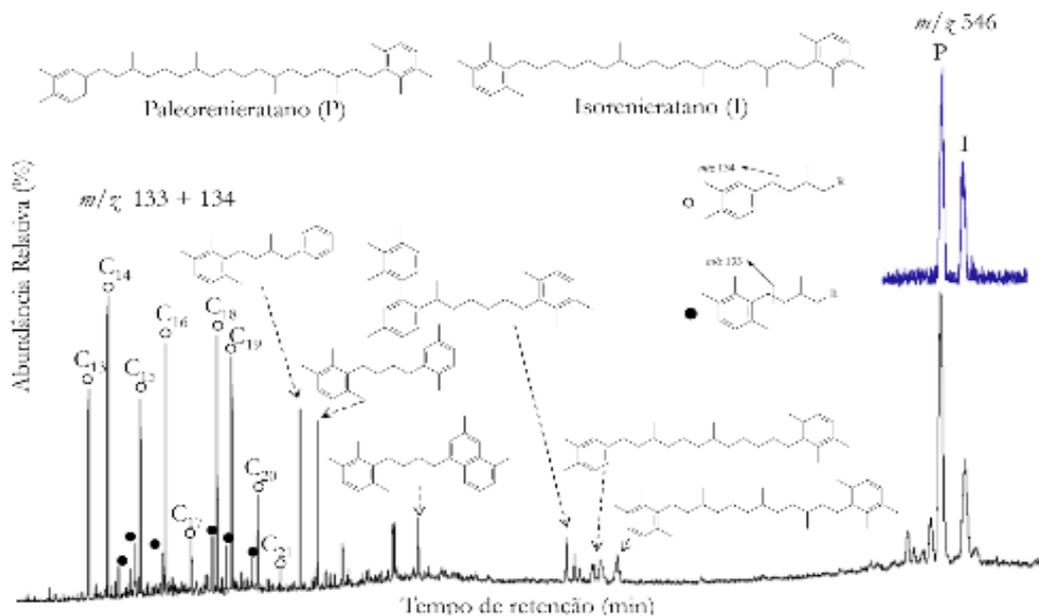


Figura 10 – MIC m/z 133 + 134 mostrando a distribuição de aril isoprenoides nas amostras estudadas. Em evidência, m/z 546, característicos dos carotenoides aromáticos com 40 carbonos (Paleorenieratano e Isorenieratano).

O isorenieratano (Figura 8) é o derivado diagenético do isorenierateno e este é exclusivamente produzido pelas sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*). A Figura 11 mostra de forma simplificada a deposição da matéria orgânica em ambiente com condições euxínicas durante a sedimentação na zona fótica, com exemplo do isorenierateno (precursor do isorenieratano) e possíveis derivados diagenéticos e catagenéticos, também identificados neste trabalho.

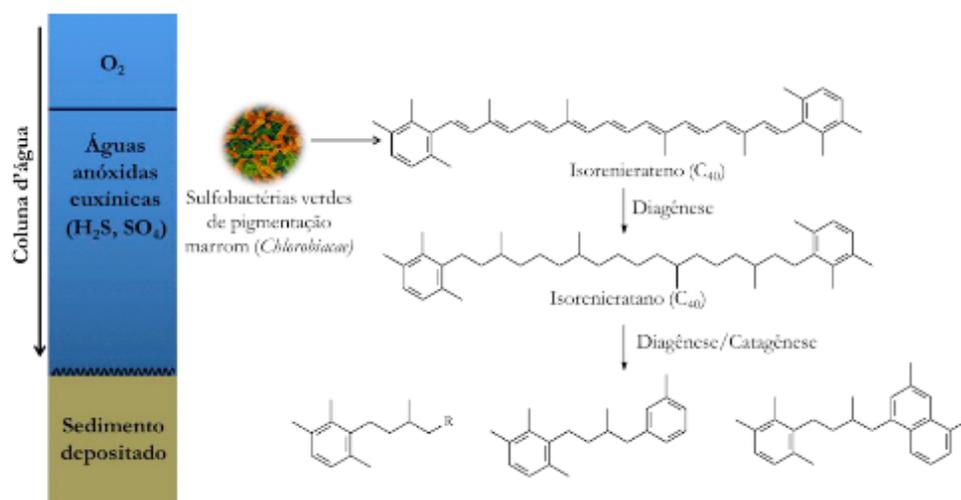


Figura 11 – Perfil simplificado do ambiente com condições euxínicas na zona fótica. Isorenierateno e derivados diagenéticos (isorenieratano) e catagenéticos.

3 | CONCLUSÃO

Em geral, com base na distribuição e abundância relativa de *n*-alcanos (C_{12} – C_{37}), poliaril isoprenoides e carotenoides aromáticos foi possível sugerir que as amostras apresentam baixa evolução térmica e paleoambiente deposicional anóxico e salino. Apresentam distribuição similar de *n*-alcano, com predominância ímpar/par e maior abundância relativa $n-C_{25}$, $n-C_{27}$ e $n-C_{29}$, sugerindo contribuição de matéria orgânica continental. A presença do isorenieratano e seus derivados sugere deposição da matéria orgânica na zona fótica anóxica e euxínica, enquanto que parâmetros moleculares de esteranos e hopanos sugerem que as amostras apresentam baixa evolução térmica.

4 | AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa concedida, à UFPI, ao LAGO-UFPI.

REFERÊNCIAS

- CUNHA, P.R.; MELO, J. H.; SILVA, O. **Bacia do Amazonas**. Boletim de Geociências. Manaus. PETROBRAS, v. 15, n. 2, p. 227–251. 2007.
- FARRIMOND, P.; TAYLOR, A.; TELNÆS, N. **Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation**. Organic Geochemistry. v. 29. n. 5-7. p. 1181-1197. 1998.
- FERREIRA, A.; RIGUETI, A. e BASTOS, G. **BACIA DO AMAZONAS Sumário Geológico e Setores em Oferta**. Superintendência de Definição de Blocos SDB. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis 13ª Rodada de licitações. 2015.
- GONZAGA, F. G.; GONÇALVES, F. T. T.; COUTINHO, L. F. C. **Petroleum Geology of the Amazon Basin, Brazil: modeling of hydrocarbon generation and migration**. In: MELO, M. R. and KATZ, B. J.(Ed.). Petroleum Systems of South Atlantic Margins. AAPG Memoir 73: 159 -178. 2000.
- KILLOPS, S, KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2nd. Oxford: Blacwell Publishing Ltd, 2005.
- LIU, F. J.; WEI, X. Y.; GUI, J.; WANG, Y. G.; LI, P.; ZONG, Z. M. **Characterization of biomarkers and structural features of condensed aromatics in Xianfeng lignite**. Energy Fuels. v. 27, n. 12. p. 7369-7378. 2013.
- NADY, M. M.; HARB, F. M.; MOHAMED, N. S. **Source rock evaluation for hydrocarbon generation in Halal oilfield, southern Gulf of Suez**. Egypt Egyptian Journal of Petroleum. v. 23, p. 455–459. 2014.
- PETERS, K. E, C. C. WALTERS e J. M. MOLDOWAN. **The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. USA: Cambridge University Press. 2005.
- QUADROS, L.; MELO, J.; GRAHN, C. **Bacia do Solimões**. In: Beurlen, G.; Quadros, L., Bioestratigrafia das bacias paleozóicas brasileiras: Rio de Janeiro, Petrobras. p, 7-14. 1992.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. **Applications of steranes, terpanes and monoaromatics the**

maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 42. p. 77-95. 1978.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. In **Petroleum Formation and Occurrence**, 2nd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1984.

TRIGÜIS, J. A.; RODRIGUES, R.; SOUZA, E. **Estratigrafia química da seção tipo da Formação Barreirinha (Devoniano Superior), Bacia do Amazonas-Brasil.** Salvador, 3rd Congresso Brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, n. 3, p. 1–4. 2005.

