



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Ariadne Marra de Souza

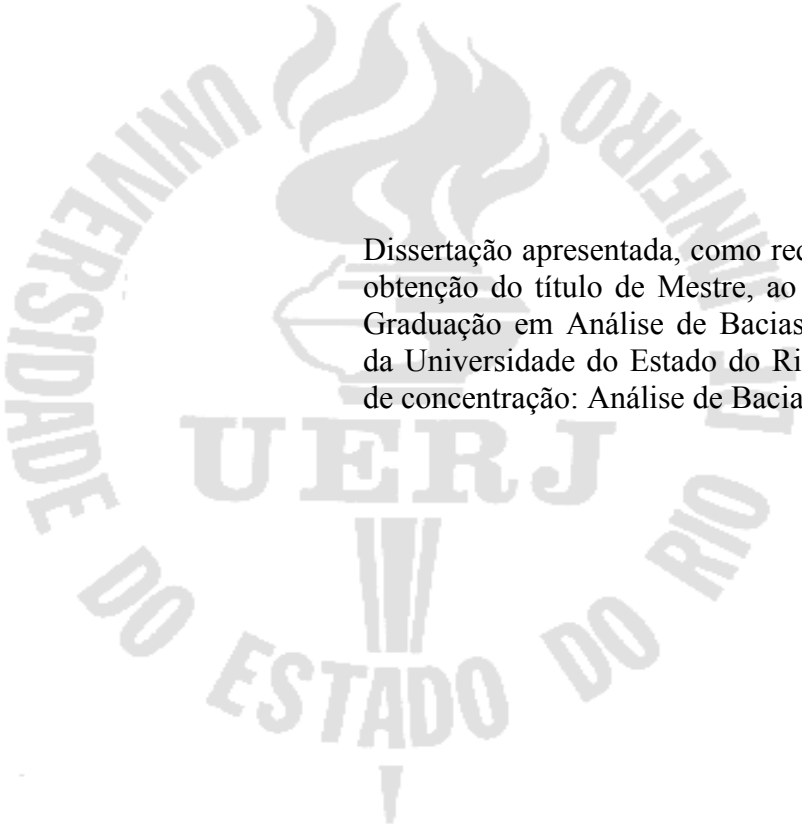
**Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do rio São Domingos a partir da análise
geoquímica e isotópica Pb/Pb**

Rio de Janeiro

2011

Ariadne Marra de Souza

**Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do rio São Domingos a partir da
análise geoquímica e isotópica Pb/Pb**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Orientador: Prof. Dr. Mauro César Geraldês

Rio de Janeiro

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

S729 Souza, Ariadne Marra de.
Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do Rio São Domingos a partir da análise geoquímica e isotópica Pb/Pb / Ariadne Marra de Souza. – 2011.
122 f.

Orientador: Mauro Cesar Geraldês.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Geoquímica ambiental – São Domingos, Rio (RJ) – Teses. 2. Geologia isotópica – São Domingos, Rio (RJ) – Teses. 3. Meio ambiente – São Domingos, Rio (RJ) – Teses. I. Geraldês, Mauro Cesar. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 550.4:504(815.3)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Ariadne Marra de Souza

Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do rio São Domingos a partir da análise geoquímica e isotópica Pb/Pb

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias.

Aprovada em: 01 de março de 2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mauro César Geraldés (Orientador)

Faculdade de Geologia da UERJ

Prof.^a Dr.^a Carla Semiramis Silveira

Instituto de Química da UFF

Prof.^a Dr.^a Ambrosina Helena Ferreira Gontijo-Pascutti

Instituto de Agronomia da UFRRJ

Rio de Janeiro

2011

DEDICATÓRIA

Aos meus grandes amores:

André Luiz (bebezinho) e Letícia (bebezão).

E um especial agradecimento aos meus pais, irmãos e
verdadeiros amigos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador Mauro César Geraldês, por sua disponibilidade, paciência e valiosa orientação; Agradeço também a instituição FAPERJ pelo apoio financeiro sob a forma de bolsa de estudos.

Faço um especial agradecimento a Dr^a Ana Cristina Almeida, pela paciência, solicitude e importante contribuição, sobretudo nas análises químicas.

A Sofia Correa e David Rocha pela ajuda na coleta e a Evânia Alves e Mariana de Cássia pela ajuda na manipulação das bases cartográficas.

A disponibilização de material bibliográfico me foi de grande importância, motivo pelo qual agradeço sinceramente a Dr^a Kátia Mansur e Andréa Santos.

Igualmente agradeço a Dr.^a Carla Semiramis por suas observações e contribuições no conteúdo desse trabalho.

Aos funcionários da secretaria acadêmica de pós-graduação Roberto Raphael Carvalho e Diogo Ferreira pelo apoio administrativo e gentileza, assim como aos funcionários de LGPA, Miguel Arcanjo e Gabriela.

Por fim, agradeço a Marcelo Salomão, Nilma Dutra e Kassi Bragança pela ajuda na descrição da geologia.

Meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Nenhum homem realmente produtivo pensa como se estivesse
escrevendo uma dissertação.*

...

*Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a
nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e,
portanto, é o que temos de mais valioso.*

...

*O estudo geral, a busca da verdade e da beleza são domínios em
que nos é consentido ficar criança toda a vida.”*

Albert Einstein

RESUMO

SOUZA, Ariadne Marra de. Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do rio São Domingos, por análise geoquímica e isotópica Pb/Pb. 2011. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

A bacia hidrográfica do rio São Domingos constitui uma das sub-bacias do rio Muriaé pertencente ao sistema Paraíba do Sul e, tem seus limites coincidentes com os limites do município de São José de Ubá, sendo este o segundo maior produtor de tomate do estado do Rio de Janeiro, com sua principal fonte econômica baseada na agropecuária. Este tipo de atividade resulta em utilização de produtos químicos nas lavouras e juntamente a ocupação inadequada resulta em modificação das paisagens e da mata nativa, resultando em diversos tipos de impactos no ambiente. Neste estudo foram abordados os impactos relacionados a concentração de metais e sua proveniência através das assinaturas isotópicas Pb/Pb, utilizando para tal o procedimento analítico de lixiviação dos sedimentos de corrente e abertura total de rochas para a obtenção de razões isotópicas e concentrações de metais por ICP-MS. Os resultados mostraram que as contribuições nos sedimentos de corrente se dão a partir de cinco fontes compreendidos no intervalo de assinatura isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,1229 e 1,1949, representadas em intervalos bem definidos. Por correlação com as respectivas concentrações se observa que, preferencialmente, existe maior influência das rochas do embasamento, seguido de atividade antrópicas como a urbanização e disposição de lixo doméstico. As maiores concentrações estão associadas ao cobre, chumbo, estrôncio, níquel e zinco. Contudo todas as concentrações de metais obtidas se encontram abaixo da legislação vigente. Desta forma a contaminação antrópica é limitada a regiões de maior densidade populacional e as influências naturais predominam na área da bacia.

Palavras-chave: Geologia Isotópica. Geoquímica Ambiental. Meio Ambiente.

ABSTRACT

The São Domingos river basin is a sub-basin of the river Muriaé belonging to the Paraíba do Sul system, than his boundary are coincide with the limits of São Jose de Ubá County – the second largest tomato producer in the Rio de Janeiro state, with its main financial activity based on the agricultural economy. This kind of activity results in a use of chemicals on crops and modification of the landscape and native vegetation, resulting in various types of environmental impacts. In this paper was study the impacts related to concentration of metals and their provenance by Pb/Pb isotopic signatures, using to analyze procedure the rocks sample digest and leaching of stream sediments to obtained metal concentration and isotope ratios by ICP-MS. The results showed that concentrations on stream sediments have five different sources identifiable from five intervals isotopic signature $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.1229 to 1.1949 clearly defined. By this correlation with owner respective concentration it is observed than, preferentially, the basement rocks are the main influence in the basin stream and in second place come the mixtures of products of activities anthropogenic, mainly urbanization and sewage disposal. The biggest metals concentrations are cupper, lead, strontium, nickel and zinc. However all of metals concentrations are below actual legislation. That way the anthropic contamination it is located in areas with more intensity occupation and the natural sources predomination on the basin.

Keywords: Isotopic Geology. Environmental Geochemistry. Environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de solos	19
Figura 2 - Queimada para implantação de nova lavoura	20
Figura 3 - Mapa de localização – Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos.....	22
Figura 4 - Aplicação de defensivos agrícolas em plantação de tomate	23
Figura 5 - Topografia e localização da BHRSD	25
Figura 6 - Rede de drenagem da BHRSD sobre imagem de satélite	27
Figura 7 - Rios assoreados em períodos de estiagem	29
Figura 8 - Mapa do uso do solo	31
Figura 9 - Província Mantiqueira e a sub-divisão proposta por Heilbron et al. 2004	32
Figura 10 - Mapa geológico e descrição de unidades.....	35
Figura 11 - Curva de evolução do U e Th (número atômico x massa).....	37
Figura 12 - Curva de evolução do U (Concórdia) e isócrona (discórdia).....	38
Figura 13 - Mapa de pontos de coleta de amostras no sedimento	47
Figura 14 - Histograma obtido por ArcGis com a distribuição das concentrações de Pb.	49
Figura 15 - Mapa de distribuição de pontos sobre mapa geológico	48
Figura 16 - Feição morfológica predominante na área da bacia.....	60
Figura 17 - Afloramento de charnokito milonítico com enclave do complexo Juiz de Fora ...	63
Figura 18 - Falha selada por fluido hidrotermal em rocha da sequência metassedimentar.....	69
Figura 19 - Razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de rochas do embasamento.....	73
Figura 20 - Razão das amostras de rocha em relação ao ^{204}Pb	74
Figura 21 - Dispersão das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em rocha.....	75
Figura 22 - Distribuição das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, organizados de modo a permitir identificação dos grupos.....	76
Figura 23 – Assinaturas por análise em ICP-MS em relação ao ^{204}Pb	77
Figura 24 - Índice de correlação para as amostras de sedimento por polinomial de ordem 2..	77
Figura 25 - Índice de correlação por polinomial de ordem 2 subdivido em 5 intervalos de assinaturas.....	78
Figura 26 - Mapa de concentração de chumbo.....	80
Figura 27 - Distribuição das assinaturas isotópicas em sedimentos $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	81
Figura 28 – Mapas de concentrações de Metais - Cádmiu	82
Figura 29 – Mapas de concentrações de Metais - Cobalto	83
Figura 30 – Mapas de concentrações de Metais - Cromo.....	84

Figura 31 – Mapas de concentrações de Metais - Cobre	85
Figura 32 – Mapas de concentrações de Metais - Níquel.....	86
Figura 33 – Mapas de concentrações de Metais - Vanádio	87
Figura 34 – Mapas de concentrações de Metais - Estrôncio	88
Figura 35 – Mapas de concentrações de Metais - Zinco	89
Figura 36 - Zoneamento esquemático baseado nas áreas de maior concentração.....	90
Figura 37 - Relação entre as assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e os elementos de interesse.....	91
Figura 38 - Assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ segundo diversos autores.....	93
Figura 39 - Comparativo entre as assinaturas isotópicas de Pb - Rochas x Sedimento	96
Figura 40 - Lâmina delgada: Olivina magnesianas com serpentinização na amostra de mármore SJU-R04.....	96
Figura 41 - Relação entre assinatura das rochas do embasamento e assinatura da lixiviação em sedimento.....	97
Figura 42 - Dendograma por análise multivariável de correlação completa (Elaborado em MiniTab 16).....	99
Figura 43 - Lâmina delgada da amostra SJU-R08 e zonas de oxidação próximas a minerais opacos	99
Figura 44 - Relação entre assinatura isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) e concentração de chumbo total	103
Figura 45 - Dados da estação meteorológica de Itaperuna para os períodos 2006 e 2009.....	105
Figura 46 – Comparação com normas do CONAMA	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pontos coletados em períodos distintos e sua localização.....	45
Tabela 2 - Erros em análise para amostras de sedimento	55
Tabela 3 - Relação do limite de detecção dos metais analisados (mg/l)	56
Tabela 4 - Amostras de rocha	57
Tabela 5 - Descrição de lâmina de rochas do domínio Juiz de Fora	65
Tabela 6 - Fotos de lâminas delgadas do Domínio Juiz de Fora (2010)	67
Tabela 7 - Descrição de lâmina das rochas do domínio Cambuci.....	70
Tabela 8 - Foto de lâmina delgada do Domínio Cambuci (2010)	71
Tabela 9- Descrição das unidades presentes na BHRSD	75
Tabela 10 – Concentrações máximas e mínimas dos elementos de interesse	79
Tabela 11 - Amostras que apresentaram concentrações acima da curva de calibração.....	79
Tabela 12 – Coeficiente de variação (%) entre amostras de períodos distintos	104

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
	EMBASAMENTO TEÓRICO	16
1	JUSTIFICATIVA E ASPECTOS AMBIENTAIS	17
2	ÁREA DE ESTUDO	22
2.1	Localização Geográfica	22
2.2	Geomorfologia e Clima	23
2.2.1	<u>Características Ambientais</u>	26
2.2.2	<u>Uso do Solo</u>	29
2.3.	Geologia Regional	32
3	BASES CONCEITUAIS DE ISOTOPOS DE PB	36
3.1	Geoquímica do Urânio e Tório	39
3.1.1	<u>Urânio</u>	39
3.1.2	<u>Tório</u>	39
3.2	Geoquímica e Evolução dos Isótopos de Chumbo	40
3.3	Assinatura Isotópica Pb-Pb no Meio Ambiente	41
3.4	Chumbo e Saúde	43
	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4	MÉTODO	45
4.1	Geoprocessamento	49
5	SEDIMENTOS	50
5.1	Preparação da amostra	50
5.2	Materiais e Reagentes	50
5.3	Digestão da amostra	51
5.4	Instrumentação e metodologias analíticas utilizadas	51
5.4.1	<u>ICP-MS</u>	51
5.4.2	<u>Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ta, V, W e Zn</u>	53
5.4.3	<u>Determinação das razões isotópicas</u>	54
5.4.4	<u>Limite de detecção</u>	56
6	ROCHAS	57
6.1	Preparação da Amostra	57
6.2	Análise isotópica	58
6.3	Análise petrográfica	58
	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
7	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	60
7.1	Análise Geomorfológica da Bacia	60
7.1.1	<u>Folha Miracema</u>	62
7.1.2	<u>Folha São João do Paraíso</u>	62
7.2	Descrição das unidades	63
7.2.1	<u>Domínio Juiz de Fora</u>	63
7.2.2	<u>Domínio Cambuci</u>	68
8	ANÁLISE QUÍMICA	73
8.1	Assinaturas Isotópicas - Rocha	73
8.2	Assinatura Isotópica – Sedimentos	76
8.3	Concentrações de metais nos sedimentos	78
9	DISCUSSÃO	92
9.1	Assinaturas	92
9.2	Concentrações de metais nos sedimentos	97
9.3	Correlação temporal	104
10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
10.1	Legislação	109
11	CONCLUSÕES	112
	REFERÊNCIAS E ANEXOS	114
	REFERÊNCIAS	115
	ANEXO A	120

INTRODUÇÃO

A parte que ignoramos é muito maior que tudo quanto sabemos.
Platão

O chumbo (Pb) é o metal pesado mais abundante na crosta terrestre e possui quatro isótopos naturais estáveis: ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb , sendo que o ^{204}Pb é o único não radiogênico e, por isso, uma vez formado durante a nucleossíntese, tem mantido a sua abundância constante durante o tempo geológico. Os demais isótopos, também formados durante a nucleossíntese, têm suas abundâncias aumentadas, desde então, pois são produzidos pelo decaimento radioativo de ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U . Desta forma, a variação ao longo do tempo da razão entre estes isótopos permite identificar as diferentes fontes de Pb, através de sua assinatura isotópica.

O método Pb-Pb, desenvolvido para a datação, também é usado para a caracterização de assinaturas isotópicas. Ele se baseia no decaimento dos elementos radioativos, urânio (U) e tório (Th), aos três isótopos radiogênicos de chumbo (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb), na qual as concentrações de cada elemento e a diferença entre suas razões será característica de cada depósito.

A análise isotópica tem sido utilizada para determinar a fonte das rochas, de sedimentos e de potenciais contaminantes, ao qual são caracterizados como reservatório que individualmente apresentarão uma assinatura isotópica própria. Pesquisas têm mostrado que a caracterização de cada fonte pode ser feita com precisão, utilizando-se as composições isotópicas de Pb particulares de cada uma das prováveis fontes deste elemento.

O Pb comumente está presente em diversos produtos químicos utilizados na agricultura. A sua exposição no meio ambiente tem levado a sérios problemas, principalmente, se não se impõe diminuição de seu uso, através de novas legislações. O Pb é altamente tóxico e o aumento de sua concentração na atmosfera e hidrosfera pode caracterizar uma poluição com alto risco para a saúde humana e animal.

O Pb antropogênico é mais acessível pela lixiviação ácida do que o chumbo natural, portanto mais instável no solo. A poluição antropogênica de chumbo é estimada em 96% do total de 99% do depósito atmosférico de Pb (FAURE, 1986). Portanto a influência antrópica com níveis significativos de contaminação favorece a biodisponibilidade de elementos nocivos, aumentando a exposição humana e do ecossistema aos metais pesados, a partir da ingestão de alimentos contaminados ou absorção de contaminantes.

Segundo Spadotto et al. (2001) o Brasil está entre os maiores consumidores de pesticidas no mundo e seu uso tem crescido nos últimos trinta anos. Após a absorção de pesticida pelo solo, vários processos influem no seu comportamento sendo eles físicos, químicos e biológicos. A ação do pesticida no solo se deve a interação de processos de retenção, transformação e transporte bem como por ações isoladas de cada processo.

A Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos (BHRSD) está localizada na região nordeste do Estado do Rio de Janeiro e tem suas unidades rochosas do período Pré-Cambriano compreendidas entre 2,4 e 0,5 Ga, pertencentes a faixa Ribeira. A região encontra-se em processo de desmatamento devido ao avanço da agropecuária havendo preferência pela implantação de pastagens, tanto que mapeamento realizado através do processamento digital de imagens mostrou que apenas 9,24% da área apresentam vegetação natural contra 88,30% de área de pasto e lavoura (FIDALGO et al. 2005).

A região na qual a bacia está situada tem atividade agrícola intensa, mais especificamente o plantio de tomate, onde devido à falta infraestrutura e o uso irracional de recursos naturais, solo, água e biodiversidade vêm sofrendo degradação. Associado a isso, existe uma ocupação desordenada com retirada da cobertura vegetal que, juntamente com o monocultivo resultou em assoreamento de canais fluviais e aceleração do processo erosivo.

A fonte de contaminação de Pb está relacionada atividade antrópica, que inclui o monocultivo do tomate (devido a utilização constante de produtos químicos) a ausência de saneamento básico e, a gasolina.

Normalmente em sistemas de plantio de larga escala, além de possíveis modificações no relevo, há utilização de produtos agrotóxicos para prevenção e controle de pragas, estes produtos são identificados em águas superficiais e/ou subterrâneas próximas às plantações que deles fazem uso, podendo ocasionar a contaminação de populações rurais e/ou urbanas abastecidas por essas águas, assim como a pesca e manutenção de hortas e criadouros.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a caracterização das assinaturas isotópicas de Pb em sedimentos Quaternários da bacia hidrográfica do Rio São Domingos, visando à identificação de fontes geológicas e antrópicas de metais pesados. Objetiva-se avaliar se a possível contaminação em termos de elementos cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), estrôncio (Sr), vanádio (V), zinco (Zn), metais de alto risco aos organismos, está diretamente relacionada atividade antrópica, na qual se inclui a utilização de agrotóxicos na monocultura de tomate. Sendo assim, este estudo permite a caracterização da exposição humana aos metais pesados que, se intensificou pelo uso inadequado dos recursos naturais na bacia do rio São Domingos.

Objetivos Específicos

- 1 Identificar a(s) assinatura(s) isotópica(s) predominantes nos sedimentos fluviais da bacia;
- 2 Caracterizar as fontes geológicas e antrópicas;
- 3 Caracterizar as concentrações dos metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V e Zn biodisponíveis nos sedimentos.

EMBASAMENTO TEÓRICO

A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.

Platão

1 JUSTIFICATIVA E ASPECTOS AMBIENTAIS

A bacia hidrográfica do Rio São Domingos (BHRSD) é uma sub-bacia afluyente do rio Muriaé. A bacia do rio Muriaé e suas sub-bacias estão completamente inseridas na macrorregião ambiental MRA-6/3 como uma das bacias pertencentes ao complexo Rio Paraíba do Sul – MRA-6, seus terrenos são delimitados pela topografia e pelo nível freático, que em geral tem controles geológicos marcantes (WEBER, 2001).

Segundo Tucci (2002 apud Dantas et al. 2007) a ausência de planejamento durante a ocupação urbana, associada ao uso inadequado do solo e atividades industriais que não atendem as exigências ambientais, são os principais responsáveis pela degradação de matas ciliares e zonas de rios, aumentando o processo erosivo, o assoreamento e a diminuição constante na qualidade da água, como também da capacidade de armazenamento das bacias hidrográficas, ocasionando a redução da vazão do lençol freático.

Na bacia os vales sofrem grandes alagamentos que abrangem todo o vale, mesmo em regiões de drenagem efêmera, ou seja, toda a área do vale representa a planície de inundação, onde a formação dos depósitos quaternários ocorre conjuntamente à matéria orgânica tanto no leito do canal quanto na planície.

Segundo Lumbreras et al. (2006) o acúmulo e conservação das águas das chuvas e das inundações periódicas geram zonas saturadas de baixa oxigenação, ocasionando depósitos argilosos ricos em matéria orgânica.

Santos et al. (2007) citam os seguintes problemas ambientais a serem considerados prioritários na bacia do Rio São Domingos (Escassez quantitativa de água; Poluição dos recursos hídricos; Degradação dos solos). E os impactos ambientais que foram identificados são: perda de solos; ruptura da estabilidade das feições geomorfológicas; o assoreamento da calha dos rios; perda de fertilidade e limitação na produção de biomassa; proliferação de vetores. Esses fatores influem diretamente nas questões socio-econômicos, ocasionando conflitos pelo uso de água; o aumento dos custos de manutenção da infra-estrutura de produção; a deterioração da qualidade de vida nas comunidades; o aumento dos custos com saúde pública.

Segundo Thiollent e Silva (2007) a região apresenta grande variação sazonal com forte sedimentação episódica nas épocas de enxurrada, deficiência hídrica na maior parte do ano, modificação do sistema de recarga e infiltração devido ao desmatamento e fina capa de solo em alto declive nas escarpas.

Também existe assoreamento dos canais e forte processo pedogenético, onde Lumbreras et al. (2006) descreve que 70% da área possui argissolos vermelho não hidromórficos (Figura 1). A importância deste processo se dá tanto pela área de ocorrência e preservação do registro sedimentar quanto pelo aporte sedimentar fornecido ao sistema fluvial.

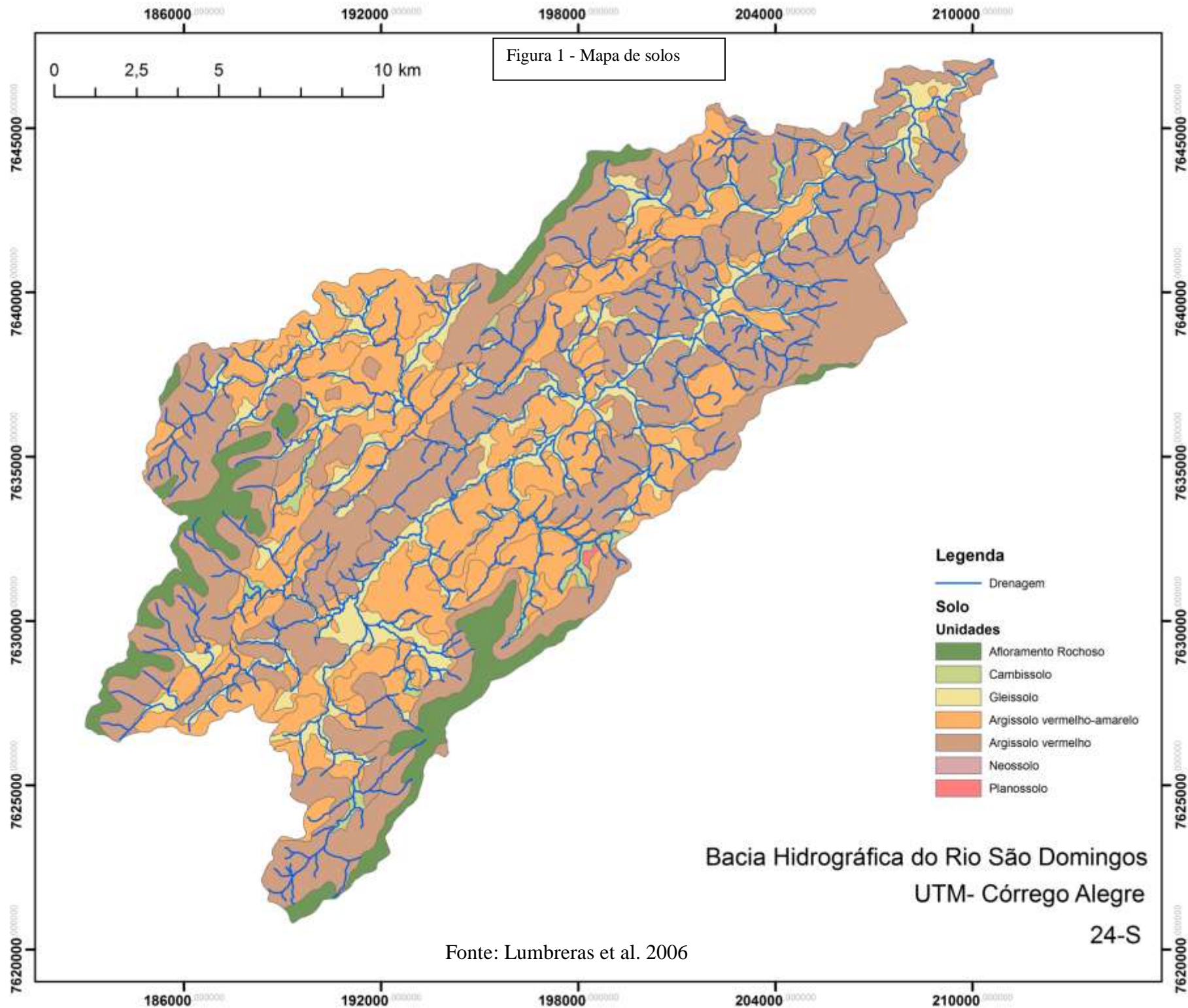
Este processo tem sido favorecido pela retirada da cobertura vegetal, onde segundo Ricklefs, (1996 *apud* Dantas et al. 2007), a ocupação humana, utilização para agropecuária do substrato, atividades industriais e outros, favorecem a perda de propriedades físico-químicas do solo e por consequência a sua capacidade de absorção e retenção de água.