YANDOKA, B. M. S.; ABDULLAH, W. H.; ABUBAKAR, M.B.; HAKIMI, M. H. A. K. A. **Geochemical characterisation of Early Cretaceous lacustrine sediments of Bima Formation, Yola Sub-basin, Northern Benue Trough, NE Nigeria: Organic matter input, preservation, paleoenvironment and palaeoclimatic conditions.** *Marine and Petroleum Geology*. v. 61, p. 82-94. 2015.

ZHANG, C.; ZHANG, Y.; CAI, C., 2011. **Aromatic isoprenoids from the 25–65 Ma saline lacustrine formations in the western Qaidam Basin, NW China.** *Organica Geochemistry*, 42: 851–855.

SEPARAÇÃO DE ASFALTENOS POR CROMATOGRAFIA EM PLACA PREPARATIVA E ANÁLISE POR CG-EM DE BIOMARCADORES OCLUÍDOS

Sidney Gonçalo de Lima

Programa de Pós-Graduação em Química,
Laboratório de Geoquímica Orgânica, Centro de
Ciências da Natureza, Universidade Federal do
Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio
Portella, s/n, Ininga, Teresina, PI, Brasil.

Iara Samara de Alcantara Silva

Programa de Pós-Graduação em Química,
Laboratório de Geoquímica Orgânica,
Departamento de Química, Universidade Federal
do Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio
Portella, s/n, Ininga, Teresina, PI, Brasil.

José Arimateia Dantas Lopes

Programa de Pós-Graduação em Química,
Laboratório de Geoquímica Orgânica,
Departamento de Química, Universidade Federal
do Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio
Portella, s/n, Ininga, Teresina, PI, Brasil.

Igor Viegas Alves Fernandes de Souza

PETROBRAS, R&D Center, Organic
Geochemistry Section, Brazil

Ramsés Capilla

PETROBRAS, R&D Center, Organic
Geochemistry Section, Brazil

Georgiana Feitosa da Cruz

Laboratório de Engenharia e Exploração de
Petróleo, Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Estadual do Norte Fluminense,
Rodovia Amaral Peixoto, km 163, Macaé – RJ,
Brasil.

RESUMO: Asfaltenos presentes em amostras de óleo da Bacia Potiguar, nordeste do Brasil, foram isolados através de placa preparativa modificada com nitrato de prata, e submetidos ao tratamento oxidativo brando para a liberação de possíveis biomarcadores ocluídos. As análises cromatográficas por CG-EM mostraram que o óleo livre e seus respectivos biomarcadores ocluídos (dentro da estrutura do asfalto) apresentaram diferenças significativas, especialmente com relação aos *n*-alcanos e isoprenóides. Os resultados mostraram que a liberação dessas espécies ocluídas, remanescentes do óleo original, pode ser uma ferramenta potencial para o estudo geoquímico de óleos severamente biodegradados, auxiliando na caracterização paleoambiental, origem e maturação de óleos.

PALAVRA CHAVE: Bacia potiguar, asfaltenos, hidrocarbonetos ocluídos.

ABSTRACT: Asphaltene present in Potiguar Basin oil samples, northeastern Brazil, were isolated by preparative plate modified with silver nitrate, and subjected to mild oxidative treatment for the release of occluded possible biomarkers. The chromatographic analysis by GC-MS showed that the free oil (in crude oil) and their respective occluded biomarkers (present in asphaltene structure) showed significant

differences, especially with respect to *n*-alkanes and isoprenoid. The results showed that the release of these occluded species, remnants of the original oil occluded in its asphaltenic structures, may be a new tool for geochemical study of heavily biodegraded oil, leading to better information maturation and origin source.

KEYWORDS: Potiguar Basin; asphaltenes; occluded hydrocarbons.

1 | INTRODUÇÃO

O campo da Fazenda Belém está localizado na porção noroeste da Bacia Potiguar que se localiza no estado do Rio Grande do Norte. Os óleos neste campo são biodegradados e ricos em biomarcadores cíclicos (SILVA et al., 2017; LOPES et al., 1999). Os efeitos da biodegradação provocam mudanças na composição de hidrocarbonetos e nas propriedades físicas do petróleo bruto, dificultando a interpretação do paleoambiente deposicional, correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora, identificação da fonte e do grau de maturação desses óleos (SILVA et al., 2017; AZEVEDO et al., 2009).

Os asfaltenos são definidos como compostos insolúveis em *n*-alcanos com baixa massa molecular, por exemplo, *n*-pentano, *n*-hexano ou *n*-heptano, sendo solúveis em tolueno e benzeno (MANSOORI, 1997). Por possuírem natureza coloidal e polar, os asfaltenos podem ocluir algumas moléculas da fração de hidrocarbonetos (hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos), formando estruturas semelhantes a gaiolas (GURGEY, 1998; AZEVEDO et al., 2009). Segundo relatos da literatura, essas moléculas ocluídas nas estruturas asfaltênicas são protegidas dos processos de biodegradação e acredita-se que sejam remanescentes do “óleo original” sendo, portanto, úteis para estudos geoquímicos de amostras com elevado nível de biodegradação (CRUZ et al., 2013; AZEVEDO et al., 2009).

Assim, no presente trabalho os asfaltenos foram isolados por cromatografia em camada delgada, submetido a oxidação branda, para liberação dos respectivos hidrocarbonetos ocluídos (biomarcadores), com o objetivo de avaliar o paleoambiente deposicional e a origem de óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Localização da Região da Amostra e Geologia Local

A amostra de óleo estudada foi obtida de um poço da Bacia Potiguar, que se estende pelo litoral do estado do Rio Grande do Norte e Ceará com área emersa de 33.200 km² e área submersa de 86.100 km². Esta bacia teve sua origem com a abertura do oceano Atlântico, relacionada à fase de rifteamento do Gondwana, a partir do Neocomiano, com sedimentação do neocretáceo até o Terciário. O Sistema

Petrolífero desta bacia está caracterizado por rochas geradoras da Formação Pendência (ambiente deposicional lacustre) e Formação Alagamar (marinho-evaporítico) que abrange o campo Fazenda Belém (Figura 1).

A Formação Alagamar é constituída por folhelhos ricos em matéria orgânica, carbonatos e arenitos depositados em sistemas flúvio-deltaico-lagunar, nos quais registram-se as primeiras incursões marinhas (Bertani et al. 1991). Óleos dessa bacia apresentam características distintas em decorrência da preservação da matéria orgânica ter sido em diferentes ambientes deposicionais: óleos marinhos evaporítico, lacustres de água doce ou mistos, dependendo da localização do poço explorado, o que mostra que esta Bacia possui rochas geradoras, também, distintas. Maiores detalhes sobre a Bacia Potiguar podem ser vistos nos trabalhos de: Silva et al., 2018; SPIGOLON & SANTOS NETO, 2005; SPIGOLONE, 2003; SANTOS NETO et al., 2003; LOPES et al., 1999; BERTANI & MATOS, 1991).