As modificações na paisagem e na morfologia natural acarretam diversas consequências no desenvolvimento e manutenção do ecossistema uma vez que alteram a circulação, salinidade, erosão e sedimentação de uma região alagadiça (VILLELA; MATTOS, 1975 *apud* DANTAS et al. 2007), pois altera a condição de equilíbrio já atingida pelos canais, sistemas de drenagem e aporte sedimentar.

Em São José de Ubá a erosão é provocada pelas chuvas, porém também há insuficiência de oferta hídrica nos períodos de baixa precipitação, associado ao processo desordenado de ocupação das terras, que é caracterizado pela retirada da cobertura vegetal nativa e sua substituição por sucessivos ciclos de monocultivos. Desencadeou-se, portanto, processos erosivos e de assoreamento dos cursos d'água, muito castigada por longas estiagens (ocasiões em que a maioria dos rios seca e a água subterrânea torna-se uma alternativa).

Também devido ao seu uso incorreto o solo (Figura 2) apresenta alteração na sua taxa de infiltração, dificultando a recarga das reservas freáticas e a re-hidratação do solo, perdendo grande parte da água pluvial por causa do escoamento superficial, que ocasiona enchentes no período chuvoso e falta de água no período de estiagem.

Alguns problemas naturais também contribuem para os impactos no sistema hídrico, os quais são citadas por Santos et al. (2007), estresse hídrico natural e topografia irregular. Estes são acelerados por ações tais como remoção da cobertura vegetal; presença e transporte de agrotóxicos; aumento no aporte de nitrato pelos grupos populacionais; aumento nos teores de alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sólidos em suspensão.



Fonte: Lumbreras et al. 2006



Figura 2 - Queimada para implantação de nova lavoura (2009)

A preferência pela monocultura do tomate acarreta a intensa utilização de produtos químicos, tanto pesticida quanto adubo químico, desconsiderando as condições climáticas e sua distribuição durante o ano. Além da perda de safra, ocorrem também danos ambientais e à saúde do trabalhador (THIOLLENT; SILVA, 2007). Os danos são antigos e vêm sendo estudados por diversos órgãos e instituições, sobretudo no Estado do Rio de Janeiro, a exemplo de centros de produção de São José de Ubá e Paty de Alferes (BRANDÃO et al., 2005)

A absorção de agrotóxicos pode ser influenciada por diversas propriedades do solo principalmente quando relacionada à composição do produto a ser utilizado. Também há na literatura referências a relação da absorção de agrotóxicos com a concentração de matéria orgânica, sobrepondo as demais propriedades. No entanto, é a relação entre a mobilidade e persistência que determina se haverá a degradação do agrotóxico durante a permanência deste no solo (SPADOTTO et al. 2001). Uma vez havendo contaminação do solo, a percolação de água irá carrear elementos nele contidos e estes serão depositados nos leitos dos rios e/ou ficarão em suspensão, sendo absorvido pela biota ou transportados por águas subterrâneas.

Segundo Castilhos et al. (2005), para entender a ação desses produtos devem ser considerados as características dos contaminantes, a topografia onde estão sendo utilizados, o sistema hídrico, a vegetação e os animais que se utilizam dos recursos da área, o tipo de solo, a ocupação humana ou a proximidade com centros urbanos e/ou comunidades, a forma de

exposição ao produto, entre outros. Desta forma as variações de quaisquer uns desses parâmetros influirão no comportamento dos produtos químicos em estudo e sua ação em diversos organismos. Sendo assim, a caracterização da ação desses produtos é de difícil entendimento e acompanhamento.

Uma vez que 20% da saúde de uma população é relacionada ao seu ambiente é importante mencionar que na região de São José de Ubá os seguintes problemas de saúde são os mais relatados: dor de cabeça e tonteira, com 31%; diarreia e vômitos, com 19%; alergia, com 12%; anorexia e vômitos, com, 3%; perturbações neurológicas, com 6,3%; e outros, totalizando 25% (respostas múltiplas, com soma superior a 100%) e de acordo com os sintomas podem indicar ocorrência de intoxicação (BRANDÃO et al. 2005).

2 ÁREA DE ESTUDO

2.1 Localização Geográfica

O rio São Domingo e sua bacia hidrográfica são afluentes do Rio Muriaé e pertencente ao Complexo Hidrográfico do Rio Paraíba do Sul, possui uma área de 280 Km² e está situada no noroeste do estado do Rio de Janeiro, nos municípios de São José de Ubá e Itaperuna (Figura 3). Sua representação topográfica se encontra nas folhas topográficas (1:50.000) Miracema e São José do Paraíso, cartografadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), usando a Projeção Universal Transversa de Mercator (UTM).

Uma vez que o município de São José de Ubá tem seus limites definidos pelos limites da bacia, os dados demográficos e geográficos deste serão usado como referência. O município é circundado pelos municípios: Itaperuna (onde o rio São Domingos deságua no rio Muriaé), Miracema, Cambuci e Santo Antônio de Pádua, sua principal fonte de renda é a produção agrária - relacionada ao cultivo de tomate (Figura 4).



Figura 3 - Mapa de localização – Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

A população do município de São José de Ubá se distribui em pequenas comunidades com uma média de 200 a 300 habitantes numa população total de 7.220 habitantes, e uma densidade populacional de 28,81 hab/km², sendo os mais populosos próximos ao centro urbano (IBGE, 2008). São José de Ubá é um dos municípios mais recente do estado, emancipado de Cambuci em 28 de dezembro de 1995.



Figura 4 - Aplicação de defensivos agrícolas em plantação de tomate (2009)

Os principais acessos são pelas rodovias RJ-186 (que liga a capital a Santo Antônio de Pádua e Itaperuna) ou RJ-198 (passando por Itaperuna e Cambuci).

2.2 Geomorfologia e Clima

A BHRSD está sob forte pressão de uso e devido a falta de alternativas técnicas validadas e práticas conservacionistas apropriadas, resulta em acelerada degradação dos recursos naturais (solo-água-biodiversidade), resultando numa paisagem dominada por pastagens degradadas e fragmentos isolados da Mata Atlântica, desta forma, representa uma importante área de estudo de impactos ambientais.

Um projeto multidisciplinar foi financiado pelo Banco Mundial e desenvolvido pela Embrapa – Solos e seus parceiros, dentre eles: DRM-RJ, FEEMA, INT, UERJ, UFRJ e PUC. Denominado Projeto “Planejamento conservacionista das terras e modelagem preditiva de sistemas aquíferos do cristalino para a recarga hídrica em bacias hidrográficas de relevo acidentado”, que teve como objetivo principal proporcionar diretrizes para a otimização da

recarga hídrica da Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos por meio do planejamento integrado do uso e manejo dos recursos naturais.

O município de São José de Ubá possui um relevo bastante acidentado (Figura 5), sendo cerca de 80% de sua área montanhosa e ondulada e 20% plano (COSTA et al., 2004). A unidade geomorfológica predominante é a Depressão Interplanáltica com Alinhamentos Serranos do Norte-Noroeste Fluminense, formada por extensa zona de colinas intercalada com alinhamentos serranos escalonados de direção predominante WSW-ENE, presente em grandes extensões ao norte do estado (SANTOS et al., 2009). Também segundo os autores, o relevo homogêneo de colinas que se caracterizam por extensa depressão marginal situada entre os terrenos elevados interiores e os morros baixos, alternam-se abruptamente com alinhamentos serranos elevados.

O clima da região é tropical e úmido com estação das chuvas entre outubro e abril e, período de estiagem entre maio e setembro, época favorável ao plantio de tomate (Figura 4) segundo Brandão et al., (2005).

A estruturação do embasamento tem condicionado a geometria e regime dos rios e é responsável pela formação do aquífero fissural dominante nas bacias do norte fluminense.

Sobre as rochas tem se desenvolvido espessos mantos de intemperismo e depósitos quaternários (alúvio e conlúvio) que são responsáveis pela formação de um aquífero raso livre. Este aquífero está sobreposto a um aquífero fissural que responde pela recarga do sistema de drenagem superficial.

A região de São José de Ubá vem sofrendo com a escassez de águas superficiais e os poços foram tidos como alternativa tanto para utilização nas residências como na lavoura.

Estudo realizado por Fidalgo et al. (2005), indicam que as águas da região são, predominantemente, bicarbonatadas-mistas com tendência a bicarbonatadas-sódicas; onde alguns parâmetros encontram-se em desacordo com as especificações do CONAMA (357/05), principalmente as concentrações de alumínio (Al), boro (B), ferro (Fe) e manganês (Mn).

Segundo a interpretação de Santos et al. (2009) para os mapas radiométricos ocorre elevado grau de intemperismo, mais intenso na zona central da Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos (BHRSD), uma vez que imagem do potássio (K) mostra baixos valores do elemento, sugerindo forte lixiviação.

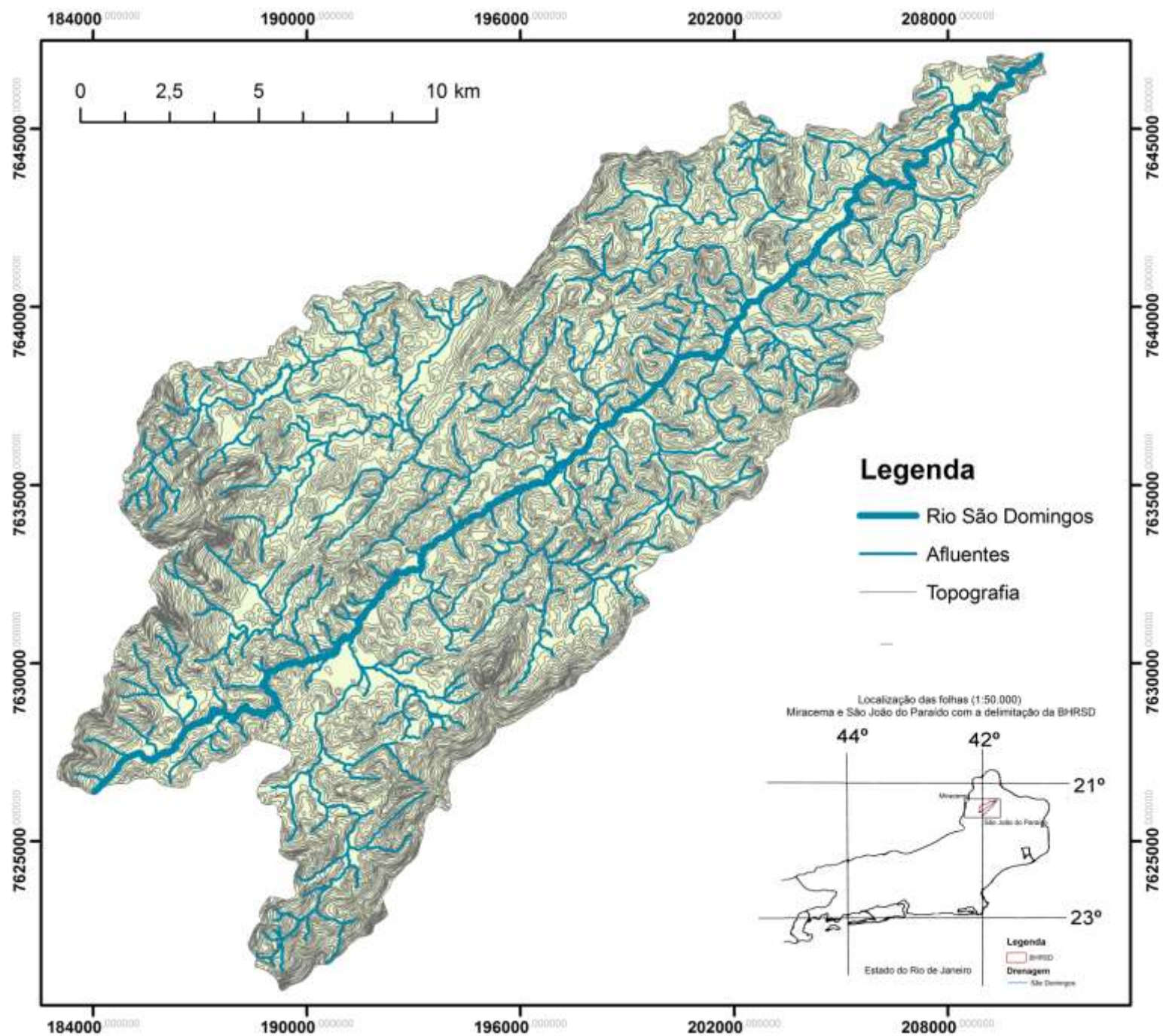


Figura 5 - Topografia e localização da BHRSD

2.2.1 Características Ambientais

Os controles dos rios estão sob influência das flutuações no regime de descarga e aporte sedimentar e pode ser subdividido em alta ou baixa acomodação baseado na abundância de elementos arquiteturais fluviais (CUNHA, 1995). O transporte dos sedimentos é segundo Carvalho (1994) predominante – 70% a 90% – em períodos de chuva. Esse material será depositado em razão da perda brusca de velocidade, influenciados por fatores tanto climáticos quanto topográficos (CATUNEANU, 2006).

A dinâmica da drenagem será condicionada pela forma do canal, carga de sedimento, declividade, vazão e velocidade das águas que condicionará a capacidade de erosão das margens e do leito fluvial, assim como a deposição da carga do rio (CUNHA, 1995). Os sedimentos serão depositados conforme suas dimensões e densidade.

Os depósitos podem ser permanentes ou transitórios a exemplo do assoreamento dos rios que tendem a ser transportados e retrabalhados com a mudança do regime hídrico (CARVALHO, 1994). A planície de inundação recebe sedimentos apenas por ocasião das enchentes, sendo coberta por um delgado lençol de água que se move com velocidade muito inferior à do canal devido ao atrito na superfície, decantando argila e silte (CATUNEANU, 2006).

Segundo Collinson (1996) é de vital importância estabelecer a hierarquia das superfícies erosivas para entender o comportamento dos canais de médio e longo-termo e a fim de diferenciar os controles de ciclos interno dos ciclos externos. Também é importante reconhecer as migrações de canais, onde o terraço pode ser erodido pelo próprio curso d'água, retrabalhando os sedimentos.

A rede de drenagem na Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos (BHRSD) apresenta uma geometria em treliça fortemente condicionada pela estruturação do embasamento, com ocorrência de captura de drenagem (Figura 6). Os canais que a compõem são, predominantemente, meandranes com regime de fluxo lento e profundidades não superiores a 1m o que propicia estruturas de baixa energia de corrente, ou seja, *climbing ripples* e camadas plano-paralelas, salvo o rio principal (Rio 'São Domingo, que apresenta maior profundidade e regime de fluxo mais rápido).

Alguns segmentos apresentam feições do sistema fluvial meandrante localizadas preferencialmente em zonas mais rebaixadas, porém predomina as feições retilíneas com a incisão dos rios limitada pelo substrato rochoso que facilmente aflora na região, os vales com

forte incidência de grandes alagamentos formam significativos depósitos quaternários com ocorrência de matéria orgânica tanto no leito do canal, quanto na planície.

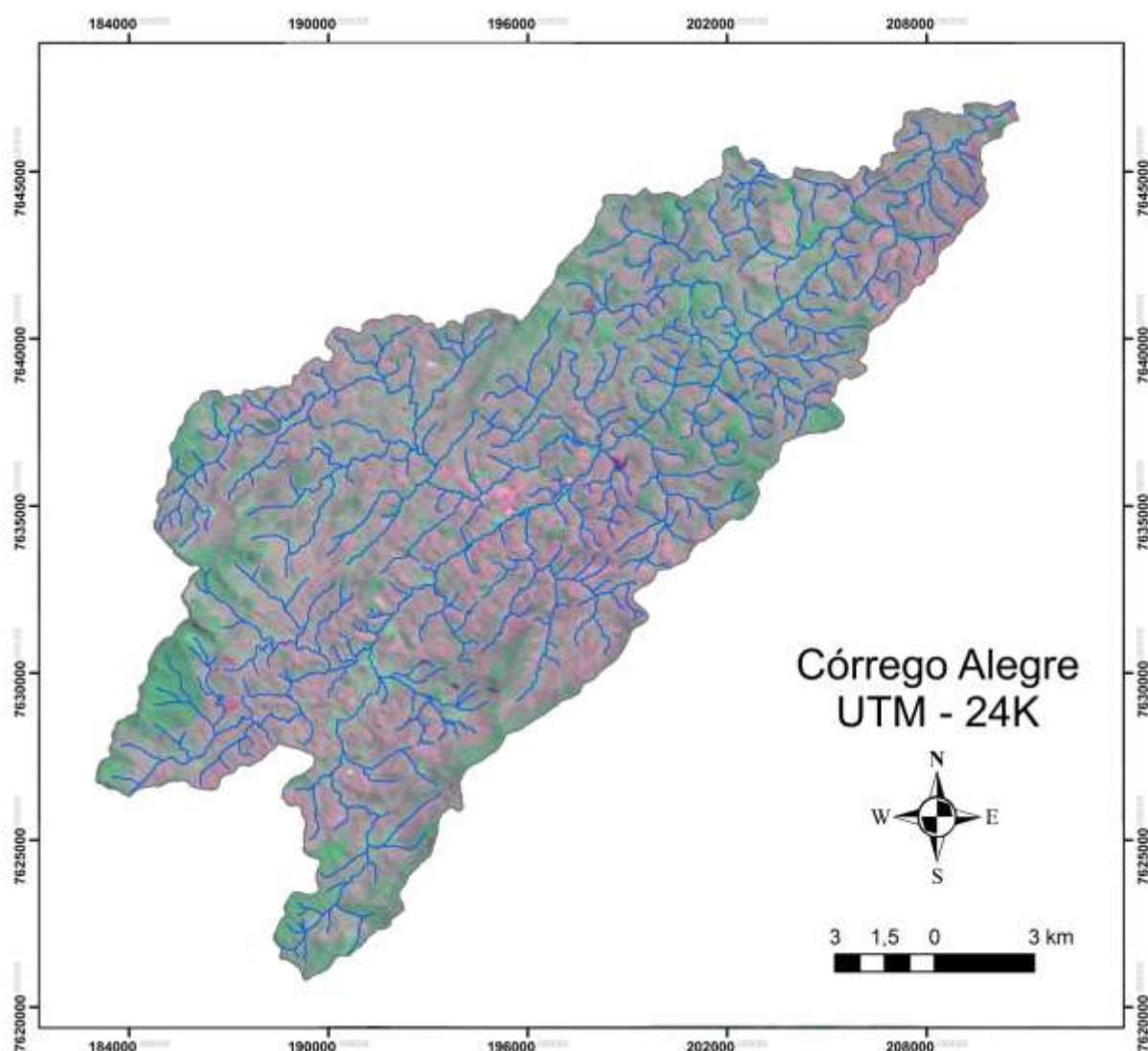


Figura 6 - Rede de drenagem da BHRSD sobre imagem de satélite

Fonte: INPE - CBERS, composição das bandas 3,4 e 2 (falsa cor).

Não são incomuns ações humanas que ocasionam a mudança da vazão dos rios, em parte, devido ao processo de bombeamento e o rebaixamento do nível freático. Algumas dessas ações têm gerado processos erosivos de margem e mudança da dinâmica natural de alguns trechos dos rios.

São observadas mudanças na forma de canal com o objetivo de atender as culturas locais e atenuar enchente e inundações recorrentes na região. Desta forma o extravasamento dos rios associado ao rompimento dos diques marginais pode segundo Carvalho (1994), diminuir ou paralisar, permanente ou temporariamente o crescimento de plantas devido a

deposição de sedimentos em terrenos produtivos que ocasionam à obstrução dos poros do solo, além de poder atuar como portador de poluentes tais como inseticidas, herbicidas e metais pesados, assim como bactérias e vírus.

Segundo Lumbreras et al. (2006) na região o acúmulo e conservação das águas das chuvas e das inundações periódicas geram zonas saturadas de baixa oxigenação, ocasionando depósitos argilosos ricos em matéria orgânica.

Ocorrem vasto depósitos de várzea quaternários de alúvio e colúvio, juntamente com depósitos fluviais. Certas várzeas dos baixos cursos dos rios Paraíba do Sul, Pomba e Muriaé (ao qual pertence à Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos) apresentam neossolos salinos inadequados para agricultura, cuja origem desta salinidade não se deve a influência marinha, pois o nível de base dessas planícies está acima dos máximos transgressivos registrados no Quaternário Superior. O mais provável é que tenha se originado do intemperismo do substrato rochoso, aliado à intensa insolação verificada na região, resultando em precipitação de sais na matriz dos sedimentos aluviais (DANTAS et al. 2005).

A região apresenta grande variação sazonal com prolongada estiagem durante a maior parte do ano e fortes chuvas no verão (THIOLLENT; SILVA, 2007). Dessa forma ocorrem mudanças significativas nas vazões dos rios e, por consequência, no transporte de sedimento ao longo do ano. Essa má distribuição das chuvas ocasiona deficiência hídrica na maior parte do ano.

A sazonalidade das chuvas torna as planícies “famintas”, em vias de regra, mas com forte sedimentação episódica nas épocas de enxurrada. A preservação do registro sedimentar é condicionada em parte por uma atividade bastante expressiva na área: o desmatamento em favor de áreas de pastagem e para o desenvolvimento da pecuária, que modifica o sistema de infiltração e recarga.

O assoreamento dos canais tem limitado o processo de migração e de fato tem ocorrido uma perda de drenagem e, portanto uma diminuição do transporte sedimentar, salvo situação de cheias.

A fina capa de solo e o alto declive das escarpas favorecerem o processo erosivo, dessa forma contribuindo para o assoreamento dos rios (Figura 7) e para a formação de depósitos.



Figura 7 - Rios assoreados em períodos de estiagem (2009)

Os Argissolos vermelhos e vermelho-amarelos descritos por Lumbreras et al. (2006) compreendem cerca de 70% da área da bacia, são solos minerais, não hidromórficos, com significativo gradiente textural, ou seja, o horizonte subsuperficial (horizonte B) é bem mais argiloso, podendo ser super argiloso, que o horizonte superficial (horizonte A).

Lumbreras et al. (2006) apresenta na BHRSD dois domínios pedológicos distintos, relacionados às duas feições geomorfológicas predominantes: as baixadas, ou várzeas, e os morros e montanhas. Nas regiões de baixadas, foram observados Gleissolos, Planossolos e Cambissolos desenvolvidos em sedimentos coluvionares e colúvio-aluvionares. Nas áreas elevadas observa-se domínio de Argissolos vermelhos e vermelho-amarelos em transição para Cambissolos e Neossolos litólicos nas áreas mais escarpadas.

2.2.2 Uso do Solo

A principal fonte de renda do município de São José de Ubá é a agropecuária e a utilização dos recursos naturais é feita de maneira desordenada. Também se observa pedreiras de brita e mármore abertas de forma irregular indicando exploração mineral. Uma distribuição do uso do solo foi analisada por Fidalgo e Abreu (2005) através de imagem de satélite e geoprocessamento e se subdivide em:

- Pastagem: corresponde às áreas cobertas por pastagem sob diferentes manejos, incluindo plantações de tomates, predomina na bacia, ocupando 88,30% de sua área;

- Ocupação Urbana: corresponde à área de maior densidade populacional na bacia, abrangendo 0,14% da área;
- Vegetação Natural: remanescentes da vegetação natural, em sua maioria, pequenos fragmentos, com exceção de uma área a oeste da bacia, essa classe ocupa 9,24% da área da bacia;
- Solo Exposto: as áreas sem cobertura vegetal, incluindo aquelas preparadas para cultivo, áreas erodidas e/ou áreas sob atividade minerária, numa área total de 0,73%;
- Afloramento rochoso: ocorrem na proximidade dos divisores da bacia, local de relevo montanhoso e declividade acentuada, abrangendo 0,65% da área;
- *Água*: lagos e represas distribuídas na bacia em 0,20% de sua área (Figura 8).

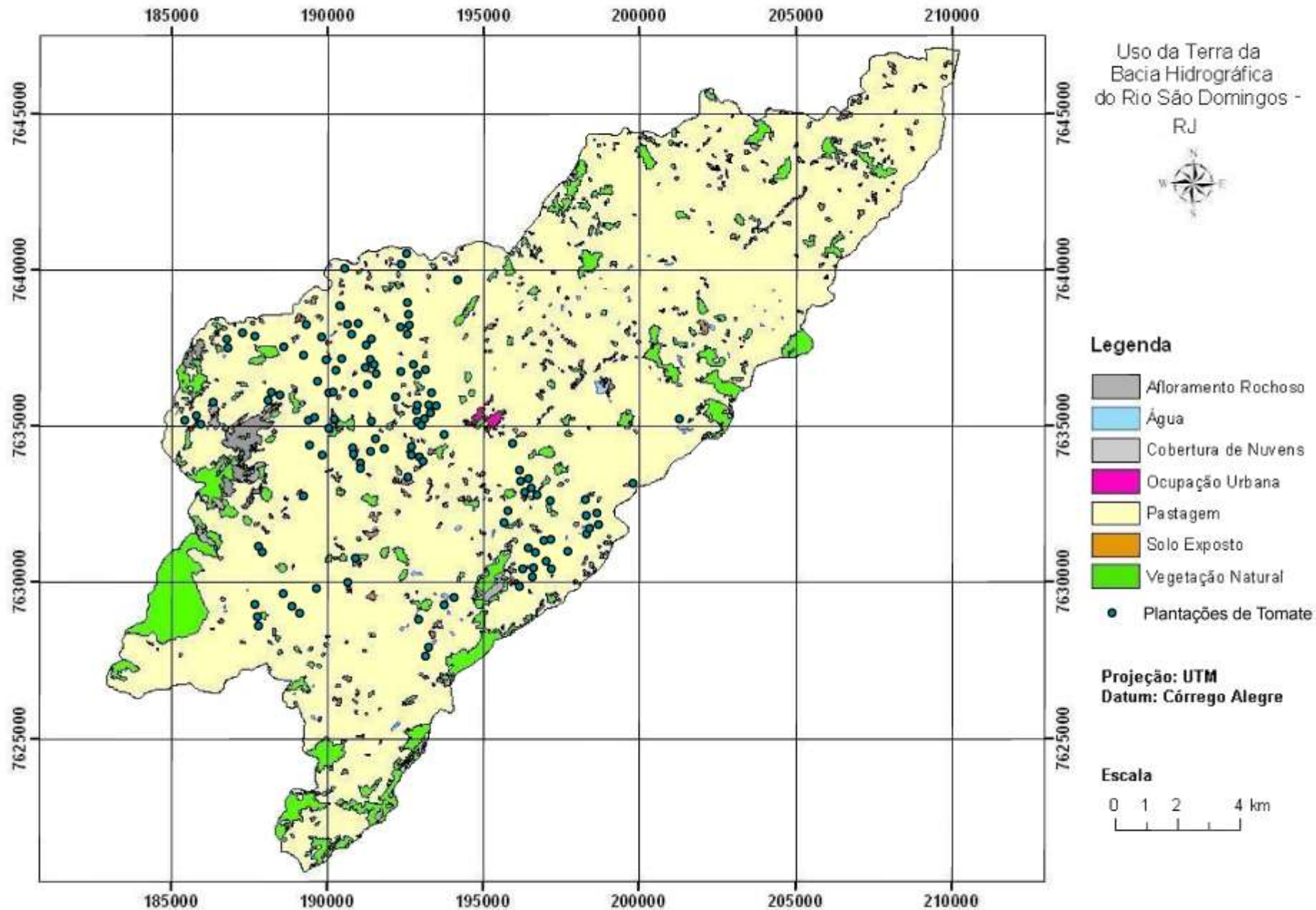


Figura 8 - Mapa do uso do solo

Fonte: Modificado de Fidalgo; Abreu, 2005

2.3 Geologia Regional

A área de estudo geologicamente está situada na zona central da Faixa Ribeira, próxima ao limite com a Faixa Araçuaí – na província Mantiqueira – e teve suas unidades estratigráficas formadas durante a orogênese Brasileira.