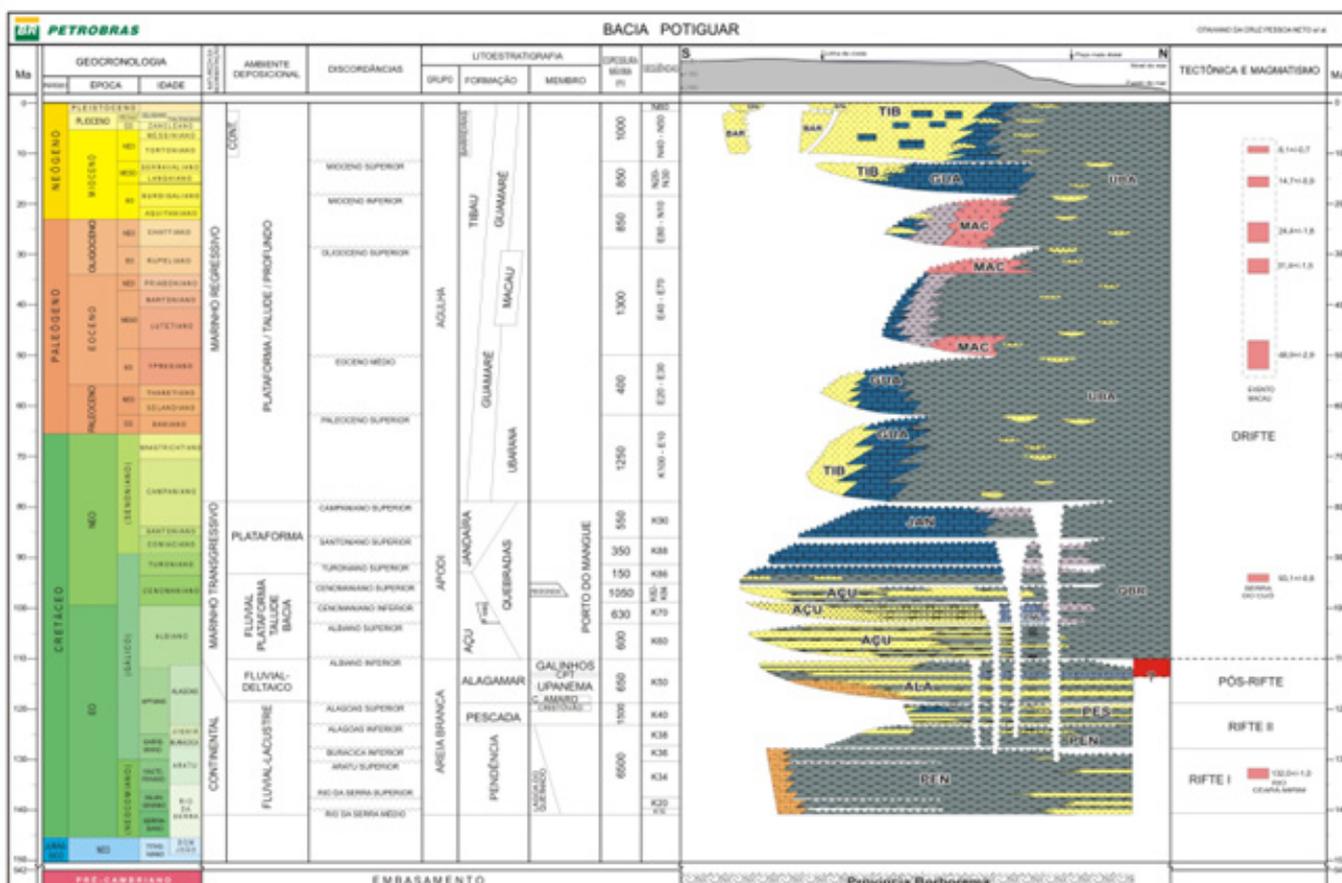


Figura 1. Carta estratigráfica parcial da Bacia Potiguar (Boletim de Geociência, 2007). Os óleos usados neste estudo foram obtidos do campo Fazenda Belém.

2.2 Cromatografia em Placa Preparativa

Para obtenção dos biomarcadores e da fração asfálticas, o óleo (quanto??) foi aplicado em uma placa preparativa (CPP) 20 x 20 impregnada com AgNO_3 5% e separada em fração saturada (P1), fração aromática (P2) e asfaltenos (P3). Os asfaltenos obtidos (X g) foram lavados por 4 vezes com X mL de hexano para eliminar

possíveis interferentes que poderiam ficar adsorvidos em sua superfície.

2.3 Oxidação Com NaIO_4 / NaH_2PO_4

A fração asfáltica (cerca de 17,2 mg) obtida foi solubilizada em 20 mL de tolueno e 2 mL de diclorometano e transferida para um Erlenmeyer de 125 mL. Cerca de 0,1 g dos reagentes NaIO_4 e NaH_2PO_4 foram dissolvidos em 5 mL de água destilada e adicionados ao Erlenmeyer contendo a fração asfáltica. O sistema permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente (25 °C) por 12 h (LIAO, 2002; SILVA et al., 2008). Após a reação de oxidação, a fase orgânica foi separada da fase aquosa em funil de separação utilizando X mL de XXX por XXX vezes, transferida para um erlenmeyer e seca com sulfato de sódio anidro.

2.4 Cromatografia em Coluna

Os biomarcadores ocluídos (produto da liberação a partir do processo oxidativo dos asfaltenos) foram submetidos ao fracionamento em coluna de sílica gel ativada a 120 °C durante 12 h. Os eluentes utilizados foram hexano, hexano/acetato de etila (90:10) e acetato/metanol (95:5). A fração hexânica foi submetida à análise por CG-EM.

2.5 Análise Por Cromatografia Gasosa

Após realizado o procedimento de oxidação, a fase orgânica contendo os biomarcadores ocluídos, foram analisados por cromatografia gasosa em equipamento da Thermo Scientific, TSQ Quantum XLS Ultra, Triplo Quadrupolo, equipado com um amostrador automático AS3000 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA). Uma coluna RXi-5HT, com comprimento de 30 m, diâmetro interno 0.25 mm e espessura do filme 0.10 μm foram utilizadas para a cromatografia dos componentes. Condições de análise? Gás de arraste? Concentração da amostras injetada?

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora hidrocarbonetos lineares e isoprenóides sejam sensíveis aos processos de biodegradação e maturação, eles têm sido usados como uma das principais ferramentas na caracterização de óleos, sedimentos consolidados e não consolidados (PETERS et al., 2005). Estes compostos podem guardar informações geológicas/geoquímicas importantes quando bem preservados, como por exemplo dentro de estruturas asfálticas.

Em trabalhos anteriores com óleos da Fazenda Belém, Bacia Potiguar (LOPES et al., 1999; DE LIMA et al., 2010), não há registro de informações sobre paleoambiente deposicional e fonte baseada na abundância relativa de n-alcanos e isoprenóides, devido a severa biodegradação desses óleos. Para acessar essas informações com base nesses compostos, decidiu-se fazer uma oxidação branda e comparar com a

fração de hidrocarbonetos livres (não ocluídos na estrutura asfáltica).

A Figura 2 apresenta os perfis cromatográficos das frações de hidrocarbonetos livres (TIC-FzA) e ocluídos (TIC-FzB) para o óleo do campo Fazenda Belém. Na fração livre (TIC-FzA) nota-se completa ausência de n-alcenos e isoprenóides e, ainda, elevação da linha base, em consequência de uma mistura complexa não resolvida (UCM-*Unresolved Complex Mixture*). Essas características são indícios iniciais de um óleo biodegradado (PETERS et al., 2005).

Nos perfis cromatográficos da fração ocluída (Figura 2-A) nota-se, por outro lado, a presença da série de n-alcenos (C_{16} - C_{36}) e isoprenóides, especialmente, pristano (Pr) e fitano (Fi), o que evidencia a preservação desses hidrocarbonetos pela estrutura asfáltica contra o processo de biodegradação (GURGEY, 1998; AZEVEDO et al., 2009). Esse fenômeno é melhor observado quando se analisa o perfil cromatográfico, resultante do monitoramento do íon-fragmento m/z 85 (TIC-FzC), sugerindo, inclusive, um óleo com características marinha. Este fato pôde ser sugerido e/ou confirmado com base em alguns parâmetros moleculares calculados (PETERS et al., 2005). Por exemplo, a razão pristano (Pr) / fitano (Ph) (0,51) sugere ambiente deposicional anóxico, enquanto que as razões Pr/ nC_{17} e Ph/ nC_{18} sugere amostra imatura.