A Província Mantiqueira localiza-se no Sul e Sudeste do Brasil, é um sistema orogênico Neoproterozóico que se estende ao longo da costa, desde o Cráton do São Francisco até o Uruguai (Figura 9). É dividida em três segmentos: a) setentrional: engloba o orógeno Araçuaí; b) central: inclui os orógenos Ribeira, Apiaí e a porção sul do Orógeno Brasília; c) meridional: inclui os Orógenos Dom Feliciano e São Gabriel (HEILBRON et al.2004). Está inserida no evento geológico de orogênese Brasileira, que ocasionou metamorfismo de médio a alto grau, dobramentos diversos e freqüente fusão parcial das rochas.

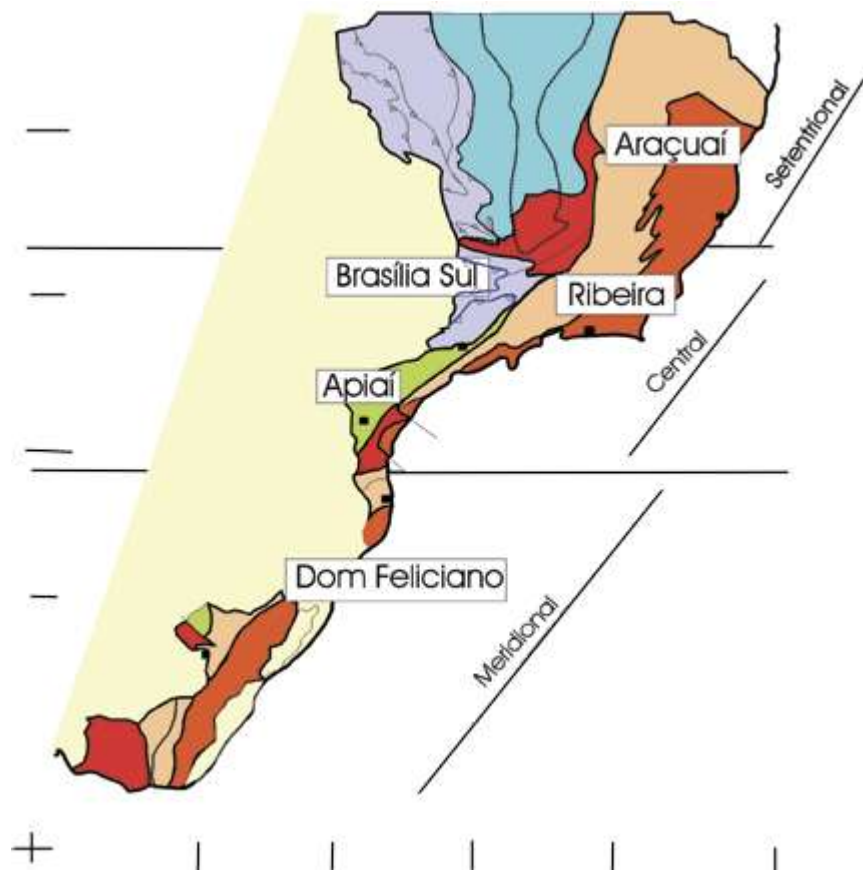


Figura 9 - Província Mantiqueira e a sub-divisão proposta por Heilbron et al. 2004

O diacronismo marca a evolução da Província Mantiqueira, o qual seu evento mais marcante está nos episódios de granitogênese de arco magmático pré-colisional, ocorridos nos

períodos de 880 Ma e 750-730 Ma no Orógeno São Gabriel, assim como nos períodos de 790 Ma e 635-605 Ma no Orógeno Ribeira e, no Orógeno Araçuaí em 630-585 Ma (MORAES et al. 2004b).

A orogênese Brasileira (homólogo sul-americano da orogênese Pan-Africana) é resultado de eventos termotectônicos que ocorreram na transição Neoproterozoico-Fanerozóico (HEILBRON; MACHADO, 2003). Está associada à amalgamação do Gondwana Ocidental e deu origem, entre outros, a um sistema orogênico resultante da interação de três blocos paleocontinentais formados pela fragmentação do supercontinente Rodínia.

Com a quebra e deriva do Rodínia, ocorrida entre 1.0 e 0.6 Ga, diversos blocos crustais, entraram em processo de reaglutinação ao longo de todo o Neoproterozoico. No Gondwana Ocidental a dinâmica dos processos se deu pela convergência entre os blocos dos crátons do Congo-Kalahari (africano) e do São Francisco-Rio De La Plata/Paraná (lado sul-americano), até o fechamento do Oceano Adamastor (TEIXEIRA; GAUCHER, 2004), onde o supercontinente Gondwana perdurou até 520 Ma.

O Orógeno Ribeira é subdividido em cinco terrenos tectono-estratigráficos separados por falhas de empurrão e/ou zonas de cisalhamento oblíquas transpressivas (HEILBRON et al. 2004). Sendo eles: Ocidental (Domínio Juiz de Fora e Andrelândia) e Oriental (Domínios Cambuci, Costeiro e Klippe Italva) – na qual está situada a BHRSD (Figura 10) –, Paraíba do Sul, Embu e Cabo Frio.

Estes terrenos são brevemente descritos como: A klippe Paraíba do Sul é uma estrutura sinformal sobrejacente ao domínio Juiz de Fora e é composto de ortognaisses Paleoproterozoico e rochas metasedimentares; ambos na fácies anfíbolito com idades de 2,85-2,98 Ga (HEILBRON; MACHADO, 2003); O Terreno Cabo Frio é composto de ortognaisses de composição graníticas a granodiorítica cortado por ortoanfíbolitos (HEILBRON; MACHADO, 2003) e segundo Schmitt et al. (2004) tem idades U-Pb – obtido por SHRIMP – de zircões detríticos que indicam fontes de 2,5 Ga (rochas arqueas), 2,0 Ga (paleoproterozóicas) e de 1,0 Ga e 800-600 Ma (neoproterozóicas); Os terrenos ocidental e oriental são separados um do outro por importante zona de cisalhamento, na borda noroeste do Arco Magmático Rio Negro sendo que, os complexos, Juiz de Fora e Andrelândia, registram processos relacionados à colisão que levou à formação da Faixa Brasília (MORAES et al. 2004b).

A compartimentação definida por Eirado et al. (2006) descreve que a primeira amalgamação ocorreu entre 600 e 570 Ma e, a seguinte, responsável por agregar o terreno

Cabo Frio, em 530 – 510 Ma ao final da colisão orogênica brasileira (TUPINAMBÁ et al., 2007).

Segundo Heilbron et al. (2004) a evolução do evento Brasileiro na porção sudeste do Brasil se deu a partir dos seguintes estágios: Estágio pré-colisional a 790 Ma e 635-620 Ma; Estágio Colisional II entre 590 e 550 Ma; Estágio Colisional III no período entre 535 e 510 Ma; O magmatismo sin-colisional tardio em 560 Ma e; Estágio pós-colisional com idades entre 510 e 480 Ma.

As etapas de subducção e de colisão continental resultaram em arcos magmáticos cordilheranos que são observados também pelas diferenças de idade entre fases sin-colisionais (HEILBRON et al. 2004) além de serem responsáveis pela deformação, metamorfismo e geração de granitóides crustais. E segundo Janasi et al. (2001) as idades dos granitos sin-orogênicos são mais antigas que as obtidas em rochas semelhantes na porção oriental do Sistema Orogrênico Mantiqueira, delimitados em 590-565 Ma no limite Faixa Ribeira e Araçuaí.

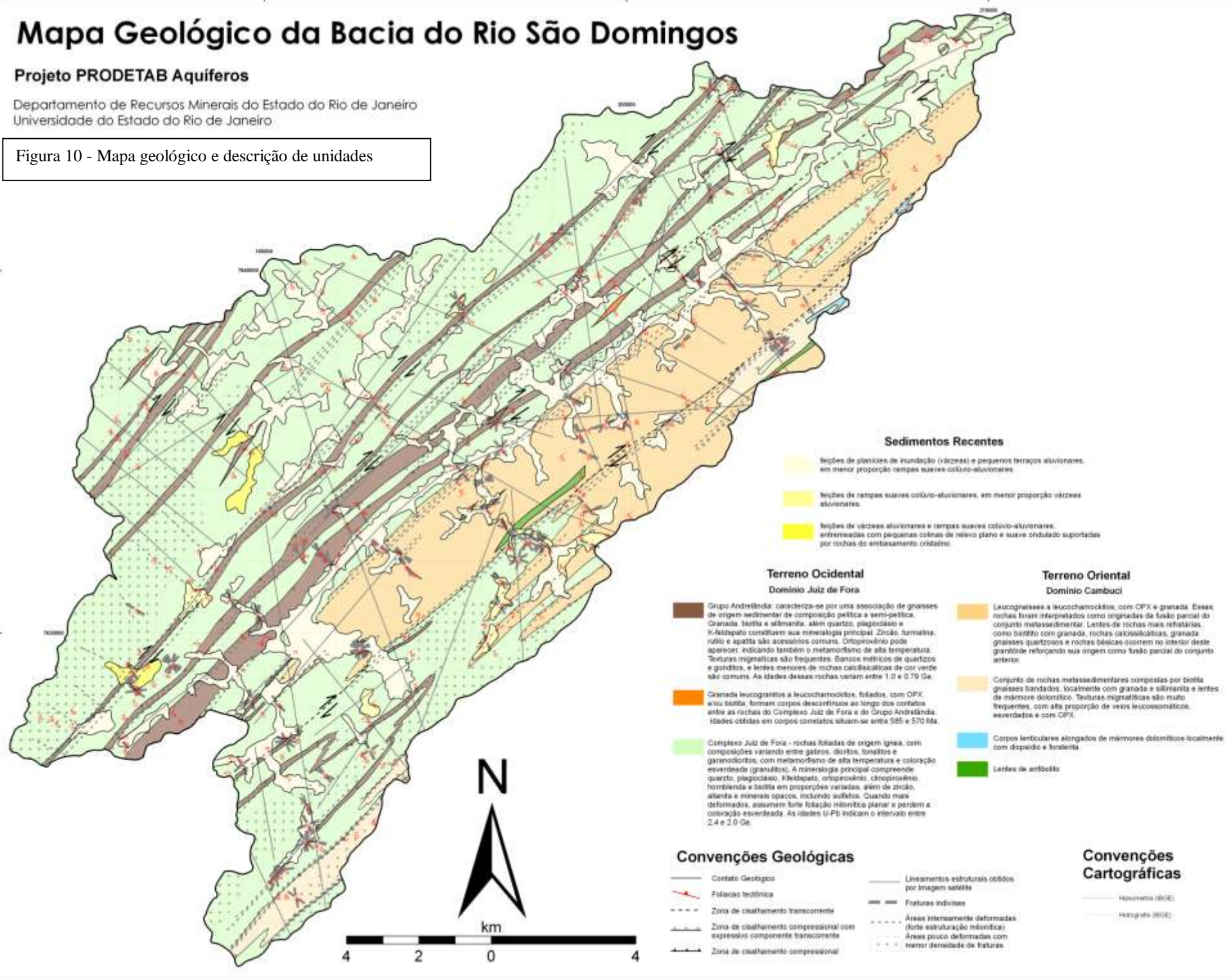
Idades de 2,2 - 2,1 Ga foram determinadas em grãos de zircão com o método U-Pb e são interpretadas como época de cristalização dos protólitos. Há indícios de que os protólitos dos ortogranulitos do complexo resultaram na cristalização de magmas juvenis, provavelmente integrantes de raízes de arco vulcânico paleoproterozóico (MORAES et al. 2004).

Mapa Geológico da Bacia do Rio São Domingos

Projeto PRODETAB Aquíferos

Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Figura 10 - Mapa geológico e descrição de unidades



3 BASES CONCEITUAIS DE ISOTOPOS DE Pb

A radioatividade dos elementos radioativos, principalmente ^{40}K , ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , é uma das principais fontes internas de energia interna da Terra, contribuindo com a tectônica de placa, vulcanismo e fluxo de calor na superfície. Nas fases iniciais da história da Terra, este calor radioativo era maior porque esses elementos radioativos foram mais abundantes (ALLÈGRE, 2008).

Os elementos radioativos são elementos instáveis cuja transformação do núcleo é espontânea e emite radioatividades (FAURE, 1986), enquanto os elementos radiogênicos são aqueles resultantes do decaimento de elementos radioativos. Usualmente são descritos como elementos “pai” os elementos radioativos que decaem para outro elemento, sendo o elemento produto deste decaimento definido como radiogênico ou “filho”.

O urânio (U) possui dois isótopos radioativos (não radiogênicos) ^{238}U e ^{235}U que terão ao final da série de decaimento os isótopos radiogênicos ^{206}Pb e ^{207}Pb , respectivamente. Enquanto o isótopo de tório (^{232}Th) decai para o ^{208}Pb (Figura 11).

Além dos três isótopos naturais estáveis de Pb (^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb e ^{204}Pb), temos o ^{205}Pb , ^{210}Pb , ^{211}Pb e ^{212}Pb que são artificiais ou resultado do decaimento dos elementos ^{232}Th , ^{238}U e ^{235}U , porém são igualmente radioativos.

A natureza radioativa de elementos químicos (pai) permitiu desenvolver métodos de datação através deles. O método de datação U-Pb e Th-Pb se baseia na constante de decaimento dos elementos radioativos urânio (U) e tório (Th) aos seus respectivos filhos (elemento estável radiogênico de Pb), e a quantificação do tempo desse processo é denominado geocronologia.

As datações geocronológicas são obtidas através das razões dos elementos radioativos (pai) e elementos radiogênicos (filho). Essas razões são utilizadas para datar a cristalização de rocha e eventos de perturbação a que foram submetidas. Utilizam-se cálculos matemáticos (Eq.1 ou Eq.2) para construção de isócronas de evolução (Figura 12) de um corpo geológico. Geoquimicamente é importante saber que o Th e U substituem-se mutuamente quando apresentam valência +4, com o diferencial de que o U é solúvel em estado oxidado, enquanto o Th é insolúvel.

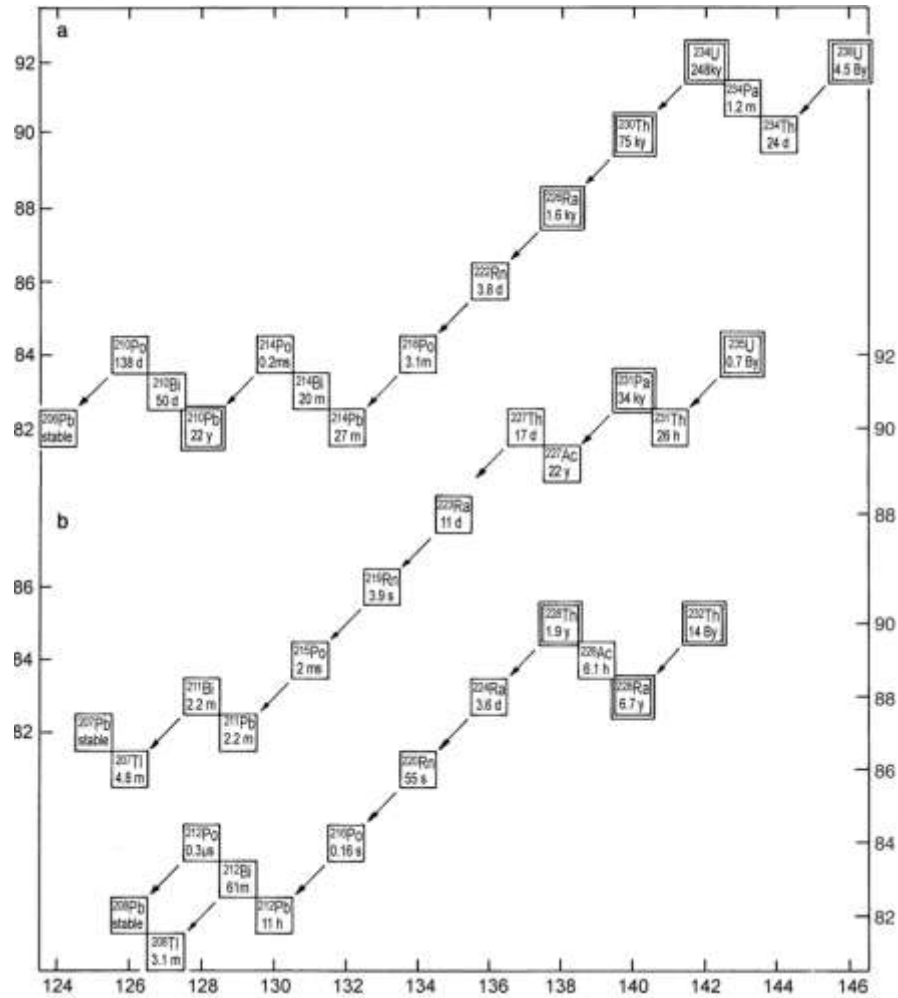


Figura 11 - Curva de evolução do U e Th (número atômico x massa)

Fonte: Allègre, 2008

$$\text{Equação: } F = F_0 + P(e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

onde F são os isótopos radiogênicos atuais, F_0 são os isótopos radiogênicos iniciais, P são os isótopos radioativos atuais, e e λ são constantes, sendo λ a constante de decaimento específico para cada elemento.

Para a datação considera-se que o ^{238}U decai para o ^{206}Pb a uma constante de decaimento (λ) = $0,155125 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ e uma meia vida ($t_{1/2}$) = 4,47 Ga; o ^{238}U também forma um Pb radioativo e radiogênico (^{210}Pb) cuja constante de decaimento é dada por $\lambda = 3,11 \times 10^{-2} \text{ a}^{-1}$; enquanto o ^{235}U decai para o ^{207}Pb a $\lambda = 0,98485 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ e $t_{1/2} = 0,70 \text{ Ga}$; ^{232}Th decai para o ^{208}Pb a $\lambda = 0,04947 \times 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ a $t_{1/2} = 14,01 \text{ Ga}$, valores obtidos por estudos físicos (DICKINS, 2005).

A partir da relação entre os três isótopos radiogênicos de Pb e em relação ao isótopo estável não radiogênico ^{204}Pb – desenvolvido como método Pb-Pb –, é possível, além da idade da rocha, definir suas possíveis origens, processos genéticos de magmas e fluídos, interação

entre fluído e rocha, proveniência do sedimento, fazer modelagens metalogenéticas, geotectônicas e, geoquímica ambiental.

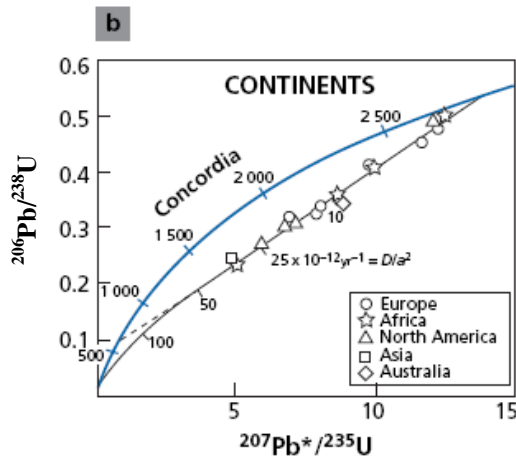


Figura 12 - Curva de evolução do U (Concordia) e isócrona (discórdia)

Fonte: Allègre, 2008

Sendo o método Pb-Pb de rocha total dependente apenas de composições isotópicas de Pb, é relativamente resistente à perturbações como rehomogenização metamórficas, além de poder produzir alguma informação para idade crustais de reservatórios que apresentam misturas complexas (DICKINS, 2005).

As razões isotópicas de Pb/Pb conservam a integridade do registro de tempo nas razões U/Pb e Th/Pb das fontes onde o Pb se desenvolveu, eles também ajudam a compreender o comportamento geoquímico dependentes da idade desses elementos na litosfera (KÖPPEL; GRÜNENFELDER, 1978).

Cada reservatório geológico e/ou depósito mineral apresenta uma razão isotópica U/Pb, Th/Pb e Pb/Pb própria, de acordo com sua evolução, a essa razão, ou seja, à relação entre os isótopos de U, Th e Pb, dá-se o nome de assinatura isotópica. Essa assinatura permite identificar a fonte desses elementos.

Outra questão é a diferença na taxa de decaimento (λ) de cada um dos elementos radioativos e, por consequência do tempo em que atingirá sua meia-vida ($t_{1/2}$). Sendo assim, a abundância de cada um dos elementos radiogênicos será diferente de acordo com a sua origem e o fechamento do sistema a qual pertença, de modo que a caracterização de cada fonte pode ser feita com precisão, utilizando-se as composições isotópicas de Pb particulares de cada uma das prováveis fontes deste elemento.

$$\text{Equação: } \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{206}\text{Pb}} = \frac{1}{137.8} \left(\frac{e^{\lambda_{207}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} \right) \quad (2)$$

$$\text{Relação entre: } {}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U} = 137.8,$$

Modificações temporais e geográficas nas composições isotópicas de Pb podem fornecer evidências para a presença de Pb antropogênico, ou seja, aquele produzido por atividades humanas.

Os Isótopos de Pb são comumente analisados segundo as seguintes razões: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

3.1 Geoquímica do Urânio e Tório

Os elementos U e Th são elementos naturais densos, radioativo que ocorrem na natureza em baixas concentrações, sendo os dois elementos mais utilizados na datação geocronológica, onde os seus íons U^{4+} e Th^{4+} são conhecidos como altamente insolúveis em soluções aquosas.

Existe estreita semelhança de raio iônico entre o U e o Th, de forma que durante os ciclos magmáticos, a cristalização e os caminhos de evolução desses elementos são paralelos (U^{4+} e Th^{4+}), onde a disponibilidade destes elementos no meio definirá qual elemento entrará apropriadamente na estrutura do mineral (FAUL, 1954).

Algumas vezes durante os estágios “granito” tem-se o acúmulo de água reduzindo a solubilidade tanto do U como do Th em eventos de precipitações. (FAUL, 1954).

3.1.1 Urânio

O urânio pertence ao grupo dos actinídeos, tem característica geoquímica litófila e existe em quatro valências 3^+ , 4^+ , 5^+ e 6^+ . Em termos de temperatura tem comportamento geoquímico controlado por dois processos: de alta temperatura, onde pode ocorrer substituição por Th e processos de baixa temperatura, onde há menor concentração de U. Ocorrem na natureza como óxidos, hidróxidos, fosfatos, carbonatos, sulfatos, arsenatos, vanadatos, molibdenatos e silicatos, onde tende a ter afinidade com hidróxidos complexos. (DURRANCE, 1986). Ocorre principalmente na uraninita e por substituição na estrutura de minerais como o zircão.

3.1.2 Tório

Assim como o U, o Th pertence a grupo dos actinídeos e é eletronegativo, além de possuir características geoquímicas fortemente litófilas. Apresenta características coloidais e pode ter forma de hidróxidos e silicatos. Quimicamente, se assemelha ao zircônio (Zr), háfnio

(Hf) e alguns elementos terras raras, principalmente o cério (Ce) (DURRANCE, 1986), o que possibilita que ocorra em minerais como a monazita.

Devido à grande facilidade de mútua substituição entre Th e U, principalmente em processos de alta temperatura, muitas características geoquímicas atribuídas ao U podem ser aplicados ao Th.

Os teores de Th, geralmente, aumentam com os conteúdos de SiO₂ e alkalis, acompanham o U durante a diferenciação magmática ou fusão parcial e apresentam maior afinidade por rochas ácidas (DURRANCE, 1986).

3.2 Geoquímica e Evolução dos Isótopos de Chumbo

O chumbo é um constituinte natural das rochas, presente mais comumente na galena (PbS, com 86,6% de Pb) e, seus depósitos são associados a arsênio (As), antimônio, (Sb) bismuto (Bi), Cd, prata (Ag), ouro (Au) e Zn, tem vasta utilização industrial, e é utilizado para absorver radiações de ondas curtas.

O Pb pode ser originário de diversas fontes distintas e para identificar essas possíveis fontes, utiliza-se o cálculo de balanço de massa (Eq. 3):

$$\text{Equação: } \delta_{\text{medido}} = f_1\delta_1 + f_2\delta_2 = f_3\delta_3 + \dots + f_n\delta_n, \quad (3)$$

onde δ é assinatura isotópica de cada uma das fontes, e f a fração de cada uma das fontes.

O chumbo pode ser encontrado em diversos depósitos. Em depósitos tipo veios, normalmente apresenta suas razões de forma dispersa em diagrama diagnóstico de Pb e a idade modelo obtida nesses depósitos é discordante da idade conhecida. Isso se deve à origem crustal do Pb, desenvolvida em diversos estágios e misturado durante a deposição (DURRANCE, 1986).