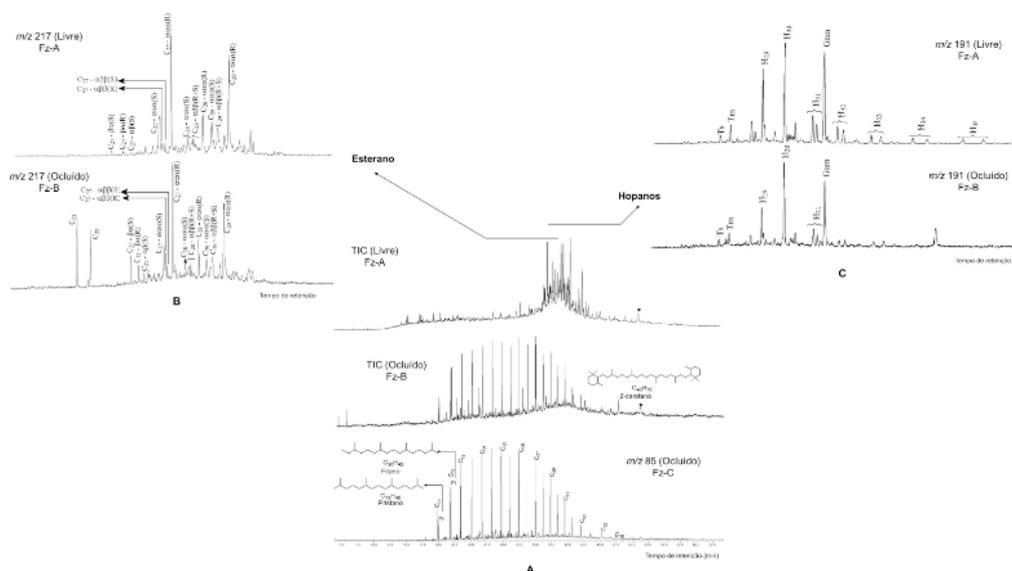


Figura 2: A: Cromatograma de corrente total de íons (TICC) dos hidrocarbonetos livres (Fz-A) e ocluídos (Fz-B) e cromatograma de íons reconstruídos (RIC) para o íon-fragmento m/z 85 (Fz-C) ocluído. B: RIC para o íon-fragmento m/z 217 para biomarcadores livres e ocluídos C: RIC para o íon-fragmento m/z 191 para biomarcadores livres e ocluídos (Figura adaptada de SILVA et al., 2017).

A presença do β -carotano (TIC-FzB) monitorado pelo íon-fragmento m/z 125 nas duas frações (livres e ocluídos) sugere também ambiente deposicional anóxico e condições de ambiente deposicional lacustre salina ou marinho altamente restrita (PETERS et al., 2005).

Na fração saturada de hidrocarbonetos livres e ocluídos, observou-se a presença

da série dos terpanos pentacíclicos, sendo os principais constituintes 17 α (H),21 β (H)-30-Norhopano, 17 α (H),21 β (H)-Hopano, C₃₀-Gamacerano e também a presença dos hopanos rearranjados Ts (C₂₇18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano) e Tm(C₂₇17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano) como indicado pelo perfil cromatográfico *m/z* 191 (Figura 2-C). O índice de gamacerano (gamacerano/C₃₀-hopano) calculado (69,11 na fração livre e 69,69 para a fração de hidrocarbonetos ocluídos) sugere um ambiente deposicional com características salina (MELLO et al., 1988; HECKMANN et al., 2011).

A razão Ts/Tm <1 (0,84 livre e 0,35 ocluído) sugere ambiente deposicional marinho evaporítico (Mello et al., 1988). A razão hopano/esterano < 4 (1,28 livre e 3,55 ocluída) é comum em óleos com característica marinha (Mello et al., 1988).

A série dos esteranos normais foi detectada por meio do monitoramento do íon-fragmento *m/z* 217 (Figura 2-B) em ambas as frações, sendo C₂₇ (α,α,α -colestano), C₂₉ (α,α,α -24-etilcolestano) e C₂₈ (α,α,α -24-metilcolestano), respectivamente, seus principais constituintes. As razões 20S/(20S+20R) e $\alpha\beta\beta$ (S+R)/ $\alpha\beta\beta$ (S+R) + $\alpha\alpha\alpha$ (S+R) C₂₉ esterano, são usadas para sugerir o grau de maturidade. Neste trabalho, os valores para estas razões (Quais valores?) indicaram baixa evolução térmica para o óleo livre e ocluído como sugerido também por C₃₀-hopano. Por outro lado, os esteranos de baixo peso molecular C₂₁ e C₂₂ estão presentes apenas na fração de hidrocarbonetos ocluídos (Figura 1-B), sugerindo proteção ou interação desses compostos pelas estruturas asfaltênicas. A presença desses esteranos é associado a ambientes hipersalinos, em concordância com o que foi sugerido pelo índice de gamacerano.

4 | CONCLUSÃO

A partir da análise do cromatograma de corrente total de íons foi possível sugerir que o óleo livre é severamente biodegradado, devido à ausência de *n*-alcanos e isoprenóides e, ainda, a presença de norhopanos. Após o tratamento oxidativo dos asfaltenos, foi possível avaliar, através dos hidrocarbonetos ocluídos, o paleoambiente deposicional e a maturação do óleo. Dessa forma, o estudo dos hidrocarbonetos ocluídos nas estruturas asfaltênicas é bastante relevante para a interpretação dos parâmetros geoquímicas originais (gênese) de óleos severamente biodegradados, sendo possível sugerir melhores informações sobre o ambiente deposicional (anóxico e marinho) e maturidade do óleo (amostra imatura).

5 | REFERÊNCIAS

AZEVEDO D.A., DA SILVA T.F., DA SILVA D.B. **Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfaltênicas**, Química Nova, v.32, p.1770-1776, 2009.

BERTANI R.T., COSTA I.G., MATOS R.M.D. **Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar**. In: Raja Gabaglia G.P. & Milani E.J. *Origem e Evolução de*

Bacias Sedimentares. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 2ª ed., p. 291-310, 1991.

CRUZ, G.F; DA COSTA, F.L; MARTINS, L. L.;SANTOS, L.C. **Caracterização geoquímica molecular de arenitos asfálticos a partir da desagregação branda de asfaltenos**, *Geochimica Brasiliensis*, v.27(2), p.161-172, 2013.

GÜRGEY .K. **Geochemical effects of asphaltene separation procedures :Changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates**, *Organic geochemistry*, v.29, p.1139-1147, 1998.

Heckmann, J. R., L. Landau, F. T. T. G. Gonçalves, R. Pereira, and D. A. Azevedo. **Geochemical evaluation of Brazilian oils with emphasis on aromatic hydrocarbons**, *Química Nova*, v. 34, p.1328–33, 2011.

LIAO, Z & GENG, A. **Characterization of nC7-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes**, *Organic Geochemistry* v.33, p 1477–86, 2002.

DE LIMA, S. G. **Síntese e identificação de biomarcadores em óleos da Bacia de Campos e Bacia Potiguar: identificação de 3-alkilesteranos**. Tese (Doutorado em Sociologia) – UNICAMP, Instituto de Química, Campinas - SP, 369pp. 2005.

DE LIMA, SIDNEY G.; STEFFEN, R. A.; REIS, F. A. M.; KOIKE, L.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A.D. **Propyl ergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation**. *Organic Geochemistry*, v. 41, p. 325-339, 2010.

LOPES, J. A. D.; NETO, E. V. S.; MELLO, M. R. **Geosteranes: Identification and synthesis of a novel series of 3-substituted steranes**, *Organic Geochemistry*, v. 26,p. 787-790,1997.

LOPES, J. A. D.; SANTOS NETO, E. V.; MELLO, M. R.; KOIKE, L.; MARSAIOLI, A. J.; REIS, F. A. M. **3-Alkyl and 3-carboxyalkyl Steranes in Marine Evaporitic Oils of the Potiguar Basin**. *Chemical Geology*, 158, 1-20, 1999.

MANSOORI G.A. **Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.17.p.101-111,1997.

MELLO, M. R.; TELNAES, P. C.; GALGLIANONE, M. I.; CHICARELLI, S. C.; BRASSELL & MAXWELL,J. R. **Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins**. *Advances in Organic Geochemistry*,v.13, p.31–45, 1988.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**, 2nd Edition, Vol.2, CambridgeUniversity Press, 2005.