Os isótopos de Pb radiogênicos ocorrem em crosta continental com fracionamento desigual de U, Th e Pb, tanto na crosta superior quanto inferior. Isso ocorre devido a quantidade de U, Th e Pb atuais contidos na crosta, mostrando uma outra magnitude remanescente no manto, esses elementos são sensíveis a transporte bi-direcional entre os maiores reservatórios crustais (ZARTMAN; HAINES, 1988).

Para estudar a evolução do Pb, inicialmente desenvolveu-se um modelo denominado de modelo de um estágio (*single-stage*), por Holmes e Houtermans, que descreve a evolução nos depósitos minerais, e por consequência a evolução do Pb no planeta, posteriormente outro

modelo foi proposto por Stacey e Kramer (1975) revisando a curva de crescimento do Pb, onde se desenvolveu então o modelo de dois estágios (*two-stages*).

Devido a invariância da razão $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, a formação de pares de decaimento ^{238}U - ^{206}Pb e ^{235}U - ^{207}Pb baseiam-se somente na composição isotópica do Pb e independe de sua concentração absoluta (ZARTMAN; HAINES, 1988).

Três fatores influenciam o comportamento geoquímico do U, Th e Pb em relação ao reservatório terrestre: fracionamentos das razões dos elementos; tempo de formação da crosta e; o grau em que diferenças químicas pré-existentes são re-homogenizadas por eventos de reciclagens (ZARTMAN; DOE, 1981).

Processos geoquímicos resultam em fracionamento do U, Th e Pb. Preferencialmente o U é enriquecido em rochas ácidas e reciclado em relação ao Th. (KÖPPEL; GRÜNENFELDER, 1979).

Indícios de que U se diferencia mais rápido do que o Th reforçam a idéia de que a formação da crosta é um fator dominante na acreção de Pb radiogênico, onde autores concordam que o U tem migrado em direção a crosta superior mais rápido do que o Th, e ambos têm dado preferência ao Pb (CUMMING; RICHARDS, 1975). Devido à insolubilidade do Th, a crosta inferior tende a ser enriquecida em Th e, por consequência em ^{208}Pb , ao passo que tende a ser empobrecida em U e em ^{206}Pb e ^{207}Pb .

Diversos reservatórios mantélicos foram reconhecidos e hoje são aceitos como prova da alta heterogeneidade do manto sob o ponto de vista isotópico, dentre eles: HIMU (*High MU* – Alto UM), DMM (*Depleted Mantle* – Manto depletado), EMI (*Enriched Mantle type I* – Manto enriquecido tipo I), EMII (*Enriched Mantle type II* – Manto enriquecido tipo II), dentre outros, onde Zartman e Haines (1988) acreditam que a 670 km – descontinuidade sísmica – seja a profundidade de formação do “*bulk*” do manto, sobretudo quando relacionado à geração de MORBs (*Middle Oceanic Ridge Basalts*).

Acredita-se que a razão Th/U em rochas sedimentares tem crescido com o tempo, apesar de ainda apresentar baixos valores devido a insolubilidade do Th, assim como o comportamento geral da crosta, essa tendência é contrária a prevista para o fracionamento simples do manto (FAURE, 1986).

3.3 Assinatura Isotópica Pb-Pb no Meio Ambiente

Além dos usos convencionais de datação, o método Pb-Pb, através da assinatura isotópica, pode ser utilizado para: identificar a relação entre as fontes poluentes; definir a taxa

de migração dos contaminantes; identificar a assinatura dos reservatórios; definir a influência da poluição advinda de áreas vizinhas (a exemplo da poluição atmosférica da Europa que atingiu regiões polares ocorrendo enriquecimento em Pb); biomarcadores e traçadores biológicos; e através de análises de lixiviação definir a biodisponibilidade do Pb no ambiente.

Também é possível entender: se é uma fonte pontual, fontes disseminadas ou uma mistura de ambas; quais são as fontes: gasolina (aditivo), carvão (queimado em usinas de força), mineração, efluentes de indústrias; identificar a emissão de gases da gasolina através de aerossol e qual o depósito de origem do Pb usado como aditivo.

Os primeiros usos de isótopos de Pb como traçadores de fontes geogênicas e antropogênicas foram feitos por Chow e Johnstone (1965), utilizando medições na neve e correlacionando com emissões de gasolina na Califórnia. Isso é possível devida a características próprias de cada depósito de chumbo, que variam dependendo da idade, condição física e geológica no momento da formação (FAURE, 1986).

É possível a partir da assinatura isotópica do chumbo, definir não apenas a taxa de migração do chumbo no solo, como a fonte do chumbo, seja ela antrópica ou natural. Como exemplo, podemos citar que, Chow e Earl (1972) identificaram que os poluentes atmosféricos de chumbo oriundos da queima de carvão podem ser diferenciados do chumbo da gasolina através da assinatura mais radiogênica do carvão. Isso porque o Pb em sistemas sedimentares (onde há depósitos de carvão) é mais radiogênico do que o Pb no embasamento rochoso, que tem a fonte da maioria dos depósitos minerais de Pb.

A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é a mais utilizada para estudos ambientais, por estes dois isótopos terem concentrações similares na natureza e são resultado do decaimento do mesmo elemento, o U, portanto qualquer processo geoquímico terá igual ação sobre ambos elementos. Como exemplo podemos citar que a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na atmosfera é estimada a três mil anos atrás em 1.19 a 1.21 (VÉRON et al. 1998), produzido pela erosão natural do solo e rocha, com uma pequena contribuição periódica de emissões vulcânicas. Atualmente há indícios de um decréscimo na abundância dessas razões, indicando uma crescente contribuição de outras fontes (GIOIA et al, 2003).

Nas últimas duas décadas a concentração atmosférica de chumbo tem diminuído em todo mundo, isso porque muitos países estão optando por remover o Pb-tetraetila da gasolina, porém ainda há a exposição ao chumbo de diversas fontes, tais como: residencial (pelo uso de tintas, produção de lixo, esgoto e afins), contaminação em alimentos, emissões industriais, mineração, exposição a pesticidas etc.

Segundo Craig et al. (1973) o ^{210}Pb é bastante acuraz na determinação taxa de sedimentação. Ele demonstrou que o ^{210}Pb era muito depletado em relação ao ^{226}Ra em oceano profundo e que o Pb deve ser rapidamente retirado da água por absorção das partículas em suspensão. Segundo Tatsumoto e Patterson (1963), atualmente o principal aumento de Pb nos oceanos é de origem antropogênica e estima-se que o tempo de residência do Pb dissolvido no mar é de 10 mil anos.

As análises para a identificação da assinatura isotópica são as mesmas utilizadas para datação: com a utilização de *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) e *Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry* (ICP-MS), porém para a identificação do Pb antropogênico é recomendado a análise por lixiviação de sedimentos e/ou análises de aerossóis.

3.4 Chumbo e Saúde

O chumbo é um metal pesado e não possui nenhuma função no organismo humano. Por sua afinidade com os grupos sulfídricos, lesa inúmeras enzimas e estruturas celulares essenciais, como as mitocôndrias. Quando no organismo humano é comumente: cancerígeno; imunossupressor; mutagênico.

A concentração de Pb no sangue total vem sendo comumente utilizada para monitorar a exposição a este elemento químico. Entretanto, a dificuldade em avaliar a natureza exata da exposição ao Pb é dependente não só de problemas inerentes a metodologias analíticas inapropriadas, bem como da toxicocinética complexa do Pb em compartimentos de nosso corpo. Se quisermos diferenciar mais efetivamente entre o Pb que está estocado no corpo por anos daquele proveniente de uma exposição recente, deverão ser obtidas informações pela análise de outros biomarcadores de exposição (BARBOSA JR et al 2006).

Depois de entrar no corpo o Pb pode viajar ao longo de diversos caminhos, dependendo da fonte, da extensão e da biodisponibilidade. A fração de Pb a ser absorvida depende principalmente da forma física e química (especialmente do tamanho das partículas) e da solubilidade de componentes específicos. Também se considera a espécie de exposição do sujeito, idade, gênero, estado nutricional e possibilidade de herança genética (*National Research Council, ATSDR4*).

MATERIAIS E MÉTODOS

O pesquisador que não souber o que está procurando não compreenderá o que encontrar

Claude Bernard

4 MÉTODO

Foram realizados revisões e levantamentos bibliográficos a fim de definir qual o método, forma de coleta e sistema de análise forneceria melhor resultado quanto aos objetivos do trabalho. Alguns métodos de análises foram adaptados ao material e objetivo proposto.

Quanto à amostragem, foram realizadas três incursões de coletas (setembro, 2006; agosto, 2009; julho, 2010), onde os pontos foram previamente selecionados de maneira a permitir ampla distribuição na bacia (Figura 13) e representatividade nas microbacias, havendo também coleta de amostras de sedimentos a jusante das micro-bacias no rio São Domingos totalizando 58 amostras de sedimento.

Estes pontos foram selecionados com o auxílio de carta topográfica fornecidas pelo IBGE, com destaque aos sistemas de drenagem.

Em três pontos foram coletadas amostras duas vezes em períodos diferentes com objetivo de entender o comportamento de dispersão e concentração sob a ótica da variação temporal. Estes pontos estão situados a NW da bacia conforme Tabela 1 (Figura 13).

Tabela 1 - Pontos coletados em períodos distintos e sua localização

Amostra	Período	Longitude	Latitude
Pb15	Setembro/2006	810436	7637241
SJU_02	Agosto/2009		
Pb13	Setembro/2006	189636	7634529
SJU_03	Agosto/2009		
Pb09	Setembro/2006	192600	7636940
SJU_04	Agosto/2009		

Os sedimentos foram retirados manualmente e preferencialmente, no meio do leito do canal, peneirados e acondicionados em embalagens plásticas, sendo identificados com o número do ponto relacionados à sua localização geográfica.

Em alguns pontos foram observados níveis centimétricos de matéria orgânica que foram retirados para se ter acesso ao sedimento fluvial.

Também foram coletas 14 amostras de rocha das unidades mais representativas da área bacia para a determinação das contribuições naturais, encaminhadas para análise isotópica e petrográfica (Figura 14).

Para obter as razões isotópicas e as concentrações de Pb foram realizadas análises em espectrômetro de massa (ICP-MS), que propiciaram a criação de mapas georreferenciados com as concentrações dos metais de interesse, sobretudo dos isótopos de Pb e assinaturas isotópicas.

O TIMS tem sido usado tradicionalmente para determinação de razões isotópicas, devido a sua alta precisão na análise isotópica e, seu desvio padrão, normalmente, abaixo de 0,01%. É utilizado com os materiais de referência como NIST-SRM-981, BCR-SRM-278, NIST-SRM-1577A e/ou BCR-SRM-422 (GODOY et al. 2007).

Apesar de o ICP-MS apresentar menor precisão do que o TIMS, a facilidade de preparo de amostra, versatilidade e grande disponibilidade do ICP-MS, o torna mais acessível.

Contudo é importante ter em mente alguns dos fatores que podem ocasionar diferenças nos resultados entre TIMS e ICP-MS, segundo Godoy et al. (2007): variação das amostras, incluindo preparação incorretas, procedimentos laboratoriais associados a outros métodos e a técnica instrumental em si.

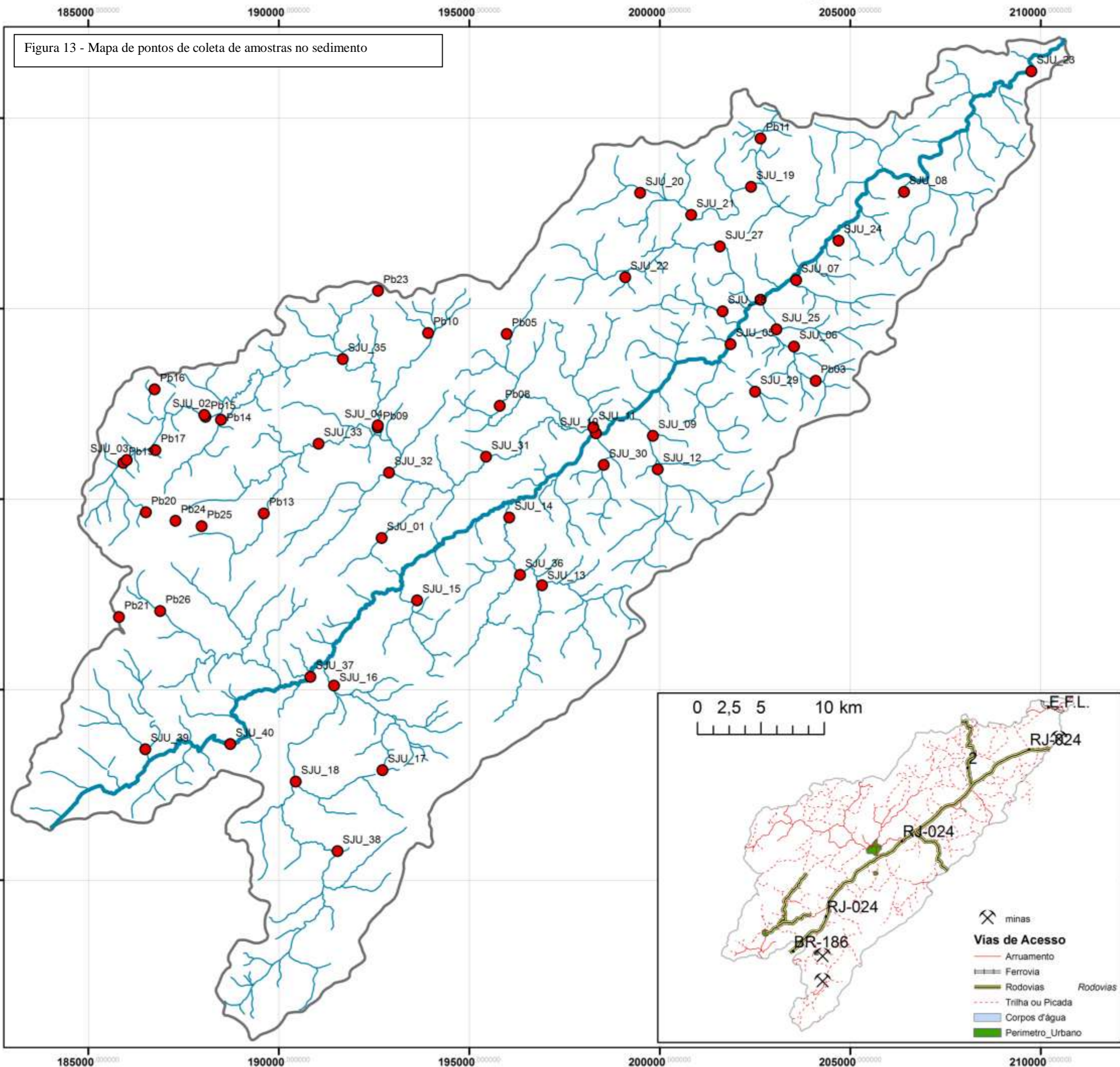
No ICP-MS não ocorre a separação do elemento de interesse, daí há maior probabilidade de interferência entre elementos de mesma massa, o que implica na necessidade de um elemento de calibração. Neste estudo, para o Pb especificamente, foi utilizado o mercúrio (Hg). Uma vez que ocorra um aumento na concentração de mercúrio durante o preparo ou análise das amostras, as concentrações e/ou razões encontradas podem apresentar diferenças. Para controlar essas possíveis contaminações se utiliza curvas de calibração e brancos.

Para a geração de mapas georreferenciados com áreas sob maior influência antrópica, foram utilizados os mapas topográficos na escala 1:50.000 do IBGE (Folhas Miracema e São João do Paraíso), com recorte da área da bacia e suas respectivas convenções cartográficas, e correlacionados aos pontos amostrados com as concentrações encontradas nos sedimentos coletados.

O tratamento cartográfico, bem como o mapeamento geológico da área da bacia e localização das plantações, foram realizados e disponibilizados pelo projeto PRODETAB Aquíferos do Departamento de Recursos Minerais do Rio de Janeiro (DRM-RJ) e Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 13 - Mapa de pontos de coleta de amostras no sedimento



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

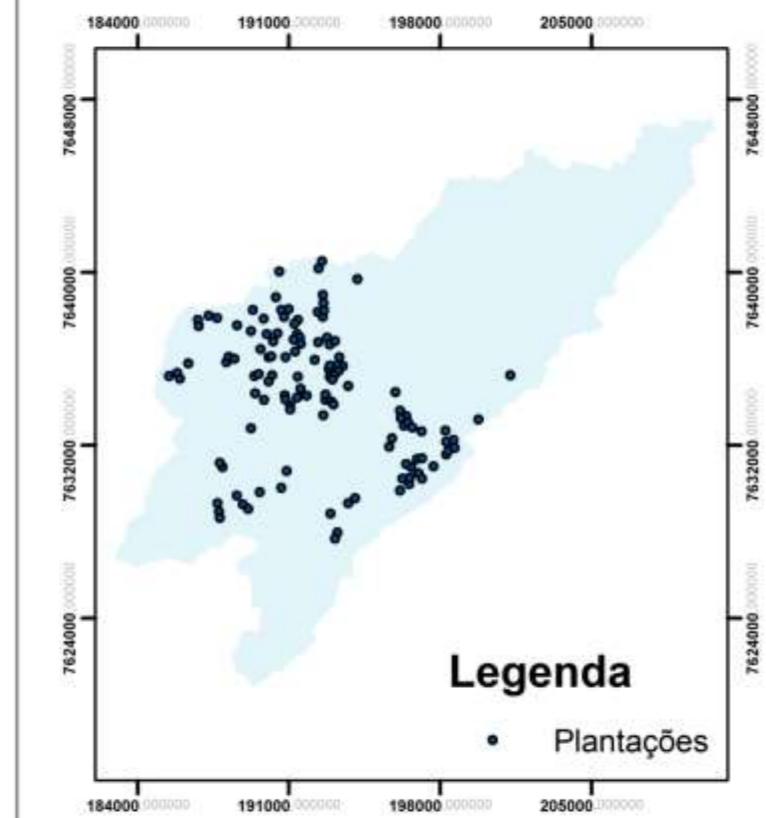
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

Mauro Cesar Geraldes



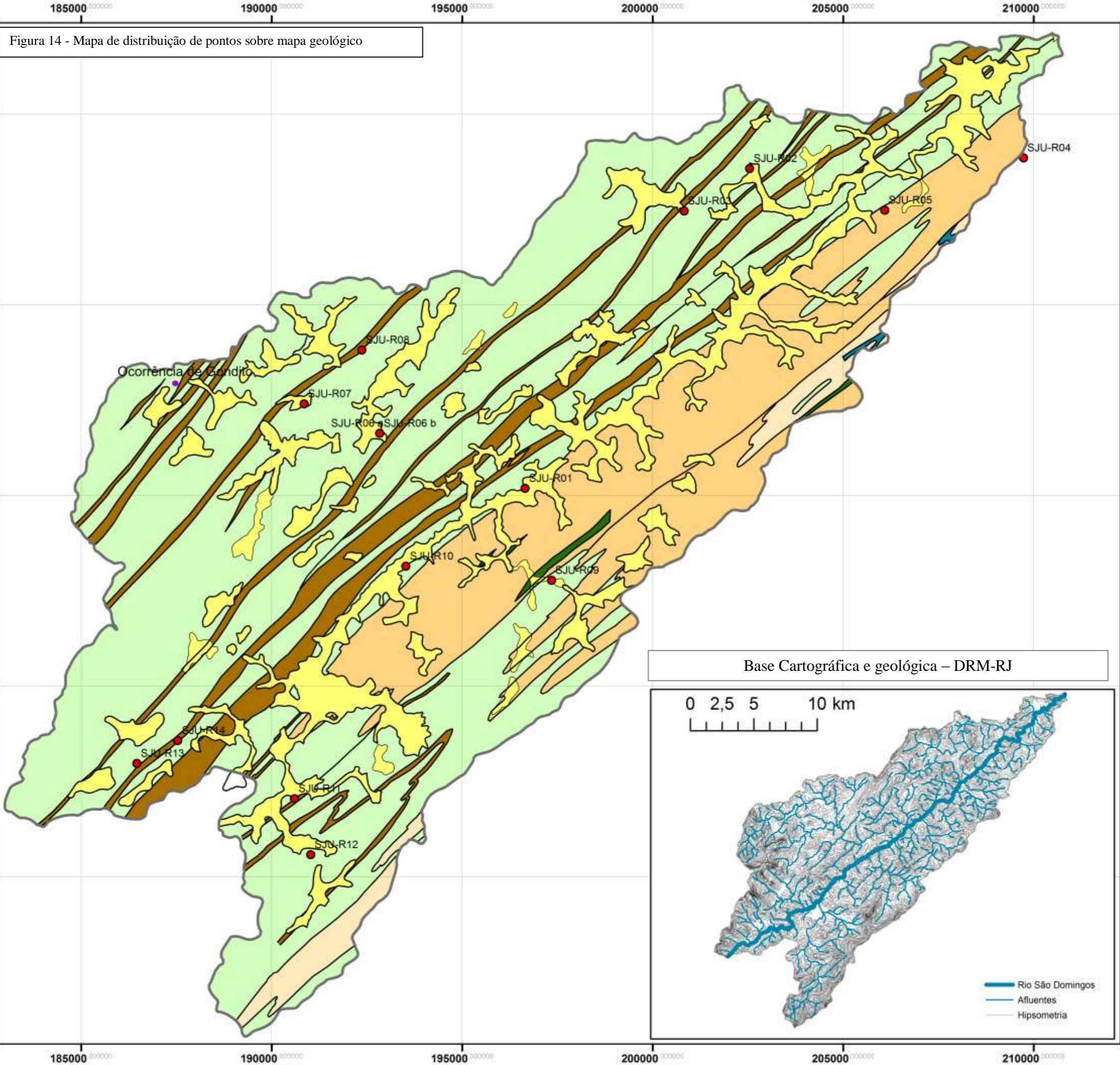
CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE ISOTÓPICA Pb/Pb



- minas
- Vias de Acesso**
- Arruamento
- Ferrovia
- Rodovias
- Trilha ou Picada
- Corpos d'água
- Perimetro Urbano

Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 14 - Mapa de distribuição de pontos sobre mapa geológico



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

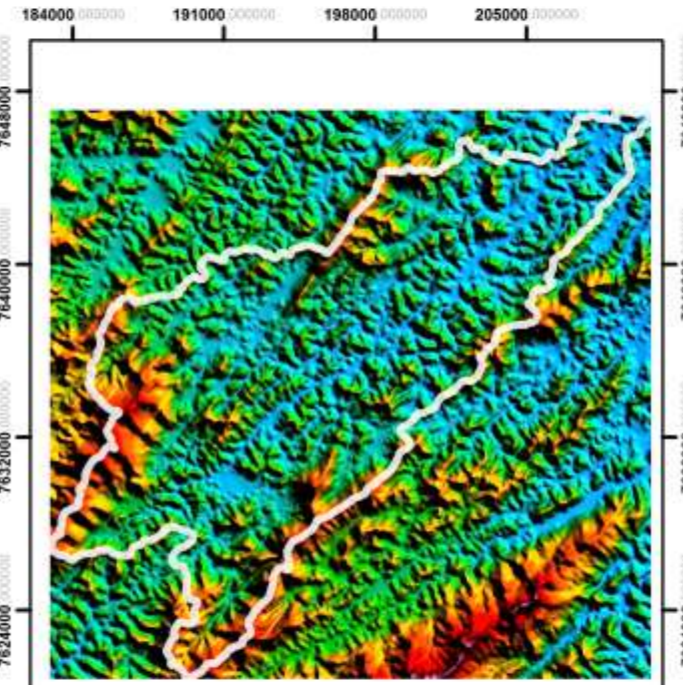
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

Mauro Cesar Gerales



Legenda

CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE ISOTÓPICA Pb/Pb

- Geologia**
- Domínio Cambúci**
- Leucocharnoquito
 - Lentes de anfibólito
 - Conjunto Metassedimentar
 - Marmore dolomítico
- Domínio Juiz de Fora**
- Grupo Andrelândia
 - Granada Leucogranito
 - Complexo Juiz de Fora
- Sedimentos recentes**
- Quaternário

Datum
Córrego Alegre
24 K

NV NM

0 0,5 1 2 3 4 km

4.1 Geoprocessamento

O geoprocessamento foi realizado com o auxílio do programa ArcGis 9.3 e teve a finalidade de representar espacialmente o domínio da influência isotópica e das concentração de metais se valendo da representação de isolinhas.

As isolinhas de assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram marcadas conforme grupo de assinatura definidos com comportamento de sua curva. Enquanto a delimitação dos grupos referentes às concentrações de metais foi com base nos histogramas, a distribuição destas concentrações e a variação da curva representada (Figura 15) representados em oito grupos (à exceção do Cd que foi dividido em cinco grupos).

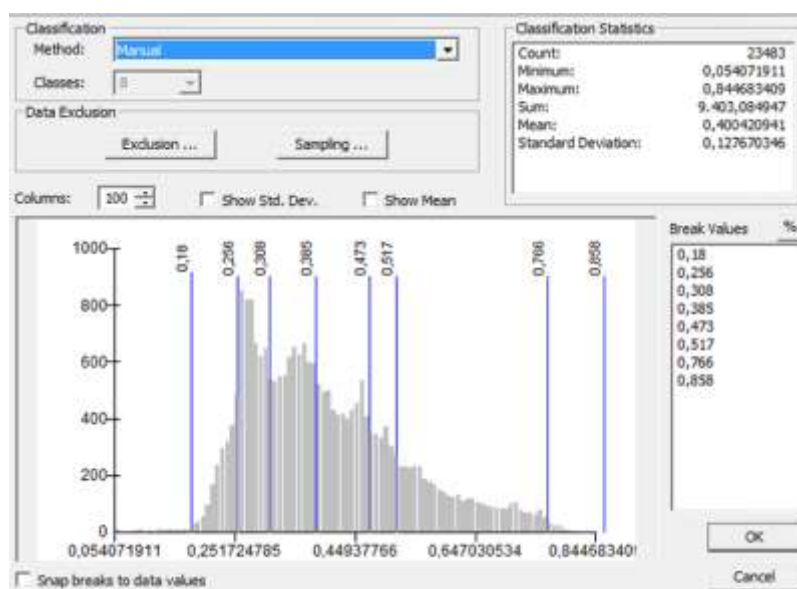


Figura 15 - Histograma obtido por ArcGis com a distribuição das concentrações de chumbo.