SILVA , I. S. A.; SOUSA, A.A.C.; SOUSA, I.V.A.F.; CAPILLA, R.; CRUZ, G.F.; CITÓ, A.M.G.L.; LIMA, S.G. **Characterization of oils from Fazenda Belém-Potiguar Basin, Northeast Brazil**. *Petroleum Science and Technology*, v.0, n°0,1-6, 2017.

SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; RANGEL, M. D.; FONTES, R. A.; NETO, F. R. A. **Efect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes**. *Organic Geochemistry*, v.39, p.1249–57, 2008.

SPIGOLON, A. L. D. PALINOFÁCIES E FACIOLOGIA ORGÂNICA DA FORMAÇÃO ALAGAMAR (APTIANO DA BACIA POTIGUAR, BRASIL): PALEOAMBIENTE E MATURAÇÃO TÉRMICA.

Dissertação de Mestrado, UnB, 104p, 2003.

SPIGOLON A. L. D; SANTOS NETO E. V. GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO EOCRETÁCIO DA BACIA POTIGUAR: IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS E PALEOCLIMÁTICAS. X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005

TRINDADE, L.A.F.; BRASSELL, S.C. **Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins.** Organic Geochemistry, v.19, p.13–27, 1992.

STUDY OF LITHOLOGIC INFLUENCE ON KARSTIC GEOMORPHOLOGY DEVELOPED ON PEDRO LEOPOLDO AND LAGOA SANTA MEMBER'S – SETE LAGOAS FORMATION/ MG, BRAZIL

Amanda Rodrigues Lima da Silva

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Gizelle Guedes Cunha de Moura

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Letícia Amaral Cardoso

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Maria Luiza Menezes Cordeiro

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Rafael Queiroga Viana Machado

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Ana Katuscia Pastana de Souza Weber (Orientador)

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Marcia Rodrigues Marques (Coorientador)

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

Ulisses Cyrino Penha

(Coorientador)

Departamento de graduação em Geologia do
Centro Universitário de Belo Horizonte Uni-BH
Belo Horizonte - Minas Gerais

ABSTRACT: The Sete Lagoas Formation, base of Bambuí Group, it is composed by dolomites, limestone and pelite, is subdivided in Pedro Leopoldo Member, it contains limestone, with concentration of calcium carbonate < 90 and Lagoa Santa Member, where the limestone had a concentration of calcium carbonate > 94. The main aim of this work is conduct a comparative analysis on geomorphological characteristics of the two Members. The local chosen for the research was Parque Estadual do Sumidouro, For this work foundation and relief analysis were accomplished bibliographic researches, examined topographic chart, satellite images, conducted field surveys and made maps by ArcGis software. On account of difference on the concentration of calcium carbonate in limestone founded in the two Members, it is possible to note the opposite in the forms of relief, the range of number of dolines, stream sinks and others aspects of karstic forms founded in each one of studies Members.

KEYWORDS: Geomorphology - Pedro Leopoldo Member - Lagoa Santa Member -

Sete Lagoas Formation.

RESUMO: A Formação Sete Lagoas é a base do Grupo Bambuí, ela é composta por dolomitos, calcários e pelitos, é subdivida nos Membros Pedro Leopoldo, que contém calcário mais impuro, com menor teor de carbonato de cálcio e Lagoa Santa, onde o calcário é puro e possui um grande teor de carbonato de cálcio. O principal objetivo desse trabalho é analisar a diferença dos Membros Pedro Leopoldo e Lagoa Santa e como influenciam na formação do relevo de uma área. O local escolhido para a pesquisa foi o Parque Estadual do Sumidouro localizado no município de Lagoa Santa/MG. Esse município está sobre o relevo cárstico da Formação Sete Lagoas, e o estudo foi realizado a partir de estudos bibliográficos para a fundamentação teórica e análises do relevo, por cartas topográficas, imagens de satélites, presencialmente e mapas confeccionados através da plataforma ArcGis. Devido a diferença no teor de carbonato de cálcio do calcário encontrado nos dois Membros, é possível observar as dessemelhanças nas formas de relevo, a variação do número de dolinas, sumidouros e demais aspectos das feições cársticas encontrados em cada um dos Membros estudados.

PALAVRAS-CHAVE: Geomorfologia, Formação Sete Lagoas, Membros Pedro Leopoldo e Lagoa Santa.

1 | INTRODUCTION

The main elements for the elaboration and evolution of karstic relief are: rock with solubility characteristic, as limestone and water. Apart from the component of geochemical environment, such as temperature, pressure, pH and CO₂ (KOHLENER, 2012). The carbonatic rocks are subjected to weathering conditions and form features which are karstic relief, like dolines, cave, uvalas, poljés and rocky massifs (CASSETI, 2005). The karstic system is very important for palaeontology, archaeology and mainly for analysis of global changes made during Quaternary period (KOHLENER, 2012).

The local chosen for the research was Parque Estadual do Sumidouro, which is located in Lagoa Santa, MG, Brazil. The relief of Lagoa Santa has been developed over the Sete Lagoas Formation limestone rocks. This Formation is a Neoproterozoic unit from on Bambuí Basin shallow marine environment. Sete Lagoas Formation is subdivided in Pedro Leopoldo and Lagoa Santa Members, the first one is constituted of impure limestones, subordinate dolomites and marls, the Membro Lagoa Santa is constituted of pure limestones and lime sandstone rich in organic material (SCHOLL, 1976 apud MORA, 2015).

This research achievement is relevant on the search for an explanation about the different between the several relief forms found in the study area and how the study of the land lithology influence in those differences.

2 | OBJECTIVES

2.1 General Objective

Analyse of the geological differences from Member Pedro Leopoldo and Lagoa Santa, and how they influence in the relief formation of the area.

2.2 Specific objectives

- Identify the type of rock that has been found in Pedro Leopoldo and Lagoa Santa Member's;
- Describe the relief forms seen in each member;
- Classify the relief according to Ross (1992) model;
- Indicate similarity and difference about the area;
- Elaborate geological profile and a 3D representation of the relief;
- Elaborate a map with the relief for.

3 | MATERIAL AND METHODS

The study was accomplished in three stages, as demonstrating in the figure 1.

The initial stage was consisted of the preliminary researches in scientific articles, books and dissertations about the Pedro Leopoldo Member and Lagoa Santa Member of the Sete Lagoas Formation, was realized shortly after a mapping standing for the selection of the study area, where would be held a field research to analyse and compare the relief and rocks from both Members. On the second stage was made a comparison chart and the relief categorization, according to Ross (1992) model, he has established that relief forms were classified from degree of detail where the relief is analyzed. According to Ross, the relief can be classified in six taxons: morfostructure, morphology, standards components, reliefs forms, slopes forms and current processes.

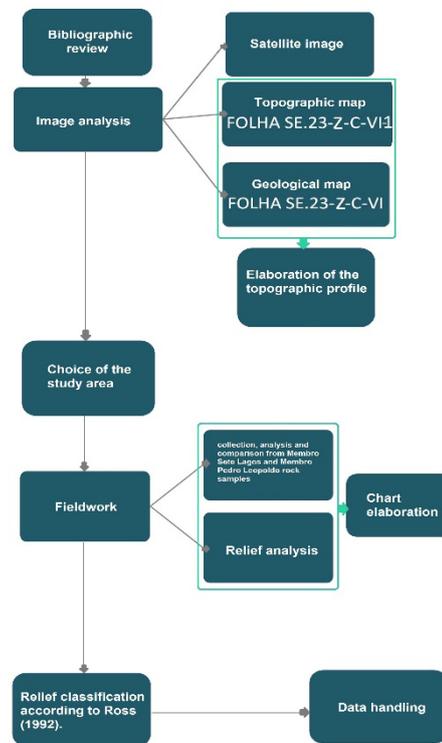


Fig. 1: Work stages flowchart.

On the third stage was created a map showing the field research locations. To manufacture the map, the 3D relief representation and the topographic profile was used the ArcGis 10.5 software. The satellite images have been phased out of LANDSAT 8. The topographic profile was made on the basis of FOLHA SE-Z-C-VI-1 topographic map, withdrawn on IBGE website.

4 | GEOLOGY

The towns of Pedro Leopoldo and Lagoa Santa, which are located in the greater Belo Horizonte area (Minas Gerais state). They are situated over the Sete Lagoas Formation, Bambuí Group's base, which correspond a thick of carbonate success, deposited during the Neoproterozoic, probably from 740 Ma (ALKIMIM, 2012 apud BABINSKI e KAUFMAN, 2003). The Bambuí Group covers all the São Francisco Basin, taken a high relevance on the geologic context of São Francisco Craton.

It is composed mainly by pelite and carbonate (COELHO, 2007). In geotectonite matter is considerate a Foreland Basin (COELHO, 2007 apud MARTINS-NETO & ALKIMIM, 2001).

The Bambuí Group have the follow Formations (oldest to the youngest): Samburá Formation; Sete Lagoas Formation; Serra de Santa Helena Formation; Lagoa do Jacaré Formation; Serra da Saudade Formation; Três Marias Formation.

The Sete Lagoas Formation is composed by a carbonate succession dated on Neoproterozoic (MARTÍNEZ, 2007). The limestone are grayish, his colour are nearly

to black and have a 200m of thickness in some points (SHINZATO, 1998). After a bigger glacial event, had a sedimentation represented by Jequitaí Formation diamictite (MARTÍNEZ, 2007). The Sete Lagoas Formation is subdivided in Pedro Leopoldo Member and Lagoa Santa Member.

The Pedro Leopoldo Member is the base of Sete Lagoas Formation overlapping migmatitic-gnaiss, it has rock outcrops in some areas, but his biggest area is superimposed of Lagoa Santa Members rocks (VIANA; KOHLER; TAVARES; 1998).

It is possible to find in Pedro Leopoldo Member lime siltstone and subordinately micrite, very fine lime sandstone, marls and proto-derivative milonites (VIANA; KOHLER; TAVARES; 1998). It was made in a transgressive cycle, with the invasion of continental waters by the sea (SHINZATO, 1998), and thus they were formed by fine limestone, deposited in shallow waters and high energy environments, impure with Calcium-carbonate tenor less than 90% and can get until 80m of thickness (BERBERT-BORN, 2002).

Lagoa Santa Member is composed by lime sandstone and subordinately lime siltstone, breach, stromatolite and have a lot of quartz vein. After the water invasion, which formed the Pedro Leopoldo's Member's limestone, it had a marine regression, which provided the coarse limestone deposition, formed in shallow and turbulent waters environments (VIANA, KOHLER, TAVARES; 1998). The lime sandstone of this Member is purest than Pedro Leopoldo's Member's limestone, they have a Calcium-carbonate tenor bigger than 94% and can get until 200m of thickness (BERBERT-BORN, 2002).

5 | KARSTIC GEOMORPHOLOGY

Carbonate rocks, such as limestone, when is submitted to a chemical bed weather tend to dissolve and made karstic forms. Calcite and Aragonite, major components on these rocks, are highly soluble in the presence of carbonic acid (CASSETI, 2005).

The chemical dissolution in karstic environment depends on some factors, such as, the types of available acid and the lithology, which suffer with this acids action. In the classic karst, which happens in pure limestone, the rainwater absorbed the CO₂ in the atmosphere and react with the rock, so the sodium bicarbonate had been form, which is soluble in water and can be easily laden out of system (HARDT & PINTO, 2009).

This chemical reaction ($\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) in the rocks, modals the relief and shows some particular traits. The dissolution process happens through weakness line of the rock to the extent that the limestone, in general, it shows a less permeability. (CASSETI, 2005).

The Karst can evolve over the rock with minerals, which can be dissolve. If the dissolution is congruent the karst can evolve more quickly, and the shape became sharper and evident. If the dissolution is incongruous, the debris resulting from rock

dissolution will made soils and a number of deposits, which could hide or change relief's appearance, became less evidence existence of karste over some area (CASSETI, 2005).

In karstic relief have much kind of aspects, such as, caves in the underground, on the surface have superficial erosive form, and open form. In superficial karstic erosive form is represented by lapiás (surface intensely grooved due to the corrosive action of the water), doline (hollow in funnel shape), uvala (union of two or more dolines), polije (karstic plain or high deep resulting of extensible dissolution) and canyons (valleys with straight and steep flanks, would can be associated with an old subterranean river which had they gallery roofs was collapsed).

The open form are is determinate by stream sink (watercourses which develop in polije and can disappear and reappear quilometers forward in upwelling spring), abysses (fissures or fractures which expend by dissolution and can be advance to collapse) and all other residual forms. (CASSETI, 2005).

6 I RESULTS AND DISCUSSION

The fieldwork locations are specified on the map from figure 5. The fieldwork was realized in 10/07/2017 in Parque Estadual do Sumidouro in Lagoa Santa, Minas Gerais, and through this study was possible to observed and understand how the geomorphology is affected by the lithology in the study area.

In the first locations visited in Parque Estadual do Sumidouro, was noted limestone outcrops from Pedro Leopoldo Member. According to Berber-Born (2002) the rocks from Pedro Leopoldo Member are impure calcissiltites, with the contenet in calcium carbonate in 60% and may reach up to 90%. For being a high level calcium carbonate, this Member does not suffer much from weathering conditions which makes it difficult but does not keep it the doline formation process to happen. The relief is characterized by the presence of dissolution dolines, which is circular depression occurring in karst landform and is it form by the depression of soil and roof of a cave by a underground drainage. There is also the presence of straight slopes in the area. The second location also present in the relief dolines and straight slopes which, like the other, their Formation is associated to the carbonate level present on Pedro Leopoldo Member rocks.

The third and fourth locations are above the Lagoa Santa Mmeber carbaonatites rock. According to Berbert-Born (2002), in this Member is possible to find calcarenites with a carbonate level higher than 94%. Due to this carbonate high level, the rocks are purer and this directly impacts the landform, because when the higher carbonate level more weathering conditions the rock will suffer and consequently form more dolines and caves, because when the rock is purer in carbonate more vulnerable to weathering conditions this rock will be, with that will be more dolines and caves forming. In this Member is possible to identify stream sinks and upwelling.

In the fifth and sixth location, which located on the east of the Parque do Sumidouro, it was found the limestone massif from the contact area between the two Members. On the fifth location was observed presence of three dissolution dolines and in the sixth location the Sumidouro lagoon, which is classify geomorphologically as uvala and poliè for having a join from more the one doline. There is also a sinking in this area.

After observing the relief in the fieldwork and theoretical foundation about the lithology from the Membros, was possible identify the relief (table 1) according to Ross (1992) taxonomy.

RELIEF TAXONOMY						
Taxons	Morphostruc-tural	Morphosculpture	Shape Patterns	Reliefs for-ms	Hills slope form	Current processes
Lagoa Santa Member	Craton São Francisco , Bambuí Group, Sete Lagoas Formation, Lagoa Santa Member.	Karstic plateaus and plains	Policonvex Hills with smooth slops	Low level of declivity	Smoothly convex to straight (in the massif does not present shape pat-terns).	Ravine pro-cess, gully pro-cess, suffu-sion doline and collap-se doline with the top levelled , uvala, grot-tos, stream sinks and upwellings
Pedro Leopoldo Member	Craton São Francisco Bambuí Group, Sete Lagoas Formation, Pedro Leopoldo Member.	Karstic plateaus and plains	Policonvex Hills with smooth slops	Low level of declivity	S m o o t h l y convex to straight (in the massif does not present shape pat-terns).	Ravine pro-cess, gully pro-cess, suf-fusion doli-nes, uvalas, stream sinks and upwellings

Table 1: Relief classification according to Ross (1992)

The three geological profiles represented on figures 2, 3, 4 were made based in the geological map SE.23-Z-C-VI from CPRM. The first profile (figure 2) represent a clear sectional look in the Members contact area, may also be seeing only three dolines and they have a higher elevation compare to the others dolines in profiles 2 and 3. The contact area is between the two Members is located in Sumidouro massif, where the dark blue color represents the Lagoa Santa Member and the light blue color the Pedro Leopoldo Member, on the plane surface has a uvala, the Sumidouro lagoon. This lagoon is also characterized as a poliè. The terrain altitude varies in 650 meters on the base level, on the dolines the height is between 720 to 750 meters.