5 SEDIMENTOS

5.1 Preparação da amostra

Foram separados do material orgânico visível, drenado tanto quanto possível, sem que houvesse perda de sedimento e submetidos a 48 horas de estufa para secagem, sendo duas amostras por estufa aquecida por lâmpada de 60hz.

Passaram por seleção granulométrica em peneiras com malha de 170 e 200 *mesh* (areia muito fina) durante, aproximadamente, 5 minutos de acordo com o tipo de sedimento, de forma a obter 10g de sedimento seco da fração mais fina, embora essa alíquota não tenha sido atingida em todas as amostras.

Essa fração (200 *mesh*) foi escolhida por favorecer uma melhor representatividade em relação à dispersão dos elementos, pois segundo Pereira (2003) quando as soluções que contêm os elementos de interesse alcançam a interface com os ambientes superficiais, os elementos se tornam insolúveis e são adsorvidos pelas partículas mais finas de sedimento de corrente e/ou se precipitam. O método de lixiviação foi adaptado da normatização U.S. EPA SW6010, da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos.

5.2 Materiais e Reagentes

Materiais:

- Estante para tubos de polipropileno de 50 mL e de 15 mL;
- Tubos de polipropileno de 50 mL e de 15 mL;
- Dispensette para H₂O;
- Caneta marcadora tipo reto-projetor;
- Pipetas automáticas de volumes fixos de 100 µL, 200 µL, 250 µL, 500 µL, 1000 µL;
- Pipeta automática de volume variável para volume de 0,050 µL;
- Ponteiras descartáveis para pipetas automáticas.

Reagentes e soluções:

- Água Ultrapura Tipo I;
- Ácido nítrico 65% Suprapuro Merck,

- Padrão de Calibração Multielementar 3 10 mg L⁻¹ (Padrão ICP-MS 29 elementos: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn), Perkin Elmer,
- Padrão de Calibração Multielementar 5 10 mg L⁻¹ (Padrão ICP-MS 12 elementos: B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr), Perkin Elmer,
- Sn 1000 mg L⁻¹, Merck,
- Rh 1000 mg L⁻¹, Merck.

5.3 Digestão da amostra

O procedimento de lixiviação das amostras utilizado neste trabalho consistiu em adicionar 10 mL de uma solução de HNO₃ 0,1% em cerca de 1 g de sedimento a 200 *mesh* previamente pesado em tubo de polipropileno de 50 mL com tampa de rosca em balança com precisão de 0,0001 g. Em seguida, essa mistura foi colocada em um bloco digestor com temperatura ajustada a 85 °C por 2 horas. Findo esse período, o material foi centrifugado a 2.000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante separado em outro tubo de polipropileno de 15 mL com tampa de rosca. Para a determinação dos elementos de interesse por ICP-MS, foram realizadas diluições desta solução em HNO₃ 1%.

Foram preparados três “brancos” na primeira bateria de análise (amostras Pb-x) e cinco “brancos” na segunda bateria (amostras SJU-x) que também foram utilizados para controle de qualidade do ambiente e soluções na preparação da amostra.

Nos “brancos” as concentrações ficaram abaixo de 10⁻⁴mg/kg em todos os elementos, enquanto algumas amostras diluídas 10x, apresentaram concentrações superiores ao último ponto da curva de calibração, sendo necessária fazer uma diluição de 50 vezes ou maior.

5.4 Instrumentação e metodologias analíticas utilizadas

5.4.1 ICP-MS

As análises por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Águas (LABAGUAS) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em equipamento Varian, modelo 820-MS, com interface de reação e colisão (CRI), equipado com um nebulizador

Micromist de baixa vazão conectado a uma câmara de nebulização Helix Cinnabar Fe/VG (*Glass Expansion*). Os cones de amostragem “*sampler*” e “*skimmer*” usados foram de níquel, sendo que o “*skimmer*” era modelo CRI.

Os parâmetros operacionais utilizados para o ICP-MS são observados no Quadro 1.

Quadro 1 – Parâmetros de Otimização

PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO	Razão	Quantitativo	
Parâmetros de Vazão de Ar (L min⁻¹)			
Plasma	16,5	16,5 – 18,0	
Auxiliar	1,80	1,80	
Sheath	0,20	0,20	
Nebulizador	0,98	0,95 – 0,98	
Alinhamento da tocha (mm)			
Profundidade de amostragem	5,5	5,0 – 6,5	
Outros			
Potência de RF (kW)	1,35	1,20– 1,35	
Bomba peristáltica (rpm)	10	4 – 10	
Tempo de estabilização (s)	20	10 – 20	
Ion Optics (volts)			
Primeira lente de extração	-1	-1	
Segunda lente de extração	-130	(-275) – (-130)	
Terceira lente de extração	-195	(-290) – (-195)	
Corner lens	-250	(-350) – (-250)	
Mirror lens left	35	28 – 35	
Mirror lens right	28	28 – 52	
Mirror lens bottom	32	32 – 34	
Entrance lens	0	0 – 1	
Fringe bias	-3,5	(-3,5) – (-2,8)	
Entrance plate	-48	(-48) – (-36)	
Pole bias	0,0	0,0	
CRI (mL min⁻¹)			
Gas no skimmer	OFF	Fe-56 H ₂	Demais OFF
Gas no sampler	OFF	OFF	OFF
Vazão no skimmer	0	60	0
Vazão no sampler	0	0	0
Scan Mode	Peak Hopping		
Aquisição de dados			
Pontos por Pico	1	1	
Scans/Replicata	999	10	
Replicatas/Amostra	6	5	
Dwell Time (µs)	<i>m/z</i> 202: 20000	Todas as	
	<i>m/z</i> 204: 20000	massas: 10000	
	<i>m/z</i> 206: 2000		
	<i>m/z</i> 207: 2000		
	<i>m/z</i> 208: 1000		

5.4.2 Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ta, V, W e Zn

Para a determinação da concentração as amostras foram encaminhadas para o ICP-MS que utiliza o padrão interno, nebulizadas com argônio a uma vazão de 100 a 500 $\mu\text{l/s}$ e, obtida as concentrações isótopos de chumbo ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , além de ^{75}As , ^{114}Cd , ^{111}Cd , ^{53}Cr , ^{59}Co , ^{65}Cu , ^{60}Ni , ^{86}Sr , ^{118}Sn , ^{181}Ta , ^{51}V , ^{182}W e ^{66}Zn , utilizados para cálculo de concentração com base na abundância.

A determinação dos elementos de interesse foi feitas no modo quantitativo utilizando uma curva contendo 9 pontos de calibração: 0,5;1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 40,0 e 50,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A curva de calibração foi confeccionada a partir de duas soluções multielementares mais um padrão de estanho em HNO_3 1%, conforme esquema mostrado a seguir (Quadro 2).

O elemento ródio ($m/z = 103$) foi escolhido como padrão interno para monitorar o processo de nebulização e a estabilidade do plasma. Para isto, foi utilizado um sistema em “T” de forma que a solução contendo o padrão interno fosse introduzida juntamente com a amostra e não fosse necessário adicioná-la à amostra antes da análise. Todas as soluções e diluições de amostras foram preparadas com água ultrapura tipo I (resistividade $< 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) e em HNO_3 1%.

Quadro 2 – Materiais de análise e parâmetros de curva de calibração utilizada

Preparo dos padrões intermediários para preparo da curva de calibração:			
	PE3 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$		PE3 100 $\mu\text{g L}^{-1}$
PE3 10 mg L^{-1}	1,00 mL	PE3 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,00 mL
HNO₃	0,10 mL	HNO₃	0,10 mL
H₂O	(4,44 + 4,46) mL	H₂O	(4,44 + 4,46) mL
	PE5 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$		PE5 100 $\mu\text{g L}^{-1}$
PE5 10 mg L^{-1}	1,00 mL	PE5 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,00 mL
HNO₃	0,10 mL	HNO₃	0,10 mL
H₂O	(4,44 + 4,46) mL	H₂O	(4,44 + 4,46) mL
	Sn 10 mg L^{-1}		
Sn 1000 mg L^{-1}	0,10 mL		
HNO₃	0,10 mL		
H₂O	2 x 4,90 mL		
	Sn 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$		Sn 100 $\mu\text{g L}^{-1}$
Sn 10 mg L^{-1}	1,00 mL	Sn 1000 mg L^{-1}	1,00 mL
HNO₃	0,10 mL	HNO₃	0,10 mL
H₂O	(4,44 + 4,46) mL	H₂O	(4,44 + 4,46) mL
Preparo do padrão interno – Rh 50 $\mu\text{g L}^{-1}$:			
	Rh 10 mg L^{-1}		Rh 50 $\mu\text{g L}^{-1}$
Rh 1000 mg L^{-1}	0,100 mL	Rh 10 mg L^{-1}	0,250 mL
HNO₃	0,100 mL	HNO₃	0,500 mL
H₂O	2 x 4,90 mL	H₂O	(10 x 4,90) + 0,25 mL

Preparo da curva de calibração:

Analitos: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Ta, W e Pb.

Concentrações: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15; 20; 30; 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Branco	0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
PE3	-	0,050 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,100 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,200 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,500 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,000 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)
PE5	-	0,050 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,100 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,200 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,500 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,000 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)
Sn	-	0,050 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,100 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,200 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,500 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,000 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)
HNO ₃	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL
H ₂ O	(4,94 + 4,96) mL	(4,86 + 4,88) mL	2 x 4,80 mL	(4,64 + 4,66) mL	2 x 4,20 mL	(3,44 + 3,46) mL

	15 $\mu\text{g L}^{-1}$	20 $\mu\text{g L}^{-1}$	30 $\mu\text{g L}^{-1}$	40 $\mu\text{g L}^{-1}$	50 $\mu\text{g L}^{-1}$
PE3	1,500 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,200 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,300 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,400 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,500 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)
PE5	1,500 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,200 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,300 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,400 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,500 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)
Sn	1,500 mL (100 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,200 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,300 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,400 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)	0,500 mL (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$)
HNO ₃	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL
H ₂ O	2 x 2,70 mL	(4,64 + 4,66) mL	2 x 4,50 mL	(4,34 + 4,36) mL	2 x 4,20 mL

Diluição das amostras:

	Amostras diluídas 10x	Amostras diluídas 100x	Amostras diluídas 50x
Amostra	1,000 mL	0,100 mL	0,050 mL
HNO ₃	0,100 mL	0,100 mL	0,100 mL
H ₂ O	(4,44 + 4,46) mL	2 x 4,90 mL	2 x 4,925 mL

5.4.3 Determinação das razões isotópicas

A determinação das razões isotópicas de Pb foi realizada nos mesmos extratos obtidos para a determinação dos elementos-traço, entretanto, segundo Godoy et al. (2007) é necessário diluir as amostras de modo que a concentração de Pb final fique em torno de 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As condições do equipamento encontram-se no Quadro 1.

Foram utilizados dois padrões contendo razões de chumbo certificadas (SRM 981 e SRM 982) produzidos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA).

Os cálculos para determinação e correção das razões isotópicas são feitos considerando-se os seguintes dados: massa do Pb 204: 203,973044; massa do Pb 206: 205,974468; massa do Pb 207: 206,975903 e; massa do Pb 208: 207,97665;

O equipamento é calibrado com medições do padrão NIST 982 e obtenção de erros entre o medido e o esperado.

Primeiramente é lido o padrão SRM 981 e, em seguida, o SRM 982. A partir do cálculo do valor de β (Eq. 4, exemplificada para a razão 207/206), obtido com os dados do SRM 981, calculam-se os valores das razões isotópicas de Pb do SRM 982 e os erros entre os

valores esperados e os valores obtidos. Segundo Godoy et al. (2007), este erro deve estar em torno de 0,5 %.

$$\text{Equação: } \beta_{207/206} = \ln(207/206_p/207/206_m)/\ln(207/206_M) \quad (4)$$

onde, 207/206_p é a razão padrão do NIST 981; 207/206_m é a razão medida no ICP-MS do chumbo 206 e 207; 207/206_M é a razão das massas reais.

A partir de β é feita a correção das razões obtidas (Eq.5):

$$\text{Equação: Razão corrigida } {}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = 207/206_m \times (207/206_M)^\beta \quad (5)$$

Os erros obtidos para cada grupos de amostras analisadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Erros em análise para amostras de sedimento

Amostras	Erros (%)		
	Pb204/Pb206	Pb207/Pb206	Pb208/Pb206
SJU-01 a SJU-10	-0,26	0,58	0,40
SJU-11 a SJU-28	0,62	0,55	0,67
SJU-29 a SJU-40	0,53	0,38	0,32
Pb03 a Pb26	0,40	0,10	0,50

Amostra Pb-x

NIST 981_15 ppb	Medido	Padrão	β
Pb204/Pb206	0,05972	0,059042	1,169344859
Pb207/Pb206	0,92343	0,91464	-1,97198852
Pb208/Pb206	2,19758	2,1681	-1,396124993
NIST 982_15 ppb	Medido		Corrigido
Pb204/Pb206	0,02763		0,0273
Pb207/Pb206	0,47222		0,4677
Pb208/Pb206	1,01923		1,0056

Amostras SJU-01 a SJU-10

NIST 981_15 ppb	Medido	Padrão	β
Pb204/Pb206	0,05763	0,059042	-2,478991055
Pb207/Pb206	0,88867	0,91464	5,938897483
Pb208/Pb206	2,04301	2,1681	6,143217793
NIST 982_15 ppb	Medido		Corrigido
Pb204/Pb206	0,02650		0,0271
Pb207/Pb206	0,45647		0,4698
Pb208/Pb206	0,94708		1,0050

6 ROCHAS

6.1 Preparação da Amostra

No Laboratório Geológico de Preparação de Amostra (LGPA) as amostras de rocha foram preparadas para lâmina delgada a fim de fazer descrição petrográfica. Também foram separados fragmentos para serem moídos e encaminhados para análise química.

A preparação das amostras para a análise química consistia em britar em pilão de aço inox, lavado após cada amostra. Sendo este um material inerte acredita-se ter sido evitado uma possível contaminação causada pelo contato do martelo e da bigorna – equipamento mais utilizado na fragmentação da rocha. O material resultante foi quarteadado e moído em moinho de bola em cadinho de tungstênio – também inerte – para serem então encaminhadas para análises químicas e obtenção de suas razões isotópicas (Pb/Pb).

As amostras já moídas foram encaminhadas para análise de razão isotópica no laboratório *Activition Laboratory* no Canadá, em um total de 15 amostras conforme tabela abaixo (Tabela 4):

Tabela 4 - Amostras de rocha

Amostra	Rocha	Protólito	Domínio
SJU-R01	Biotita Gnaise	Ortoderivado	Juíz de Fora
SJU-R02	Ortogramulito	Ortoderivado	Juíz de Fora
SJU-R03	Charnoenderbito	Ortoderivado	Juíz de Fora
SJU-R04	Mármore	Paraderivado	Cambuci
SJU-R05	Biotita Gnaise	Ortoderivado	Cambuci
SJU-R06 a	Anatexia - Charnokito	Ortoderivado	Juíz de Fora
SJU-R06 b	Charnokito	Ortoderivado	Juíz de Fora
SJU-R07	Leucognaise	Paraderivado	Juíz de Fora
SJU-R08	Granada Gnaise	Paraderivado	Juíz de Fora
SJU-R09	Leucognaise	Paraderivado	Cambuci
SJU-R10	Granulito	Paraderivado	Juíz de Fora
SJU-R11	Biotita Gnaise	Paraderivado	Juíz de Fora
SJU-R12	Biotita Gnaise	Paraderivado	Cambuci
SJU-R13	Leucognaise	Paraderivado	Juíz de Fora
SJU-R14	Ortogramulito	Ortoderivado	Juíz de Fora

6.2 Análise isotópica

A análise realizada pela *Activation Laboratory* segue os seguintes passos, segundo informações do próprio laboratório, sendo o erro calculado por análise de duplicata, cujos valores são em porcentagem: $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - 0,41$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - 0,44$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - 0,34$.

1. Digestão total da amostra usando ácido nítrico, ácido hidrocloreto, ácido hidrófluorido e ácido peroclorico.
2. Análise da concentração de Pb usando ICP-MS ou HR ICP-MS
3. Análise dos isótopos de Pb usando HR ICP-MS, para amostras com concentração maior ou igual a 15ppm.
4. Uso do NIST981 para calibração ou ajuste das razões

* Nota: Se as concentrações de Pb forem menor que 15ppm, o ^{204}Pb será menor na solução e a razão dos isótopos pode não ser precisa.

6.3 Análise petrográfica

As lâminas petrográficas foram confeccionadas para se obter a caracterização mineralógica das rochas a serem analisadas, além de permitir definir nomenclatura das rochas e os respectivos protólito.

Essas lâminas foram descritas utilizando-se critérios clássicos, nos quais foram quantificados os minerais através de visada em microscópio de luz polarizada e onde foram descritas as relações de contato, suas principais paragêneses e alterações. O que também permitiu a correlação com as unidades mapeadas (Figura 14).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Sei que o meu trabalho é uma gota no oceano, mas sem ele, o oceano seria menor
Madre Teresa de Calcutá

7 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A caracterização geológica e geomorfológica da área de estudo permite compreender o comportamento de dispersão dos elementos de interesse e identificar as fontes naturais, bem como sua contribuição geoquímica.

7.1 Análise Geomorfológica da Bacia

As folhas Miracema e São João do Paraíso (IBGE), que representam uma porção ao NW do Estado do Rio de Janeiro, estão contidas na Faixa Ribeira - Terreno Ocidental e Oriental. São as folhas na qual está localizada a bacia hidrográfica do rio São Domingos (BHRSD), sendo que majoritariamente esta se encontra na folha São João do Paraíso.

As áreas representadas nestas folhas têm geomorfologia diversa (Figura 5) com predomínio de regiões montanhosas e marcante variação de cotas, ladeadas por vastas áreas de várzeas e charcos. Está em franco processo de aplainamento e apresenta porções que se caracterizam como “mar de morros” (Figura 16).



Figura 16 - Feição morfológica predominante na área da bacia (2009)

O relevo está sendo esculpido pela grande ocorrência de drenagem meandrante a retilíneas, que favorece a exposição de corpos geológicos sãos. A geometria das redes de

drenagem é, predominantemente, treliça a sub-treliça com ocorrência de cotovelos em ângulos de até 90°.

As feições geomorfológicas, embora dêem indícios significativos de mudanças de unidades litológicas, não são determinantes nem favorecem a inferência de contatos ou estilos estruturais, porém a determinação das rochas da região contribui, acentuadamente, para o entendimento da evolução da paisagem.

Ambas as folhas apresentam três zoneamentos morfológicos bem delimitados por dois rios principais, sendo na folha São João do Paraíso, um deles o Rio São Domingo, orientados segundo o *trend* NE-SW apresentando predomínio da geometria em treliça. A orientação de “cotovelos” no sistema de drenagem desloca os principais rios de orientação NE-SW.

As drenagens principais também estão orientadas em NE-SW segundo o *trend* regional concordante com a orientação dos corpos geológicos da Faixa Ribeira. Seus afluentes estão orientados NW-SE, concordante com o sistema de falhas e fraturas – ora seladas, ora preenchidas por óxido de manganês, o fato de estarem seladas contribuíram para sua fraca observação.

Nos rios de primeira ordem, comumente, a drenagem é pouco evidente, “escondida” sob uma vegetação rasteira e por vezes assoreada, com pequena quantidade água e muita matéria orgânica, até mesmo em área onde há confluência de dois canais (rios de segunda ordem) o fluxo de água é muito pequeno, sendo assim a contribuição de material biogênico e geogênico é significativo.

Na geologia da região predomina os litotipos graníticos, granulíticos e gnaisses diversos (Figura 10), sendo assim não ocorrem grandes variações na resposta aos processos intempéricos, de forma que as zonas de contato entre esses litotipos não são as responsáveis pelas descontinuidades muito acentuadas no relevo, estando essas associadas a controles estruturais.

Na bacia hidrográfica do rio São Domingos os divisores de drenagem se destacam e são bem marcados nos mapas de drenagem. As variações topográficas mais consideráveis estão em seus limites SW e NW, enquanto dentro de seus limites predomina os depósitos quaternários e se configura como uma região de baixada, fortemente erodido pela dinâmica fluvial (Figura 13).

Diversas e grandes áreas possuem espessos depósitos de alúvio e elúvio, podendo atingir 5m de espessura. Esta feição é mais observada nas áreas que dominam as litologias: granulito, charnokito, enderbito do domínio Juiz de Fora, sendo os afloramentos dessas rochas

mais observados em lajedos em pequenas áreas, comumente associados às áreas de depósito quaternário.

Não é incomum observar elúvio no núcleo de dobras dentro do domínio Juiz de Fora, sendo estas dobras mais observadas pela mudança de foliação e que apresentam grande incidência de dobras intrafoliais subordinadas. Isto sugere que há uma inversão de relevo, onde a charneira da dobra antiformal foi erodida expondo rochas menos resistentes ao intemperismo.

7.1.1 Folha Miracema

As regiões de serras escarpadas são mais observadas na porção sudeste da folha, com orientação segundo o *trend* geral das rochas e da drenagem da região (NE-SW), onde predominam o domínio Juiz de Fora.

Outra feição importante é a caracterização de manto de intemperismo, sobretudo no que concerne a mudança de cor. Esta mudança ocorre de forma gradual, em que são observadas zonas de solo avermelhado mais argiloso e, zonas de solo esbranquiçado e mais friável que está contido no *trend* das rochas granada biotita gnaiss, porém boa parte do solo está coberta por vegetação rasteira (pasto).

7.1.2 Folha São João do Paraíso

A forte estruturação do embasamento condiciona recorrentes capturas de drenagem e formação de “cotovelos” em uma geometria paralela a treliça bem definida.

A topografia desta folha é mais fortemente estruturada e com maior variação de cota do que a folha Miracema, o que pode estar relacionado a presença de dois terrenos distintos, cuja relação mais marcante deste tipo se observa no rio São Domingos (Figura 14), onde este marca o limite entre o Terreno Oriental (Domínio Cambuci) e o Terreno Oriental (Domínio Juiz de Fora).

Na porção sul da folha se observa uma cadeia montanhosa escarpada associada ao Terreno Oriental, na qual também acompanha o *trend* regional que limita a BHRSD a SW.

Os depósitos quaternários estão mais associados aos rios e sistema fluvial, e menos aos litotipos, e são comuns ao longo de todos os canais, mesmo naqueles estruturalmente controlados.

7.2 Descrição das unidades

No que se refere a geologia, os municípios de São José de Ubá e Itaperuna, onde se localiza a BHRSD, se encontram no Domínio Juiz de Fora (Terreno Ocidental) e Domínio Cambuci (Terreno Oriental), compostos por rochas metamorfisadas em alto grau, predominando a fácies granulito e intensa deformação típica de evento de colisão.

Os domínios podem ser descritos como:

7.2.1 Domínio Juiz de Fora

Este domínio está altamente deformado, havendo transposição por milonitização das dobras e foliações. Predomina o bandamento gnáissico e por vezes milonítico com mergulho $120/66^\circ$ e $120/72^\circ$, no Complexo Juiz de Fora e Megassequência Andrelândia, respectivamente.

As foliações têm espessura centimétrica com a divisão composicional félsico/máfico, onde as bandas máficas são, geralmente, compostas por biotita e ortopiroxênio e as félsicas por quartzo, feldspato e, por vezes, granada (Tabela 5). Em lâmina apresentam textura granoblástica e granulometria ineqüigranular, média a grossa (Tabela 6).

Contem enclaves que acompanham planos específicos, assim como a maioria dos veios leucossomáticos quando encontrado nos ortogranulitos (Figura 17).



Figura 17 - Afloramento de charnokito milonítico com enclave do complexo Juiz de Fora (2009)

Os enclaves do granada-biotita gnaiss, assim como os leucossomas, por vezes acompanham a orientação das dobras, geralmente, dobra fechadas sem raiz com caimento de eixo para 209/26°.

As lineações mais encontradas são de estiramento, marcada pelo quartzo com caimento para 188/19°. Enquanto as fraturas encontradas são tectônicas, com aberturas centimétricas e mergulho para 192/76°.

- *Complexo Juiz de Fora*

Rocha de composição gabro, diorito, tonalito e granodiorito, resultante de metamorfismo de alta temperatura (granulito), cujo protólito é ortoderivado (granodiorito). É inequigranular com textura granoblástica e granulometria média.

A mineralogia principal compreende quartzo, plagioclásio, k-feldspato, ortopiroxênio, clinopiroxênio, hornblenda e biotita em proporções variadas, além de zircão, e minerais opacos, incluindo sulfetos.

Em campo os afloramentos têm aspecto heterogêneo cujos cristais de ortopiroxênio se encontram em bolsões leucossomáticos como resultados de milonitização. As poucas ocorrências de granada em geral se encontram nos níveis máficos, juntos ao ortopiroxênio.

Apresentam foliação milonítica e coloração cinza, faixas leucocráticas paralelas à foliação, com intrusões graníticas concordantes pouco foliadas e, enclaves máficos que estão disseminados nos afloramentos, além de pequenas porções de rocha quartzo-feldspáticas, leucocráticas a mesocráticas, indicativos de fusão parcial. Dobras intrafoliais estão presentes em alguns afloramentos, e as foliações apresentam atitude média de 120/60°.

- *Grupo Andrelândia*

Rochas paraderivados e composição mineralógica: Granada, biotita, quartzo, plagioclásio, K-feldspato, zircão, turmalina, rutilo e apatita, ortopiroxênio.

Em campo foi se observa rocha cinza clara, inequigranular, com granada, biotita, feldspato, ortopiroxênio e quartzo. O bandamento é composicional e tem espessura milimétrica a centimétrica, com micropórfiros de ortopiroxênio e cristais centimétricos de feldspato gerado por fusão e deformação, níveis leucossomáticos descontínuos, com hornblenda e granada. Apresenta foliação com atitude média de 120/40°. A rocha predominante é granada biotita gnaiss/charnokito sendo as porções fundidas das rochas do Grupo Andrelândia correspondentes a leucogranitos e leucocharnokitos.