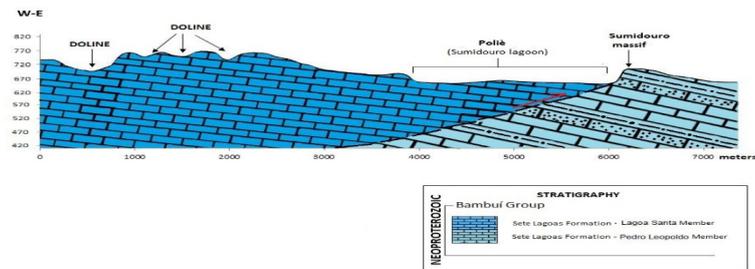


Fig. 2: Geological profiles with contact geology between Pedro Leopoldo Member and Lagoa Santa Member.

The second profile (figure 3) presents the Pedro Leopoldo Member and Lagoa Santa Member reliefs aspects, in these profiles the dolines on Lagoa Santa Member are in greater quantity, they have deeper dolines with altitude vary in 720 and 740 meters. It can be noted the presence of a grotto, this relief aspect is easily found associate in Lagoa Santa Member limestone. The Pedro Leopoldo Member doline have 690 meters of height.

The third profile (figure 4) show the contact from Pedro Leopoldo Member, Lagoa Santa Member and Serra de Santa Helena Formation. Characterize by the pelitic tocks, the Serra de Santa Helena Formation do not present dolines as relief characteristic. As previously profiles, the Lagoa Santa Member has more dolnes, but in this profile he also have the higher altitude, reaching 800 meters.

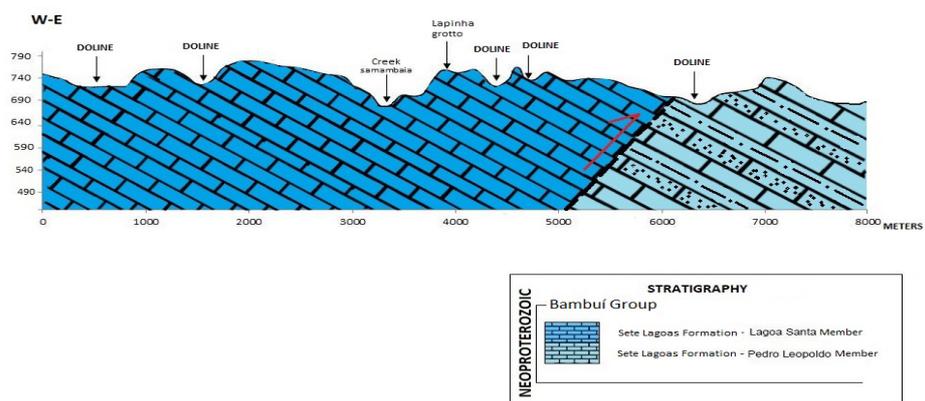


Fig. 3 Geological profiles with contact geology between Pedro Leopoldo Member and Lagoa Santa Member, which contains grotto.

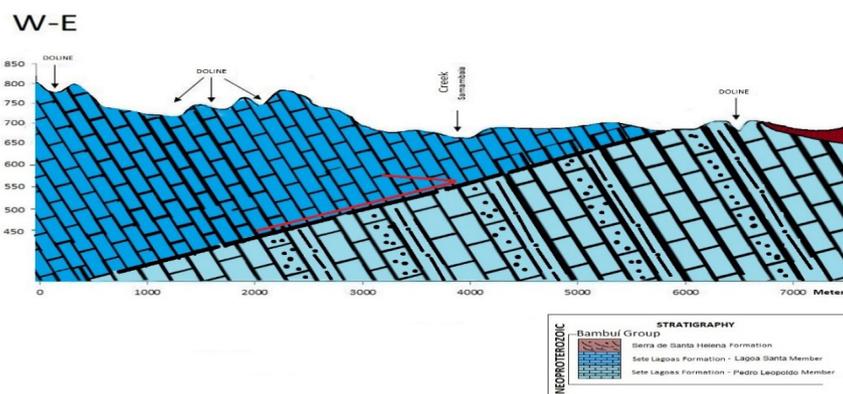


Fig. 4: Geological profiles with contact geology between Pedro Leopoldo Member, Lagoa Santa Member and Serra de Santa Helena Formation.

It was also elaborated geological map and geomorphological map of study area, with the intention of a better visualization in map of the study area.

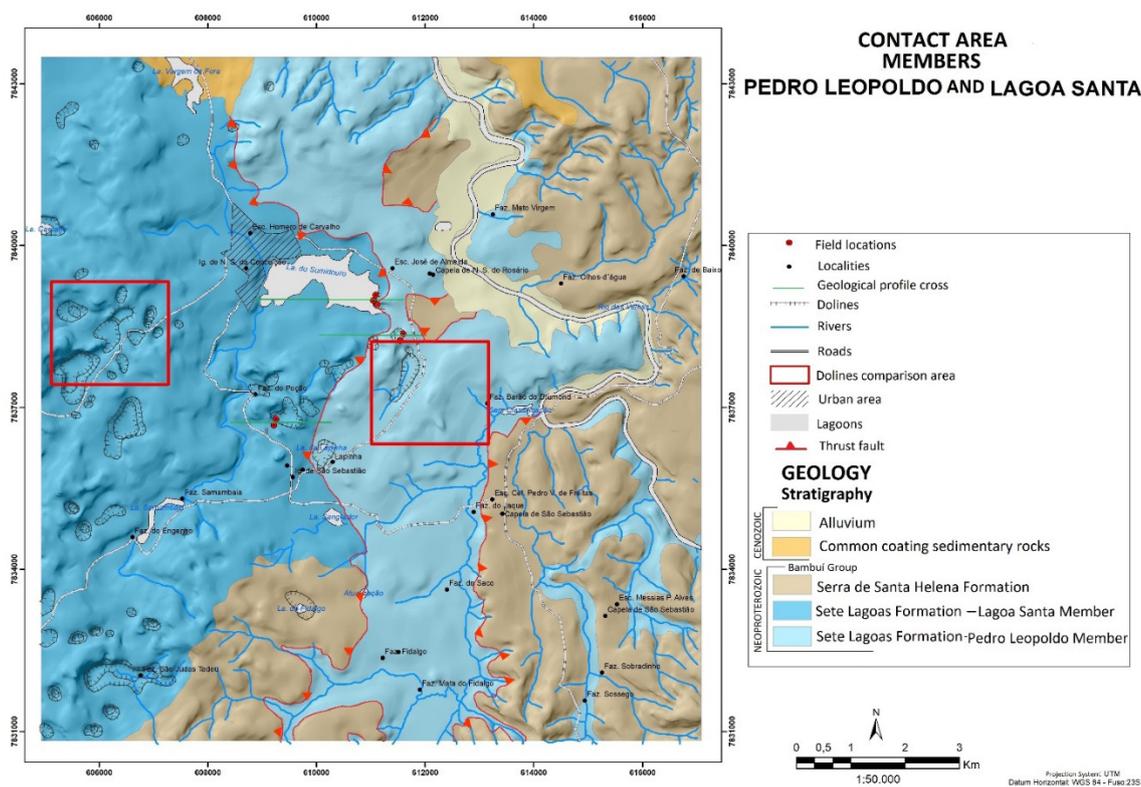


Fig. 5: Geological map of study area, in Lagoa Santa and Pedro Leopoldo (Minas Gerais).

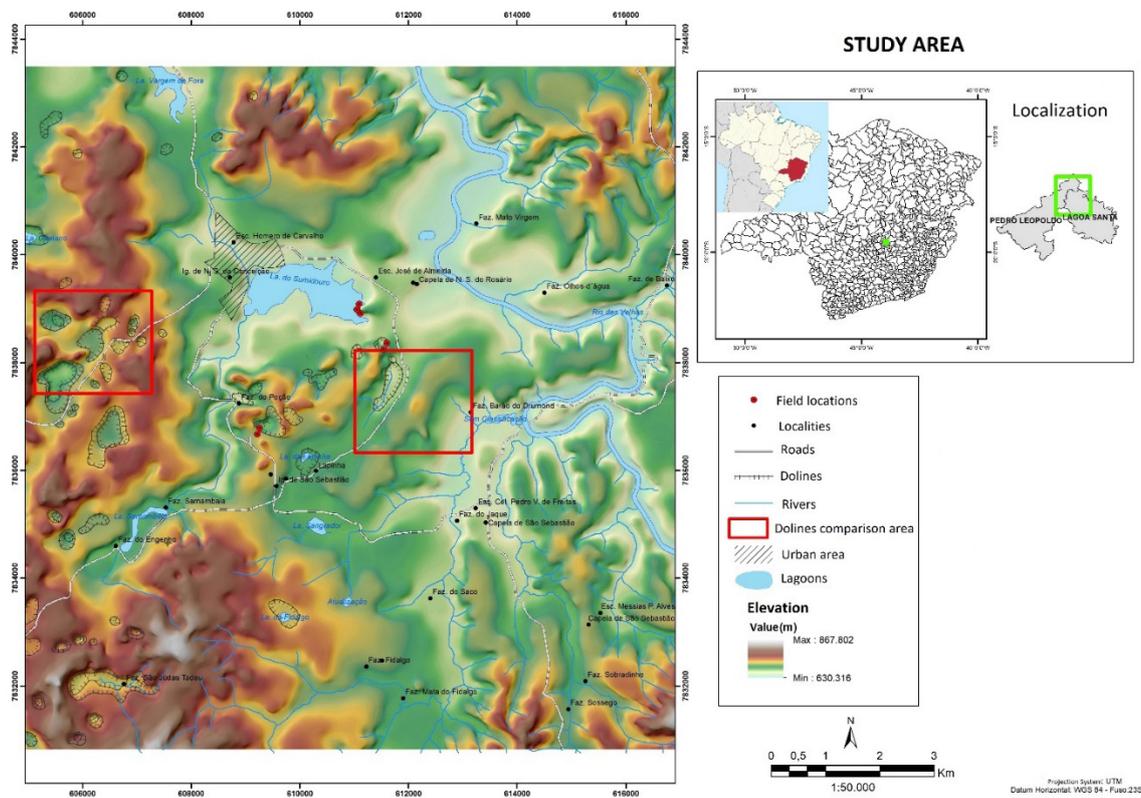


Fig. 6: Geomorphological map of study area, in Lagoa Santa and Pedro Leopoldo (Minas Gerais)

7 | CONCLUSION

After the research about the study theme, was possible conclude that the lithology indeed influenced in the relief structure of the study area.

It is noticed that in Lagoa Santa Member has a bigger presence of dolines, cave and upwelling, due to lithology of the area have pure carbonate in their composition.

In Pedro Leopoldo Member, have doline too, but at least amount and size, this because this Member stones have impurities in their composition and more endurance for weather conditions actions on this area.

It is interesting to highlight that, while there are the same relief forms in both members, but it is noticed that the features amount is bigger in Lagoa Santa Member, which confirm the biggest presence of calcium carbonate make easier the development of karstic system. The purer be the carbonate present on the rock, easier will be the weather conditions action on this rock.

8 | REFERENCES

Alkimim, F.F. **Serra do Espinhaço e Chapada Diamantina**. In: Hasui, Y; RE CARNEIRO, C.D; ALMEIDA, F.F.M; BARTORELLI, A. *Geologia do Brasil*. 1ª edição. BECA. 2013. Capítulo 4. IBSN 8562768103.

Berbert-born, M. **Carste de Lagoa Santa, MG: Berço da paleontologia e da espeleologia brasileira**. 2002. Disponível em: <http://sigep.cprm.gov.br/sitio015/sitio015.pdf>. Acesso em: 14/10/2017.

Cassetti, V. **Geomorfologia**. 2005. Capítulo: Introdução a geomorfologia. Disponível em: <<http://www.funape.org.br/geomorfologia/cap1/>> Acesso em: 20/10/2017

Castro, P.T.A. **Características Estratigráficas ESedimentológicas DosConglomerados E Rochas Associadas Da Formação Samburá (GrupoBambuÍ), Região Do Alto Rio São Francisco, SwdoCráton Do SãoFrancisco**. 2004. Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO/EM/UFOP). Ouro Preto, MG. Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/geobr/artigos/artigos_completos/volume4/paulo-tarso.pdf> Acesso: 15/10/2017

Coelho, J.C.C. **Estilos Estruturais e Evolução Tectônica da Borda Oeste da Bacia do São Francisco, com Base na Integração de Dados de Superfície, Subsuperfície, Litogeoquímica e Isótopos**. 2007. 138 f. Dissertação de mestrado (Evolução Crustal e Recursos Naturais). Departamento de Geologia da Escola de Minas-Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp091097.pdf>> Acesso: 11/10/2017.

Kohler, H.C. **Geomorfologia Cárstica**. In: GUERRA, A.J.T e CUNHA, S.B. *Geomorfologia: Uma atualização de bases e conceitos*. 11ª edição. Rio de Janeiro. Bertrand Brasil, 1994. Capítulo 7. 309-329. ISBN 978-85-286-0326-2.

Martínez, M.I. **Estratigrafia e Tectônica do Grupo Bambuí no Norte do Estado de Minas Gerais**. 2007. 147 f. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociência. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MPBB-76LHRV>> Acesso: 10/10/2017

Mora, C.G. **Geoquímica isotópica e elementar dos carbonatos da Formação Sete Lagoas, Grupo Bambuí, no Sul da Bacia do São Francisco**. 2015. 119 f. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociência- Universidade de São Paulo. Disponível: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44141/tde-27052015-091200/pt-br.php>> Acesso em: 25/10/2017.

Shinzato, E. **O Carste da Área de Proteção Ambiental de Lagoa Santa (MG) e sua influência na formação dos solos**. 1998. 117 f. Tese para obtenção do título de mestre em Produção Vegetal. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes/RJ. 1998. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/edgar_shizato.pdf> Acesso: 17/10/2017.

[10] Viana, H.S; KOHLER, H.C; TAVARES, V.P. **Síntese da Geologia, Recursos Minerais e Geomorfologia – APA Carste de Lagoa Santa, Meio Físico, CPRM, Belo Horizonte, 1998, páginas 3-6**. Disponível em:<http://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/apacarste/Meio%20Fisico%20Apa%20Carste%20Lagoa%20Santa.PDF> Acesso: 11/10/2017

INGRID APARECIDA GOMES

Bacharel em Geografia pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2008), Mestre em Geografia pelo Programa de Pós-Graduação Mestrado em Gestão do Território da Universidade Estadual de Ponta Grossa (2011). Atualmente é Doutoranda em Geografia pelo Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Foi professora colaborada na UEPG, lecionando para os cursos de Geografia, Engenharia Civil, Agronomia, Biologia e Química Tecnológica. Também atuou como docente no Centro de Ensino Superior dos Campos Gerais (CESCAGE), lecionando para os cursos de Engenharia Civil e Arquitetura e Urbanismo. Participou de projetos de pesquisas nestas duas instituições e orientou diversos trabalhos de conclusão de curso. Possui experiência na área de Geociências com ênfase em Geoprocessamento, Geotecnologia, Geologia, Topografia e Hidrologia.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-020-9