Tabela 5 - Descrição de lâmina de rochas do domínio Juiz de Fora

Amostra	Rocha	Unidade	Descrição
SJU-R01	Biotita Gnaiss	Juiz de Fora	A rocha apresenta granulometria média, com grãos em torno de 1 mm e tem composição – por ordem de abundância – ortoclásio (alguns grãos apresentam peritita); quartzo; biotita; plagioclásio (que são menos frequentes e ocorrem em intercrescimento com ortoclásio). Zircão e minerais opacos são os acessórios mais frequentes, mas também ocorre apatita, geralmente, associado a minerais opacos. As fitas de quartzo apresentam microfraturas preenchidas por carbonato.
SJU-R02	Ortogramulito	Juiz de Fora	A rocha tem composição: plagioclásio, quartzo e em menor quantidade, ortoclásio; biotita (sem orientação preferencial); Contém hiperistênio e clinopixorênio em, 10 a 15% da lâmina. Tem granulometria grossa com tamanho variando de 0,5 a 10 mm. O ortoclásio, geralmente, ocorre como pórfiros com microfraturas preenchidas por serpentina, também ocorre em intercrescimento com microclina. O zircão e minerais opacos ocorrem em até 5% da lâmina.
SJU-R03	Charnokito	Juiz de Fora	A rocha tem composição: piroxênio (hiperistênio e clinopiroxênio) que perfazem 50% da lâmina; ortoclásio; quartzo e plagioclásio. Também ocorrem minerais opacos como acessórios em 1 a 2%. Ocorre epidoto, hornblenda e raramente biotita
SJU-R06a	Anatexia Charnokito	Juiz de Fora	Não foi possível fazer descrição de lâmina
SJU-R06b	Charnokito	Juiz de Fora	Zonas bem definidas com minerais máficos e félsicos, inclusive com orientação de minerais opacos, além de zonas muito alteradas. Composição: quartzo, ortoclásio, piroxênio e plagioclásio. Ocorre piroxênio, e hornblenda em menor quantidade, em até 20% da lâmina. Também são visíveis fitas de quartzo segundo orientação geral da lâmina. A matriz tem duas granulometrias dominantes (0,5 mm e <0,1 mm). O anfibólio apresenta bordas alterando para piroxênio.
SJU-R07	Leucognaisse	Andrelandia	Rocha rica em minerais máficos em mais de 50%, apresenta textura granoblástica e inequigranular, não sendo possível definir uma moda, ainda assim, apresenta granulometria grossa. Os plagioclásios apresentam, em geral, geminação imperfeita. Contem titanita, epidoto e diopsídio, além de minerais opacos como acessórios. Quartzo aparece na mesma proporção de plagioclásios.
SJU-R08	Granada Gnaiss	Andrelandia	Rocha apresenta duas modas principais de granulometria, sendo uma das modas associadas, principalmente, a fitas de quartzo e opacos com tamanho maiores que 5 mm. Tamanho médio de grãos da matriz é de 0,5 mm. Quartzo e ortoclásio com extinção ondulante. Apresenta composição por ordem de abundância: quartzo, ortoclásio, plagioclásio, opacos e biotita. Zircão atinge até 1 mm e granada apresenta tamanho de 5 mm, estando alterada nas bordas e deformada. Demais minerais alterados nas bordas são comuns e fraturas preenchidas por óxidos também. Os plagioclásios têm geminação irregular.
SJU-R10	Granulito	Andrelandia	Amostra com duas zonas distintas, sendo que uma se apresenta muito alterada, delimitadas por fitas de quartzo com orientação preferencial. Rocha com textura granoblástica e, matriz de granulometria bimodal (0,1 e 0,05 mm), também apresenta fenocristais de quartzo e ortoclásio. Composição por ordem de abundância: quartzo, ortoclásio, opacos e, ocasionalmente, plagioclásio. Titanita e zircão ocorrem como acessórios, assim como rutilo e biotita.
SJU-R11	Biotita Gnaiss	Andrelandia	Rochas com zoneamento de fitas de quartzo e ortoclásio orientados segundo orientação preferencial. Ocorre plagioclásio e microclina na matriz, e fenocristais de ortoclásio que atingem até 10 mm com

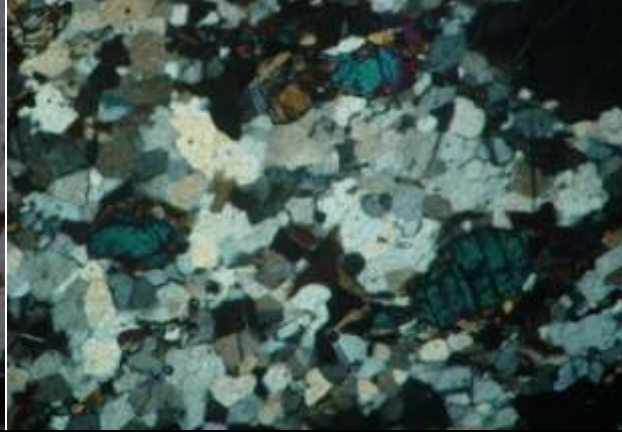


			recorrente alteração. Contem hornblenda em associação a opacos e biotita, também é possível observar piedmontita (epidoto magnésiano). Zircão e rutilo como acessórios. Plagioclásios têm geminação, por vezes, incompleta.
SJU-R13	Leucognaisse	Andrelandia	Contem quartzo que apresenta extinção ondulante e plagioclásio com geminação imperfeita. Ortoclásio, biotita e minerais opacos fortemente alterados também compõem a lâmina. O zircão ocorre como acessório.
SJU-R14	Ortogramulito	Juiz de Fora	Rocha com presença de fenocristais de quartzo e ortoclásio com, aproximadamente 13mm, em uma matriz granoblástica fina composta por quartzo, feldspato e biotita orientada. Contem ainda hiperistênio e hornblenda em menor proporção e se apresenta muito deformada.

Neste domínio os minerais abaixo podem contribuir com as concentrações naturais de metais na área da bacia: apatita (Pb e Sr); biotita (Co, Cu, Cd, Ni, Sr, V e Zn); granada (Cu e Sr); hornblenda (Pb, Cr, Co, Cu, Ni, Sr, V e Zn); ortoclásio (Pb e Sr); piroxênio (Pb, Cr, Co, Sr e V); plagioclásio (Cu e Sr); rutilo (Cr e V); titanita (Co, Ni, Sr, V e Zn) e; zircão (Pb).

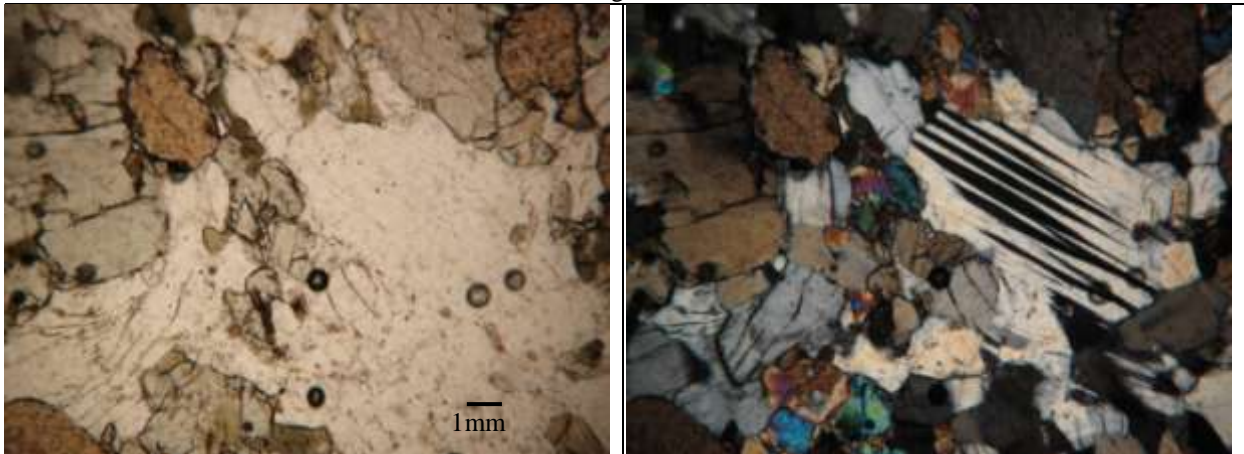
A maior susceptibilidade à alteração e abundância de cada um destes minerais determinará sua contribuição. O zircão, por ser um resistato, não irá perder elementos durante o intemperismo, ao contrário do piroxênio se altera muito facilmente e diferem conforme mineralogia, onde o epidoto contribuirá mais com Cr, Pb e Sr; diopsídio com Cr e; hiperistênio com Pb, Co, Sr e V.

Alguns minerais sulfetados, principalmente aqueles resultantes de hidrotermalismo, contribuirão com as concentrações de Pb, Cu, Co, Cd, Ni, V e Zn.

Tabela 6 - Fotos de lâminas delgadas do Domínio Juiz de Fora (2010)

Luz polarizada	Nicolis cruzados
Complexo Juiz de Fora	
Ortogranulito	
	
Charnokito	
	
Megassequência Andrelândia	
Granada Gnaiss	
	

Leucognaisse



7.2.2 Domínio Cambuci

Este domínio se apresenta fortemente deformado, sendo observadas dobras, falhas, fraturas e foliação (gnaíssica, composicional e por vezes milonítica).

A foliação varia de milimétrica, quando composicional à centimétrica, quando gnaíssica ou milonítica com atitudes $125/77^\circ$ (nos leucognaisse) e $115/66^\circ$ (nas sequência Paraderivada). Um segundo grupo de foliações mergulha para NW, reforçando o indicativo de dobra regional.

São observadas várias ocorrências de dobras com geometria assimétricas fechadas a apertadas em grande parte dos afloramentos, cujo eixo tende a $015/13^\circ$ e o plano axial é inclinado em médio a alto ângulo para SW, além da presença de dobras dobradas. Fitas de quartzo são observadas transpassando as dobras, sugerindo milonitização após dobramento. As fraturas medidas são, normalmente, seladas por fluido hidrotemal (Figura 18), e têm atitude média $212/67^\circ$.

Neste domínio foram encontradas falhas com deslocamento de veios graníticos, indicando movimento sinistral, rejeito centimétrico e mergulho para NE e NW. A lineação, geralmente mineral, tem caimento para $050/49^\circ$. No entanto, por vezes é possível observar a ocorrência de duas lineações com direções distintas: Estiramento – SW e mineral – NE em um mesmo afloramento.



Figura 18 - Falha selada por fluído hidrotermal em rocha da sequência metassedimentar (2007)

– *Leucognaisse e leucocharnoquito*

Através do levantamento de campo as rochas desta unidade podem ser descritas como bem preservadas, além de serem de fácil reconhecimento, pois tendem a ter um aspecto homogêneo e granulometria grossa (Tabela 7). São geralmente encontradas em encostas e altos topográficos.

As rochas desta unidade apresentam foliação de espessura milimétrica marcada por diferença de composição. Tem composição mineralógica: quartzo, feldspato, biotita e, quando há ocorrência de granada, esta geralmente destaca-se em porfiroblastos centimétricos. Têm textura granoblástica e podem ser equigranulares ou inequigranulares.

Quando heterogêneos os afloramentos apresentam *boudins* de rocha máfica. No entanto, geralmente é observado o molde dos *boudins*, tendo sido estes já exumados. Também é possível ver dobras fechadas em conjunto com pequenas bandas de granada-biotita gnaisse, rocha da qual se origina.

O elúvio decorrente da alteração desta rocha é róseo, silte-arenoso, com grande ocorrência de caulim, mas devida à intensa intercalação com o granada-biotita gnaisse, se observa um elúvio ocre silte-arenoso, também por esse motivo o relevo correspondente pode ser, tanto rebaixado quanto em serra, mas de maneira geral apresenta-se preservado em morros.

– *Conjunto metassedimentar*

Esta unidade apresenta rochas bastante alteradas, pois foi mais observada em blocos, *in situ* ou rolados e em encostas junto a estradas e drenagens. Possui um manto de intemperismo espesso de material silte arenoso de coloração ocre.

As rochas desta unidade são leucocráticas, de granulometria fina a média (Tabela 7), com bandamento gnáissico centimétrico e, ocasionalmente, milimétrico. Tem textura granoblástica e é inequigranular (Tabela 8). Todas as rochas desta unidade têm como mineralogia básica: feldspato, quartzo e biotita e podem ocorrer granada e anfibólio. A granada, geralmente, ocorre como agregados pontuais de porfiroblastos com tamanho centimétrico a milimétrico.

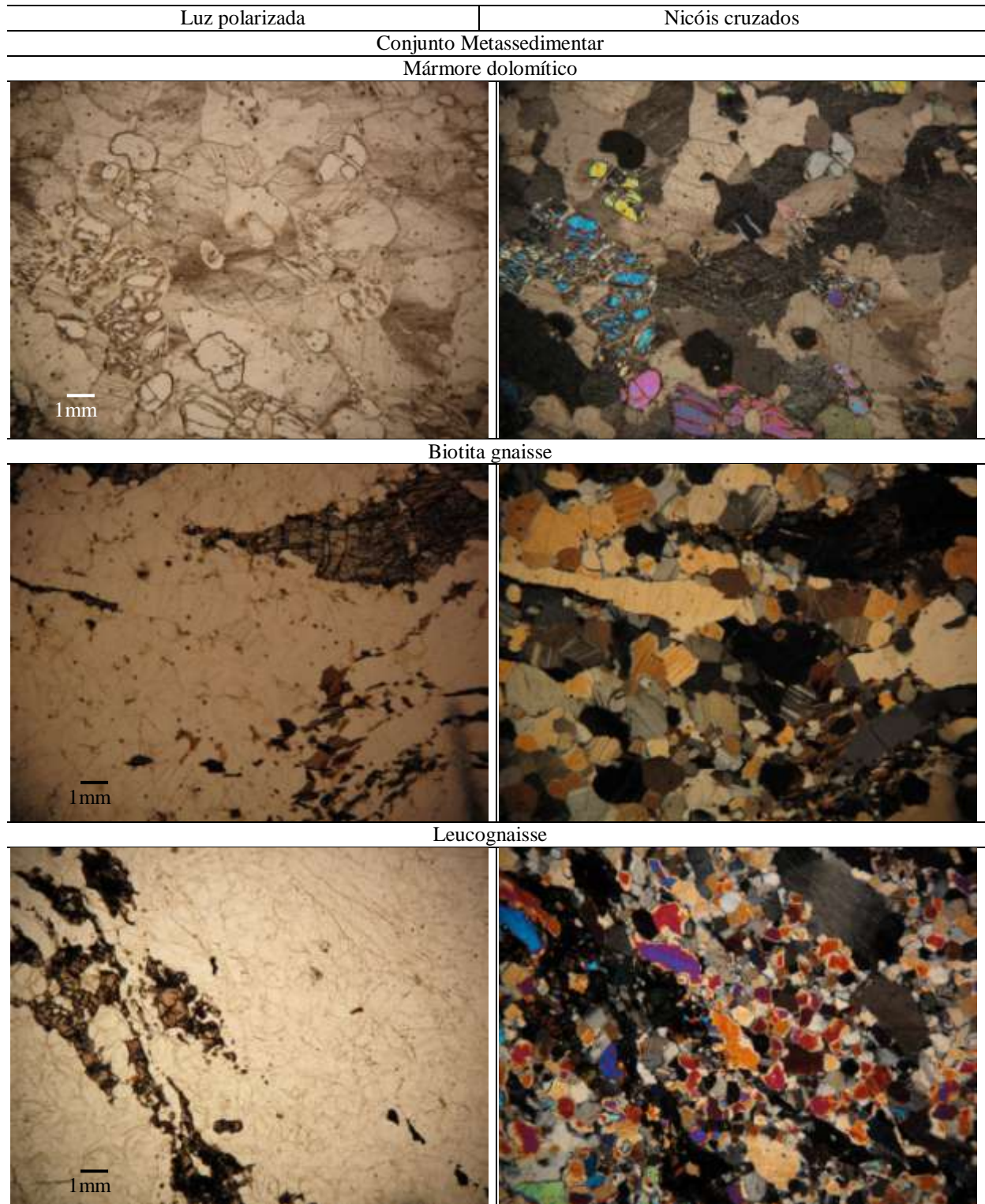
Enclaves são comumente encontrados em todos os afloramentos, o que confere aos afloramentos um aspecto bem heterogêneo, juntamente com a intensa ocorrência de leucossomas, que têm composição similar àquela da rocha predominante, mas com um bandamento menos ritmado e maior granulometria.

Estes enclaves são arredondados, de tamanho centimétrico a métrico, com bandas milimétricas, ricamente compostas por biotita e, ocasionalmente, anfibólio, podendo ocorrer feldspato e quartzo.

Tabela 7 - Descrição de lâmina das rochas do domínio Cambuci

Amostra	Litotipo	Unidade	Descrição
SJU-R04	Mármore	Cj Metassedimentar	Textura granoblástica, inequigranular com predomínio de grãos maiores que 3 mm de dolomita, compondo mais de 80% da lâmina. Presença de apatita e muscovita, além de olivina magnésiana (forsterita) sendo que grande parte se encontra alterada para serpentina em, aproximadamente, 5% da lâmina.
SJU-R05	Biotita Gnaiss	Cj Metassedimentar	Textura grano-lepidoblástica, com pórfiros e fitas de quartzo com, aproximadamente, 6 mm. Composição: quartzo, plagioclásio, ortoclásio, hiperistênio e biotita. As fitas de quartzo e biotita obedecem a uma orientação preferencial, assim como alguns pórfiros em uma matriz sem orientação. A matriz apresenta duas granulometrias principais (1 mm e 0,1 mm). Apresenta zona com agregados de biotita, além de fragmentos de anfibólios. Zircão ocorre como mineral acessório, além de minerais opacos (<1%).
SJU-R09	Leucognaiss	Leucognaiss	Textura granoblástica, sendo a matriz equigranular com tamanho médio 0,5 mm e de composição predominante: quartzo; plagioclásio e ortoclásio; piroxênio (hiperistênio e diopsídio, que ocorrem em paragênese), além de minerais opacos.
SJU-R12	Biotita Gnaiss	Cj Metassedimentar	Rocha composta por quartzo (ocorrem em fitas), microclina, ortoclásio, minerais opacos com biotita e granada muito alterada. Contem zircão e plagioclásio em menos de 5%. Orientação dada pelo quartzo.

Tabela 8 - Foto de lâmina delgada do Domínio Cambuci (2010)



Neste domínio os seguintes minerais contribuem com as concentrações naturais de metais na bacia: biotita (Co, Cu, Cd, Ni, Sr, V e Zn); granada (Cu e Sr); hornblenda (Pb, Cr, Co, Cu, Ni, Sr, V e Zn); ortoclásio e microclina (Pb e Sr); piroxênio (Pb, Cr, Co, Sr e V); plagioclásio (Cu e Sr) e; zircão (Pb). Do mármore dolomítico, especificamente, a contribuição será de forsterita – olivina magnésiana (Co, Cu, Cr e Ni) e dolomita (Co, Ni e Zn).

As contribuições dos piroxênios dependem de qual mineral específico está presente, o diopsídio contribuirá mais com cromo, enquanto o hisperistênio contribuirá mais com os demais elementos (Pb, Co, Sr e V).

8 ANÁLISE QUÍMICA

A tabela com os resultados das concentrações e assinaturas obtidas se encontra disponíveis no anexo I.

8.1 Assinaturas Isotópicas - Rocha

Pela utilização do histograma $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus amostra (Figura 19), se observa que as assinaturas isotópicas das rochas embasamento abrangem o intervalo de 1,1123 a 1,1767 e apresentam três comportamentos de curva diferentes que se subdividem nos seguintes intervalos 1,1123-1,1302; 1,1310-1.1543 e; 1,1549-1767.

A partir dessas curvas se nota que o domínio Juiz de Fora se apresenta distribuído nos três intervalos, enquanto o domínio Cambuci se distribui nos dois intervalos mais radiogênicos.

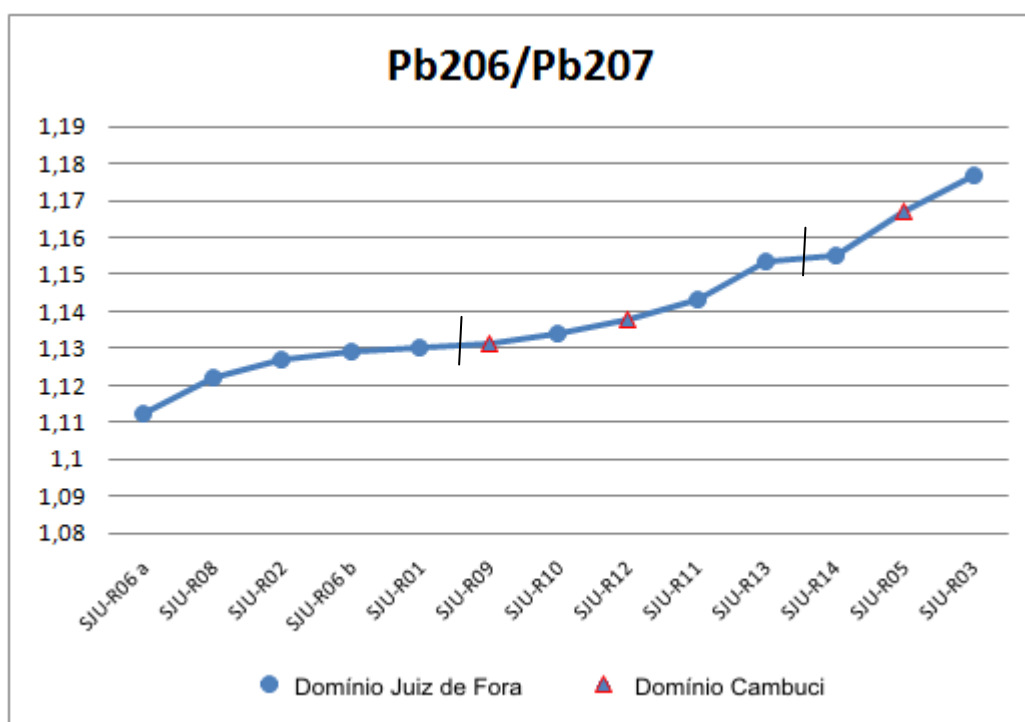


Figura 19 - Razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de rochas do embasamento

Os mesmos três grupos são observados a partir do gráfico $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e somente a amostra SJU-R06a apresenta dois comportamentos diferentes em relação aos dois gráficos.

O Domínio Juiz de Fora apresenta um intervalo exclusivo compreendido entre 15,2-15,5 e 17,1-17,4 (Figura 20), enquanto os demais intervalos (15,4-15,9 e 17,6-18,0; 15,6-15,7 e 18,3-18,4) apresentam rochas de ambos os domínios.

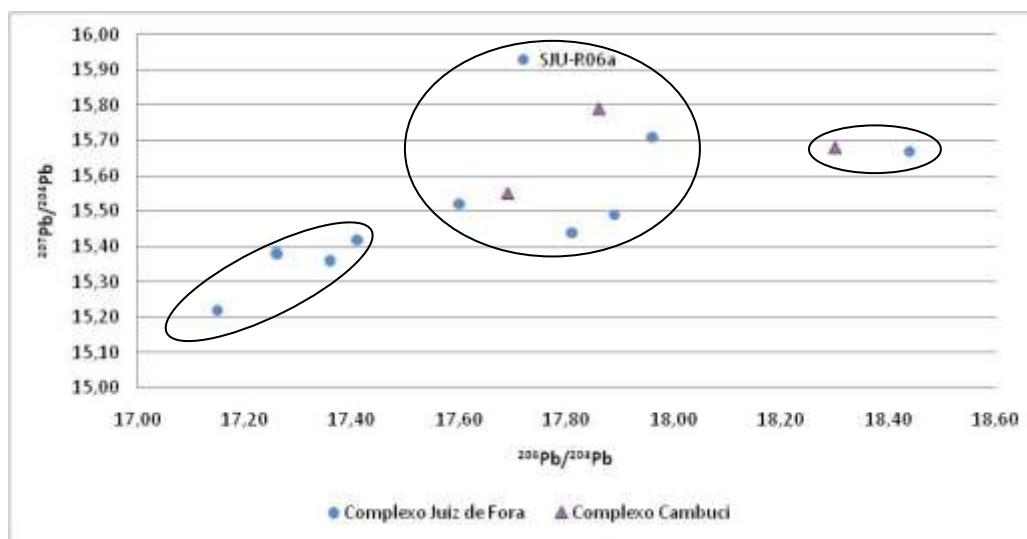


Figura 20 - Razão das amostras de rocha em relação ao ^{204}Pb .

A amostra SJU-R14 no gráfico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Figura 19) aparenta pertencer ao terceiro grupo de assinatura, no entanto quando correlacionado ao gráfico $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 20), nota-se nitidamente que pertence ao segundo grupo de assinaturas Pb-Pb.

Através do diagrama das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 21), observa-se que a amostra SJU-R07, destaca das demais amostras por sua razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ser muito alta, tem assinatura que melhor se aproxima da assinatura da amostra SJU-R06a, sendo que esta representa a anatexia do charnokito da unidade Juiz de Fora. Pode-se notar que, além de similaridades em relação a suas respectivas assinaturas, ambas estão espacialmente próximas uma a outra (Figura 13).

Observa-se que as rochas do domínio Domínio Juiz de Fora obedecem a um *trend* preferencial apesar de ser disperso (Figura 20), diferente do Domínio Cambuci.

Em todos os gráficos apresentados, as rochas do domínio Cambuci são mais radiogênicas do que as do Domínio Juiz de Fora, assim como a distribuição espacial das assinaturas mais radiogênicas se concentram na porção sul da bacia.

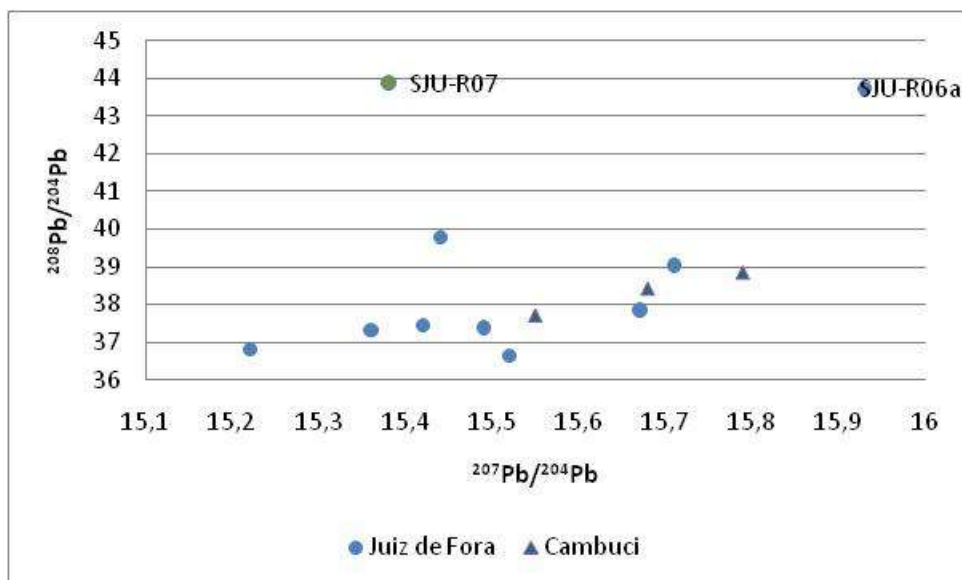


Figura 21 - Dispersão das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em rocha

A amostra de mármore dolomítico (SJU-R04) não foi incluída nos diagramas por apresentar uma diferenciação em sua assinatura muito acentuada e dessa forma mascarar as variações entre os segmentos, o mesmo ocorre com a amostra SJU-07 (Tabela 9) por apresentar uma assinatura muito anômala em relação a rochas contemporâneas e de mesma composição.

Tabela 9- Descrição das unidades presentes na BHRSD

Amostra	Long.	Lat.	Rocha	Protólito	Domínio	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
SJU-R01	196651	7635184	Biotita Gnaiss	Ortoderivado	Juíz de Fora	1,13	37,31	15,36	17,36
SJU-R02	202547	7643576	Ortgranulito	Ortoderivado	Juíz de Fora	1,13	36,82	15,22	17,15
SJU-R03	200827	7642461	Charnóderbrito	Ortoderivado	Juíz de Fora	1,18	37,86	15,67	18,44
SJU-R04	209735	7643854	Mármore	Paraderivado	Cambuci	1,26	32,91	13,71	17,30
SJU-R05	206090	7642482	Biotita Gnaiss	Ortoderivado	Cambuci	1,17	38,42	15,68	18,30
SJU-R06a	192834	7636631	Anatexia - Chamokito	Ortoderivado	Juíz de Fora	1,11	43,75	15,93	17,72
SJU-R06b	192834	7636631	Chamokito	Ortoderivado	Juíz de Fora	1,13	37,46	15,42	17,41
SJU-R07	190851	7637400	Leucognaisse	Paraderivado	Juíz de Fora	2,40	43,89	15,38	36,84
SJU-R08	192367	7638813	Granada Gnaiss	Paraderivado	Juíz de Fora	1,12	36,64	15,38	17,26
SJU-R09	197346	7632772	Leucognaisse	Paraderivado	Cambuci	1,13	38,85	15,79	17,86
SJU-R10	193521	7633141	Granulito	Paraderivado	Juíz de Fora	1,13	39,04	15,52	17,60
SJU-R11	190601	7627043	Biotita Gnaiss	Paraderivado	Juíz de Fora	1,14	39,80	15,71	17,96
SJU-R12	191000	7265500	Biotita Gnaiss	Paraderivado	Cambuci	1,14	37,70	15,55	17,69
SJU-R13	808455	7628080	Leucognaisse	Paraderivado	Juíz de Fora	1,15	37,39	15,44	17,81
SJU-R14	809963	7628621	Ortgranulito	Ortoderivado	Juíz de Fora	1,15	37,94	15,49	17,89

8.2 Assinatura Isotópica – Sedimentos

As amostras de sedimento de corrente da BHRSD contêm razões de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) que abrangem o intervalo 1,1229 a 1,195, sendo que dois intervalos se destacam pela grande distância entre eles (1,1229-1,1761 e 1,1942-1,1949) e, dentro deste espectro, com base na mudança do comportamento da curva no diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ podemos subdividir ainda os seguintes intervalos (Figura 22):

- 1° - 1,1229 a 1,1355;
- 2° - 1,1392 a 1,1418;
- 3° - 1,1459 a 1,1520;
- 4° - 1,1543 a 1,1761 e;
- 5° - 1,1942 a 1,1949.

Para corroborar a diferenciação notada através do gráfico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da Figura 22, a utilização das razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ torna-se mais eficiente na observação dos diferentes grupos. Correlacionando-se os intervalos das razões encontradas no gráfico $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao gráfico $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pode-se notar que as amostras obedecem a um *trend* preferencial (Figura 23).

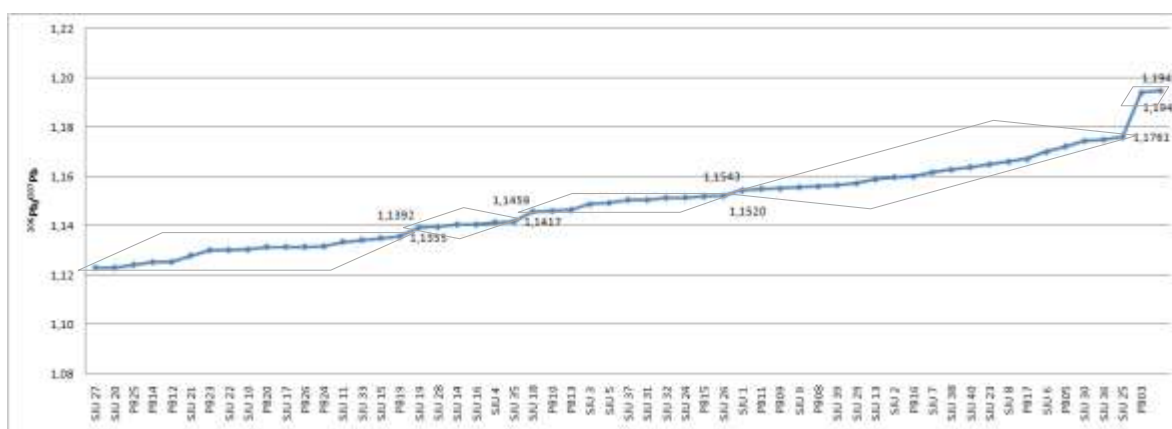


Figura 22 - Distribuição das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, organizados de modo a permitir identificação dos grupos

A subdivisão destes agrupamentos é favorecida pelo cálculo do desvio padrão, que ficam abaixo de 0,01 quando subdividas e, acima quando não (Anexo A). Os grupos de assinatura que apresentam maior desvio padrão são 3° e 4° devido a zona de interferência entre eles. A correlação destas amostras sem a devida divisão de grupo é inferior a 50%. (Figura 24).

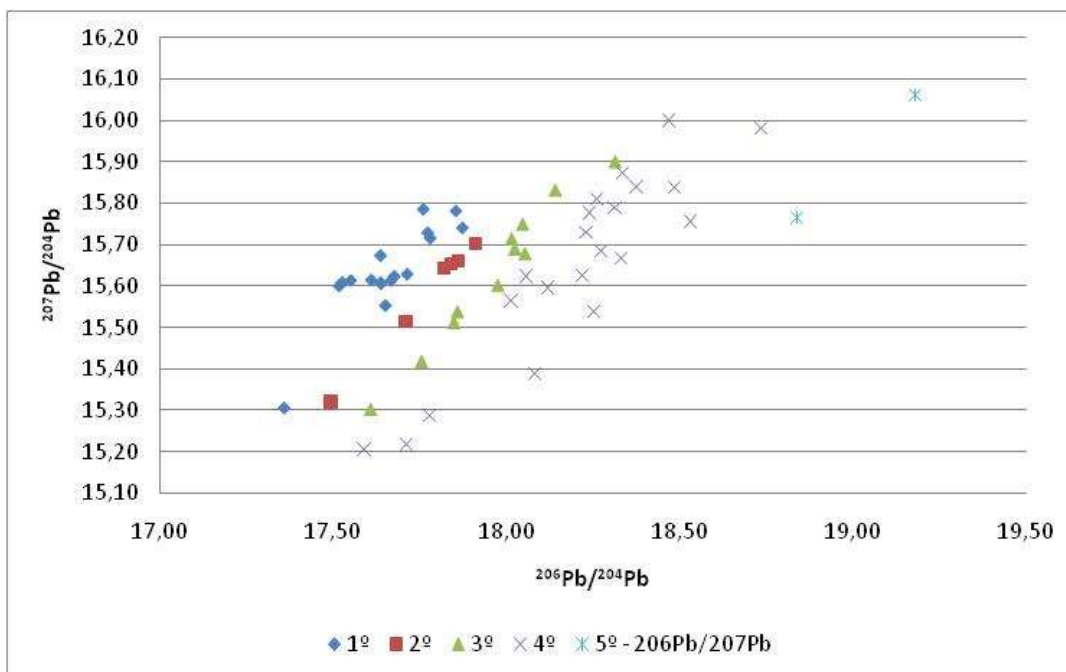


Figura 23 – Assinaturas por análise em ICP-MS em relação ao ^{204}Pb

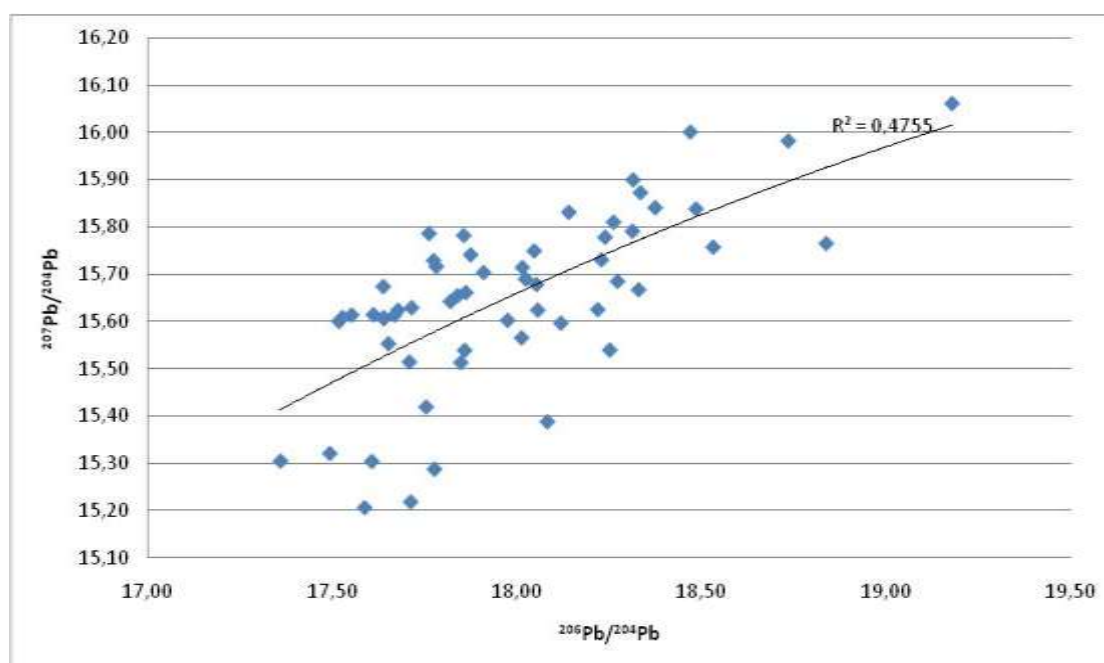


Figura 24 - Índice de correlação para as amostras de sedimento por polinomial de ordem 2

No entanto é expressiva a correlação entre as amostras quando estas são divididas segundo suas assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Conforme observado na Figura 25 as correlações entre estas amostras são superiores a 80%.

Os menores índices de correlação são observados nos grupos cuja curva tem um comportamento mais heterogêneo, sendo elas correspondentes aos 1º e 4º grupo.

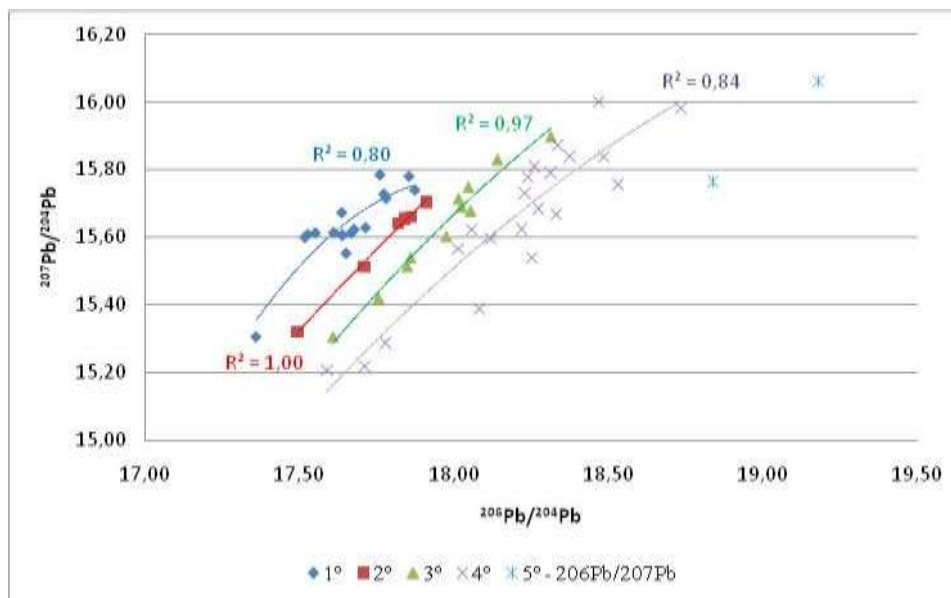


Figura 25 - Índice de correlação por polinomial de ordem 2 subdivido em 5 intervalos de assinaturas

8.3 Concentrações de metais nos sedimentos

As análises quantitativas de metais demonstraram, conforme observado na Tabela 10, que as amostras de sedimentos apresentam os seguintes intervalos de concentrações de metais, sendo que alguns metais têm altas variações, superando a variação do Pb (0,015 a 0,8580 mg/kg), que atinge mais de 500%.

Estes elementos são os mais relacionados à contaminação antrópica. Algumas amostras também apresentaram concentrações de cobalto (Co), estrôncio (Sr) e vanádio (V) que ultrapassaram a curva de calibração do ICP-MS, de maneira que seus resultados são imprecisos (Tabela 11).

Outros dados a serem considerados são as concentrações ambientes (ruídos) que foram determinadas a partir da utilização de “branco”, onde foi possível definir que as concentrações de As, Sn, Ta e W não são significativas e representam os ruídos ambientes captados pelo o aparelho, em que todos os “brancos”, apresentam concentrações inferiores a 0,001 mg/kg.

O arsênio, em sua maioria, apresenta concentrações inferiores aos “brancos” correspondentes, a exceção da amostra Pb23 com concentração de 0,289 mg/kg. Sendo assim, os elementos As, Sn, Ta e W, não serão considerados para fins de determinação de influência antrópica, salvo a amostra que apresenta alta concentração de As (Pb23).

Tabela 10 – Concentrações máximas e mínimas dos elementos de interesse

Elemento	Mínimo (mg/kg)	Máximo (mg/kg)
Arsênio (As)	0,005	0,289
Cádmio (Cd)	0,000	0,026
Cobalto (Co)	0,146	2,247
Cobre (Cu)	0,007	2,245
Cromo (Cr)	0,019	0,835
Chumbo (Pb)	0,015	0,858
Estrôncio (Sr)	0,227	3,110
Níquel (Ni)	0,039	0,721
Vanádio (V)	0,002	1,000
Zinco (Zn)	0,209	9,599
Estanho (Sn), Tântalo (Ta) e Tungstênio (W)		
Concentrações inferiores a 0,001		

Tabela 11 - Amostras que apresentaram concentrações acima da curva de calibração

Amostra	Vanádio	Cobalto	Estrôncio
Pb12		X	
Pb13	X	X	
Pb14	X		
Pb25		X	
Pb26			X

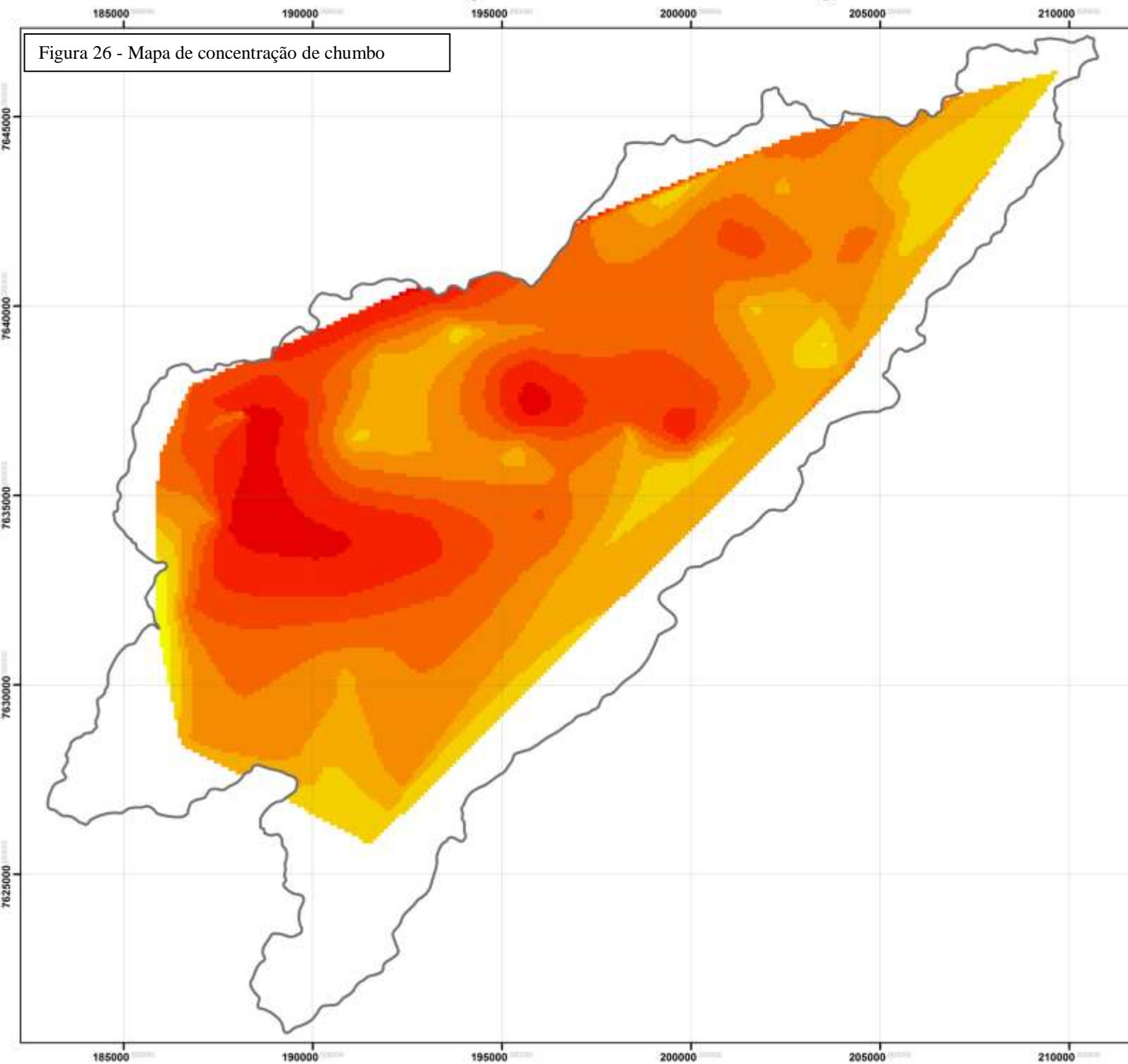
As maiores concentrações de Pb (Figura 26) estão ao norte da bacia, onde (entre as coordenadas UTM 185-195 Km) aqui denominada como zona 1 (Figura 36), local de cultivo mais intenso de tomate que também, apresenta as assinaturas menos radiogênicas (Figura 27). Nesta área, conforme mapa de distribuição de concentrações (Figura 28 a Figura 35) também se observa as maiores concentrações dos elementos Co, Cr, Cu, Ni, Sr e Zn. Com base nesta relação assinatura x concentrações, foram delimitados zoneamentos com características semelhantes, sendo que está área ao norte da bacia cujas concentrações são elevadas e se situam entre as coordenadas UTM 185-195km, foi denominada como zona 1 (Figura 36), local de cultivo mais intenso de tomate.

Uma segunda porção com alta concentração de metais se encontra no centro da bacia (entre as coordenadas UTM 195-250 km – zona 2), próximo ao centro urbano de São José de Ubá e imediações, contudo a alta concentração de metais nesta área se restringe ao Pb, e a área apresenta as menores concentrações dos demais metais em relação ao resto da bacia (Figura 36).

A região que está compreendida entre as coordenadas UTM 205-210 (zona 3), apresenta maior concentração apenas de vanádio e cobre, estando associadas às segundas assinaturas mais radiogênicas de isótopos de Pb (Figura 36).

Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 26 - Mapa de concentração de chumbo



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

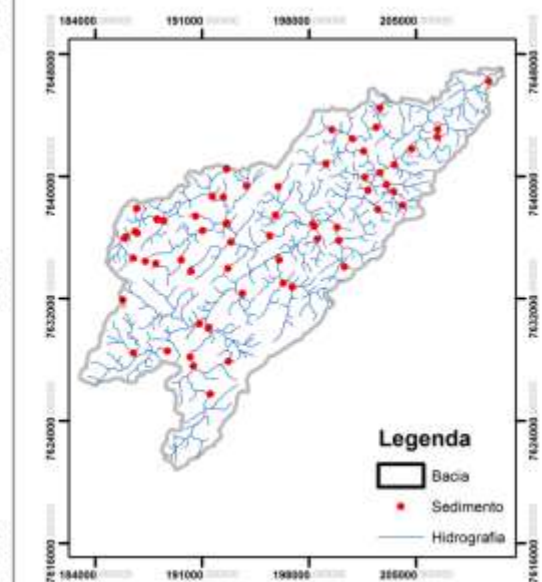
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

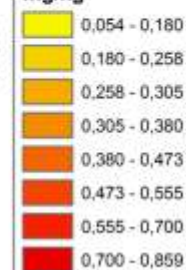
Mauro Cesar Geraldes



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS
A PARTIR DA ANÁLISE
GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Chumbo

mg/kg

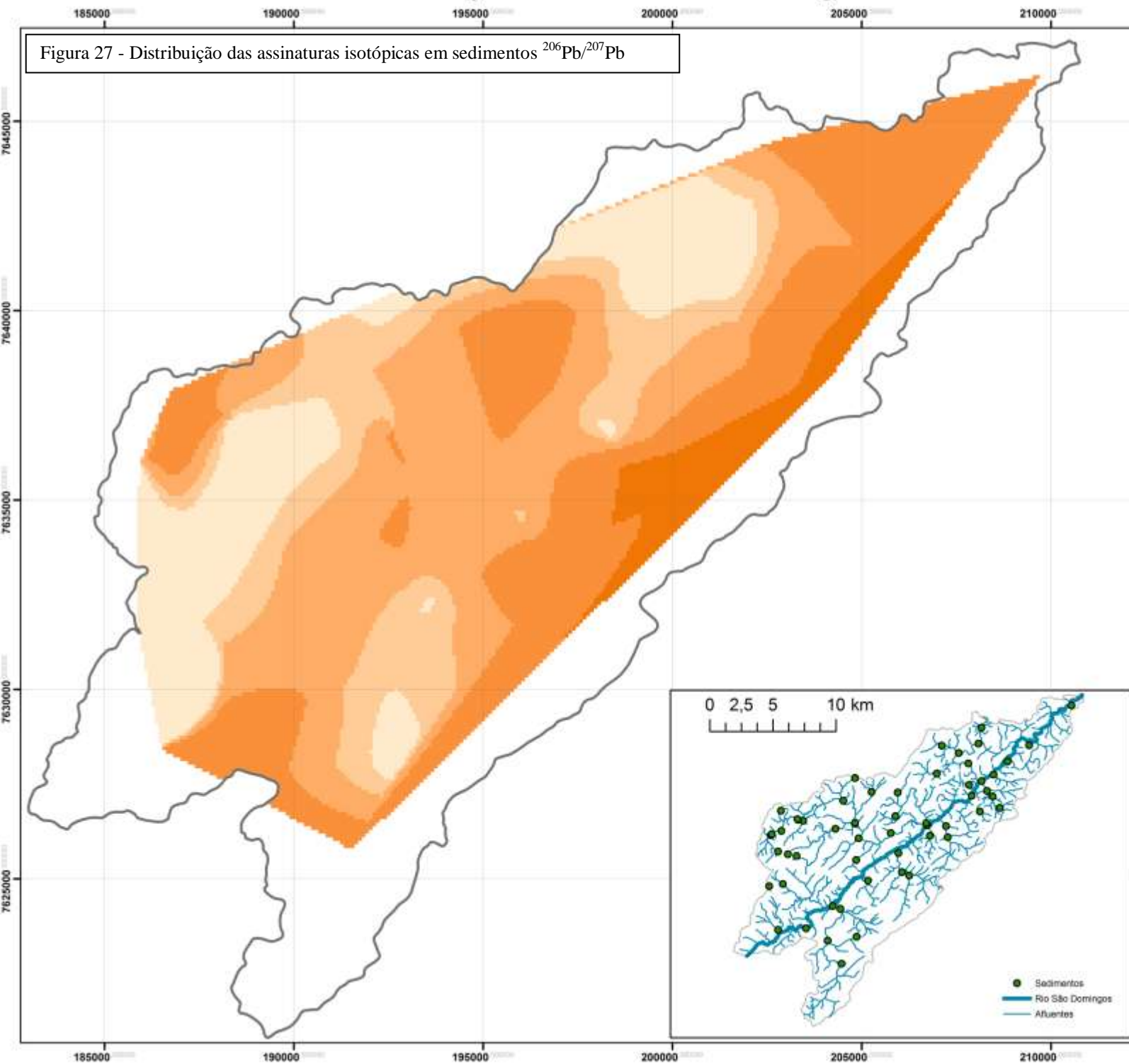


Datum
Córrego Alegre



Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 27 - Distribuição das assinaturas isotópicas em sedimentos $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

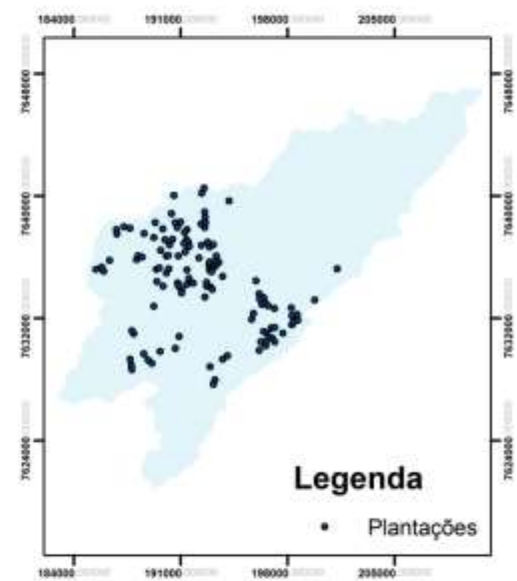
UERJ



Ariadne Marra de Souza

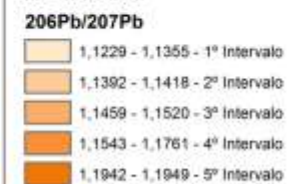
Orientador

Mauro Cesar Geraldes



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE ISOTÓPICA Pb/Pb

Assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$



Datum
Córrego Alegre



Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 28 – Mapas de concentrações de Metais - Cádmi

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

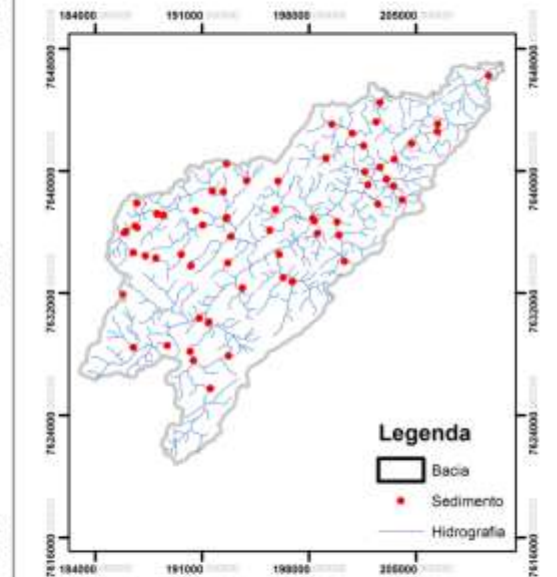
UERJ



Ariadne Marra de Souza

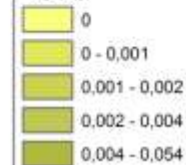
Orientador

Mauro Cesar Gerald



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS
A PARTIR DA ANÁLISE
GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Cádmi
mg/kg



Datum
Córrego Alegre



0 0,5 1 2 3 4
km

Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 29 – Mapas de concentrações de Metais - Cobalto

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

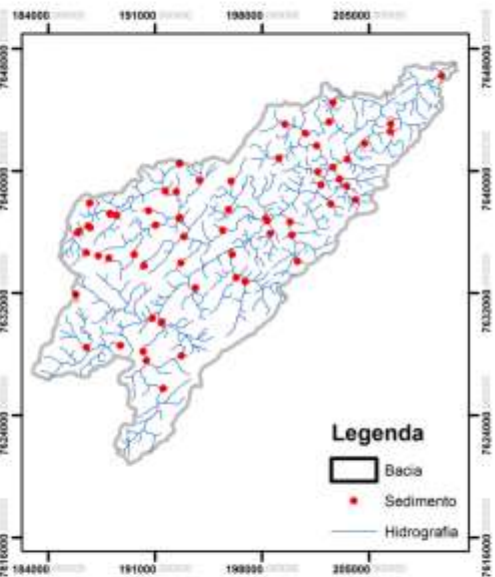
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

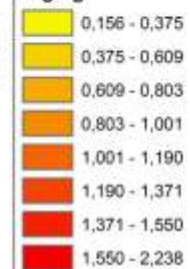
Mauro Cesar Geraldês



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Cobalto

mg/kg



Datum
Córrego Alegre



Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 30 – Mapas de concentrações de Metais - Cromo

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

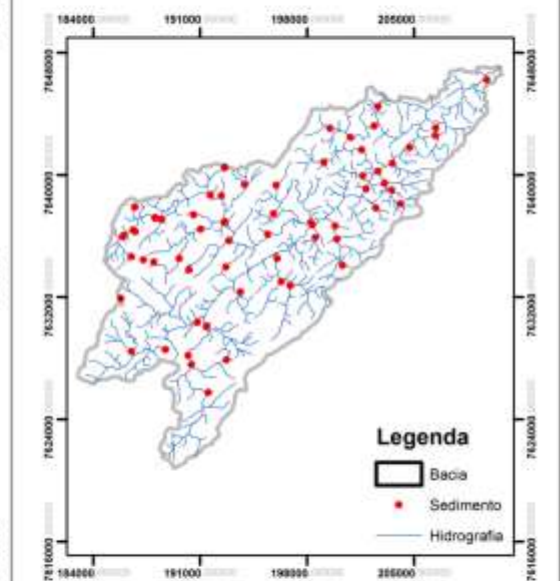
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

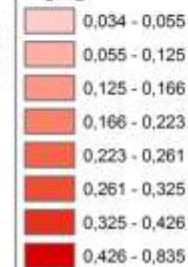
Mauro Cesar Geraldês



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Cromo

mg/kg



Datum
Córrego Alegre



Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 31 – Mapas de concentrações de Metais - Cobre

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

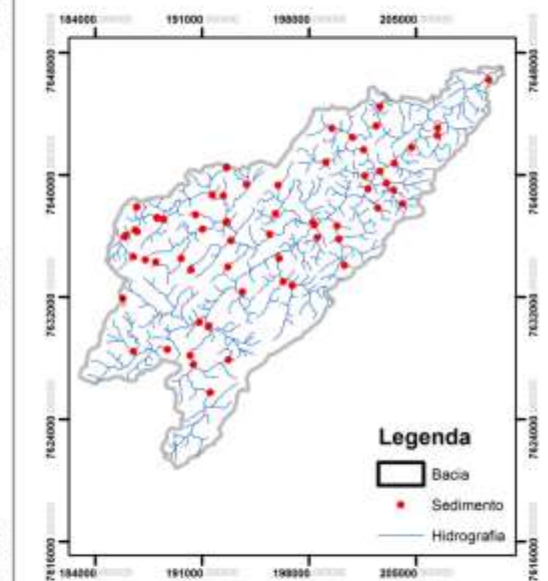
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

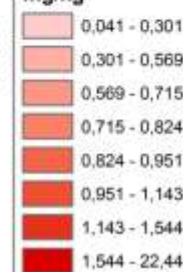
Mauro Cesar Geraldês



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Cobre

mg/kg



Datum
Córrego Alegre



185000 190000 195000 200000 205000 210000

7645000

7640000

7635000

7630000

7625000

185000 190000 195000 200000 205000 210000

7645000

7640000

7635000

7630000

7625000

Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 32 – Mapas de concentrações de Metais - Níquel

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

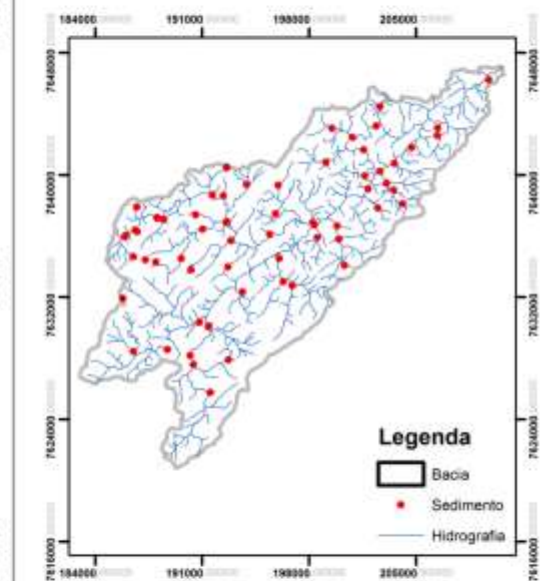
UERJ



Ariadne Marra de Souza

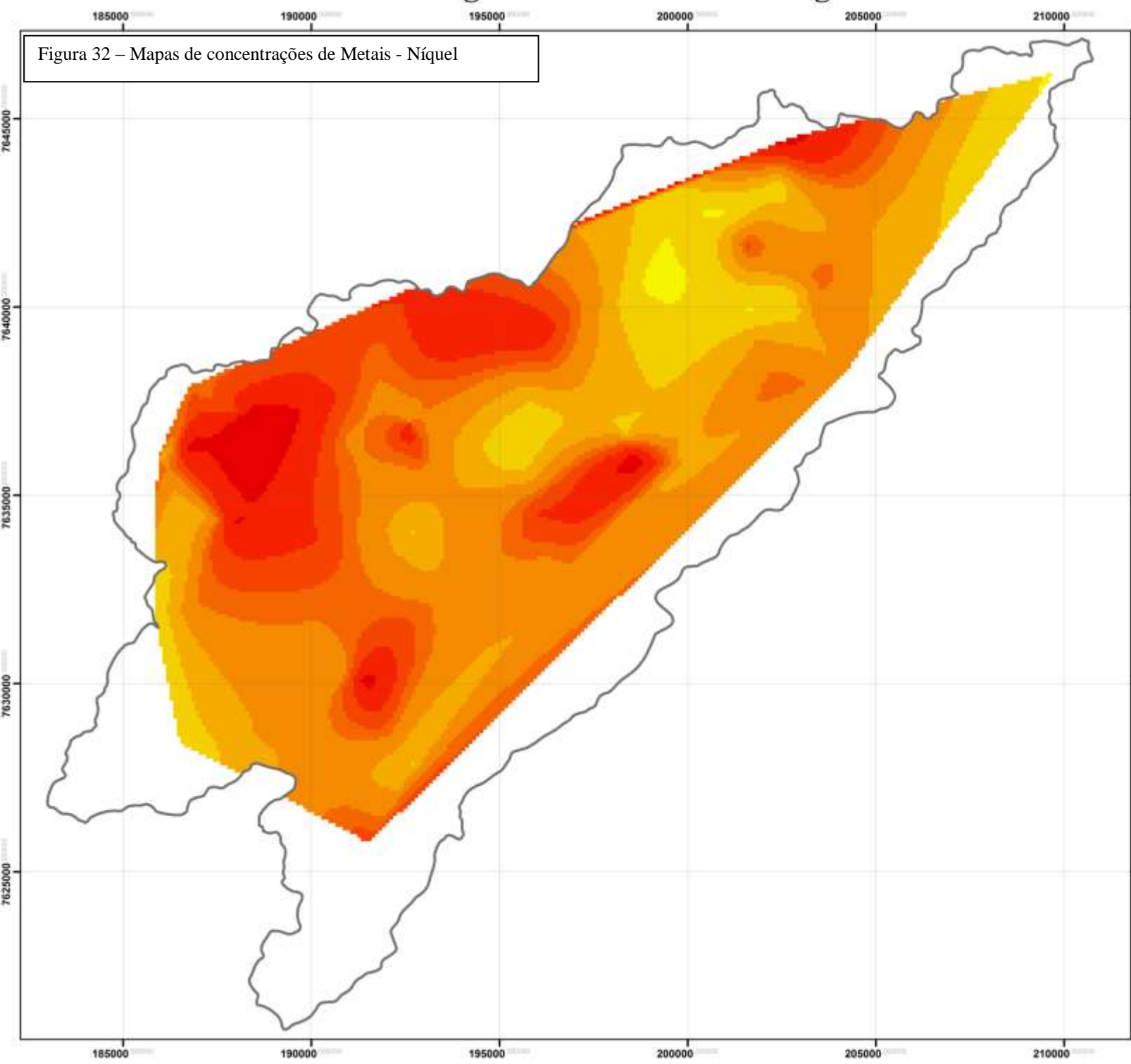
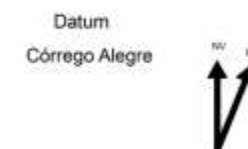
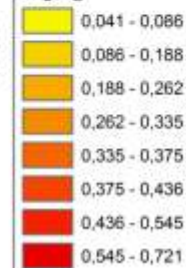
Orientador

Mauro Cesar Geraldes



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Níquel
mg/kg



Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 33 – Mapas de concentrações de Metais - Vanádio

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

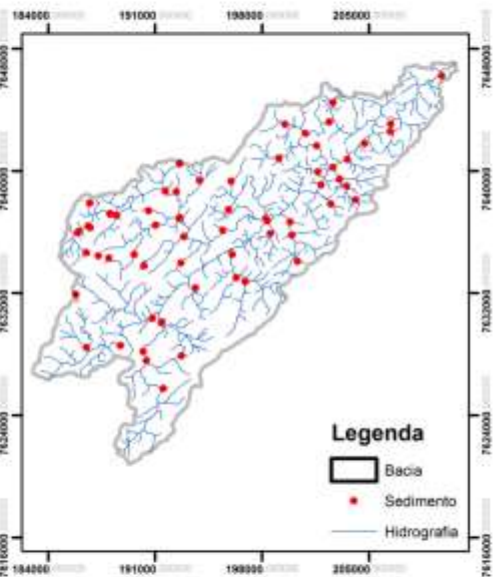
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

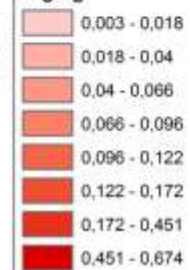
Mauro Cesar Geraldês



CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Vanádio

mg/kg



Datum
Córrego Alegre



185000 190000 195000 200000 205000 210000

7645000

7645000

7640000

7640000

7635000

7635000

7630000

7630000

7625000

7625000

185000 190000 195000 200000 205000 210000

Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 34 – Mapas de concentrações de Metais - Estrôncio

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

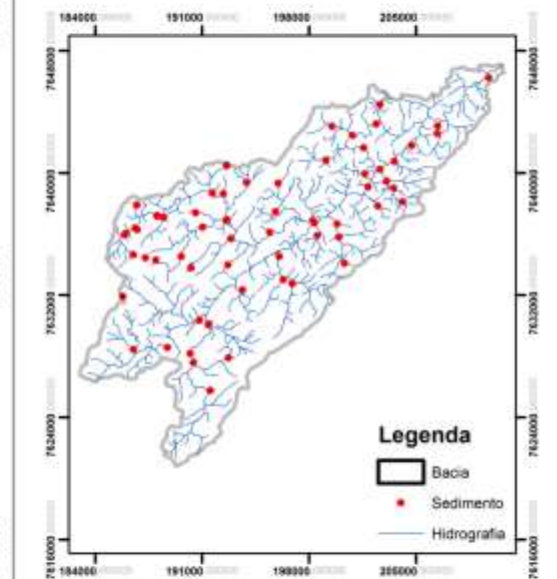
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

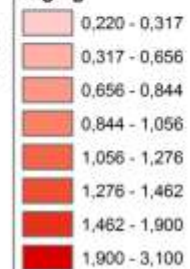
Mauro Cesar Geraldês



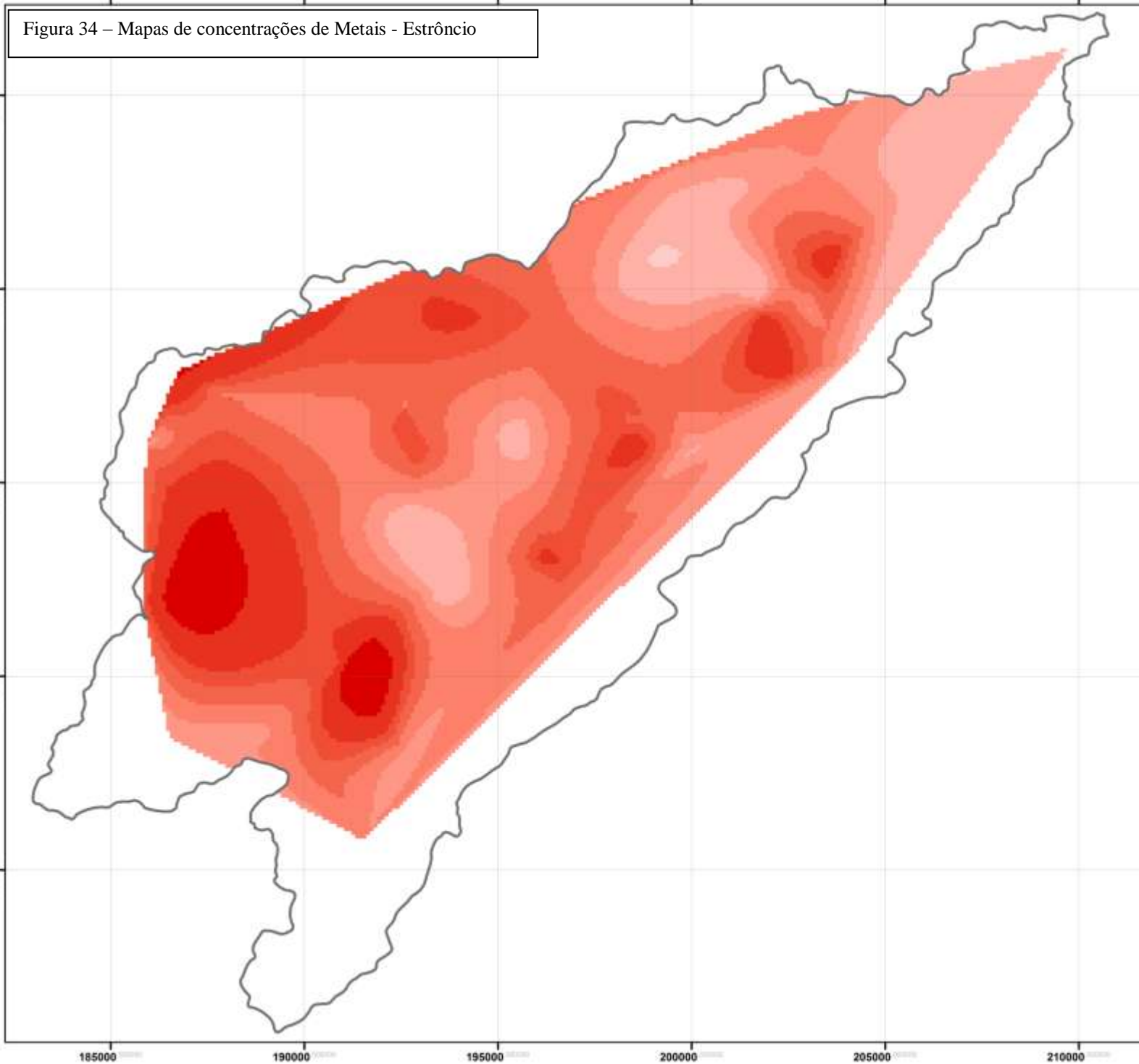
CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

Estrôncio

mg/kg



Datum
Córrego Alegre



Bacia Hidrográfica do Rio São Domingos

Figura 35 – Mapas de concentrações de Metais - Zinco

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

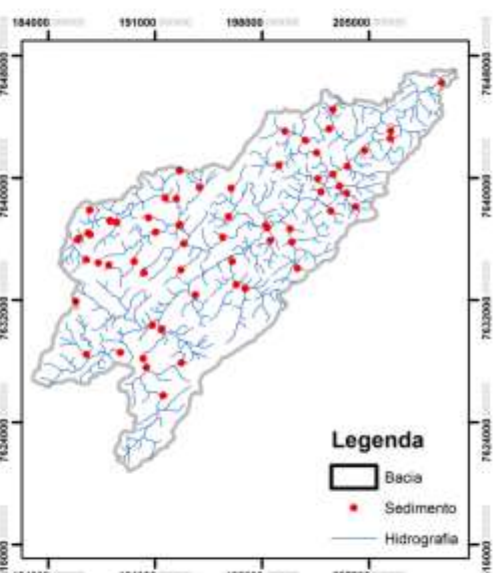
UERJ



Ariadne Marra de Souza

Orientador

Mauro Cesar Geraldês



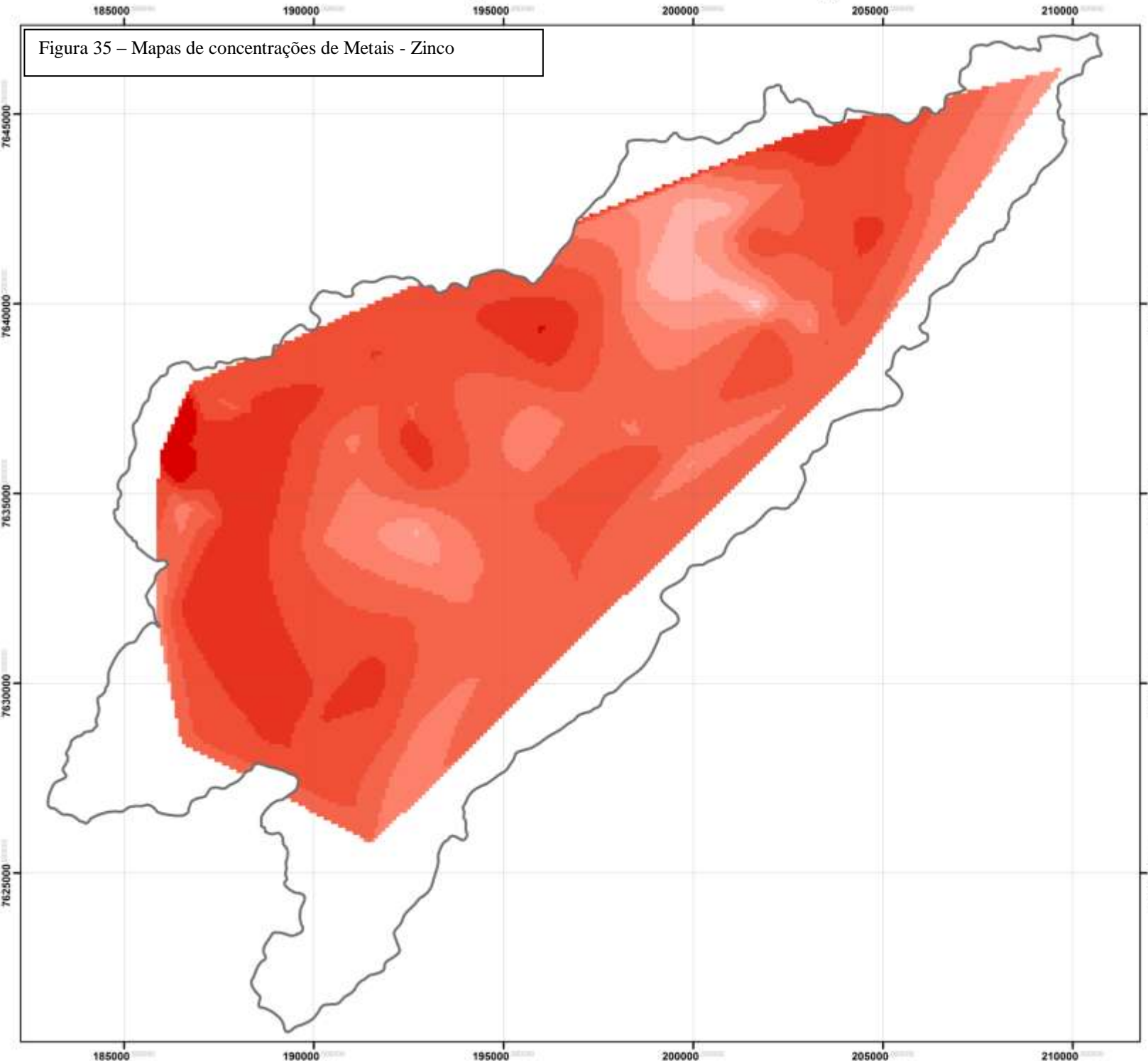
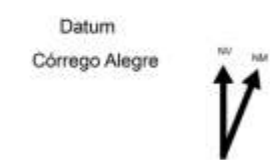
Legenda

- Bacia
- Sedimento
- Hidrografia

CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO DOMINGOS A PARTIR DA ANÁLISE GEOQUÍMICA E ISOTÓPICA Pb/Pb

zinco
mg/kg

- 0,247 - 0,309
- 0,309 - 0,478
- 0,478 - 0,656
- 0,656 - 0,835
- 0,835 - 1,053
- 1,053 - 1,357
- 1,357 - 1,772
- 1,772 - 9,599



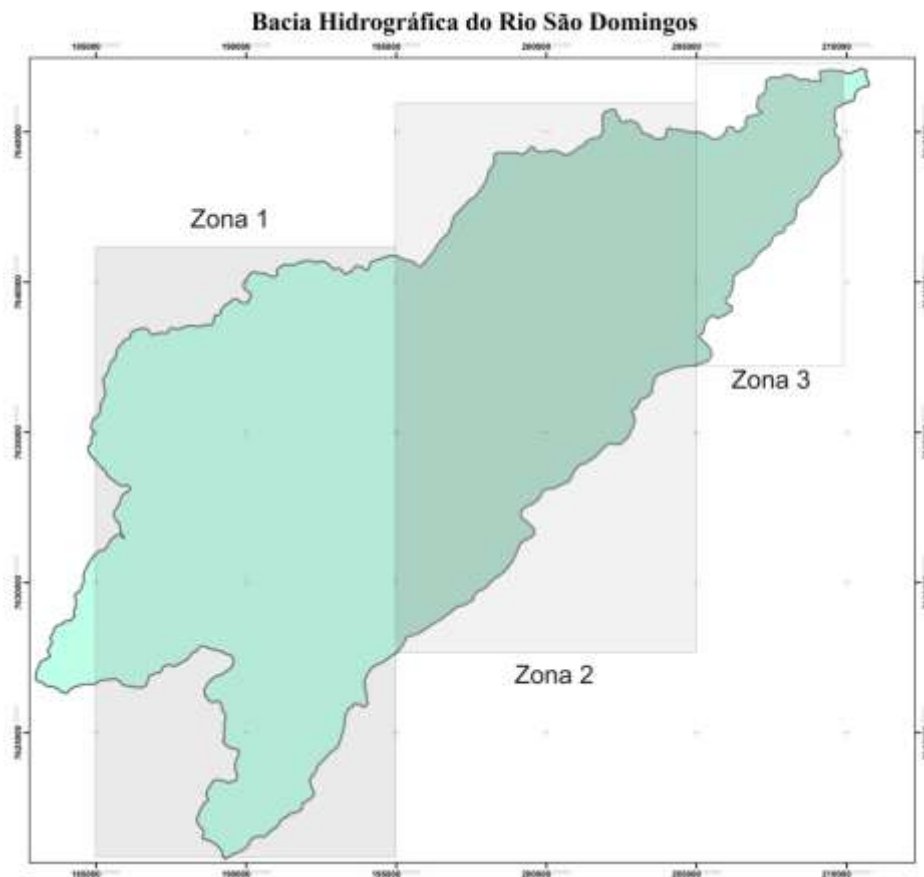


Figura 36 - Zoneamento esquemático baseado nas áreas de maior concentração

O intervalo mais radiogênico apresenta baixa concentração de todos os metais analisados, inclusive de Pb. Em intervalos moderadamente radiogênicos, contudo, as concentrações de Co, Cu, Pb e Ni são mais elevadas e o intervalo menos radiogênico abrange todo o espectro de concentrações. De uma forma geral as concentrações e assinaturas se apresentam de forma dispersa nos gráficos binários sem apresentar um *trend* preferencial (Figura 37).

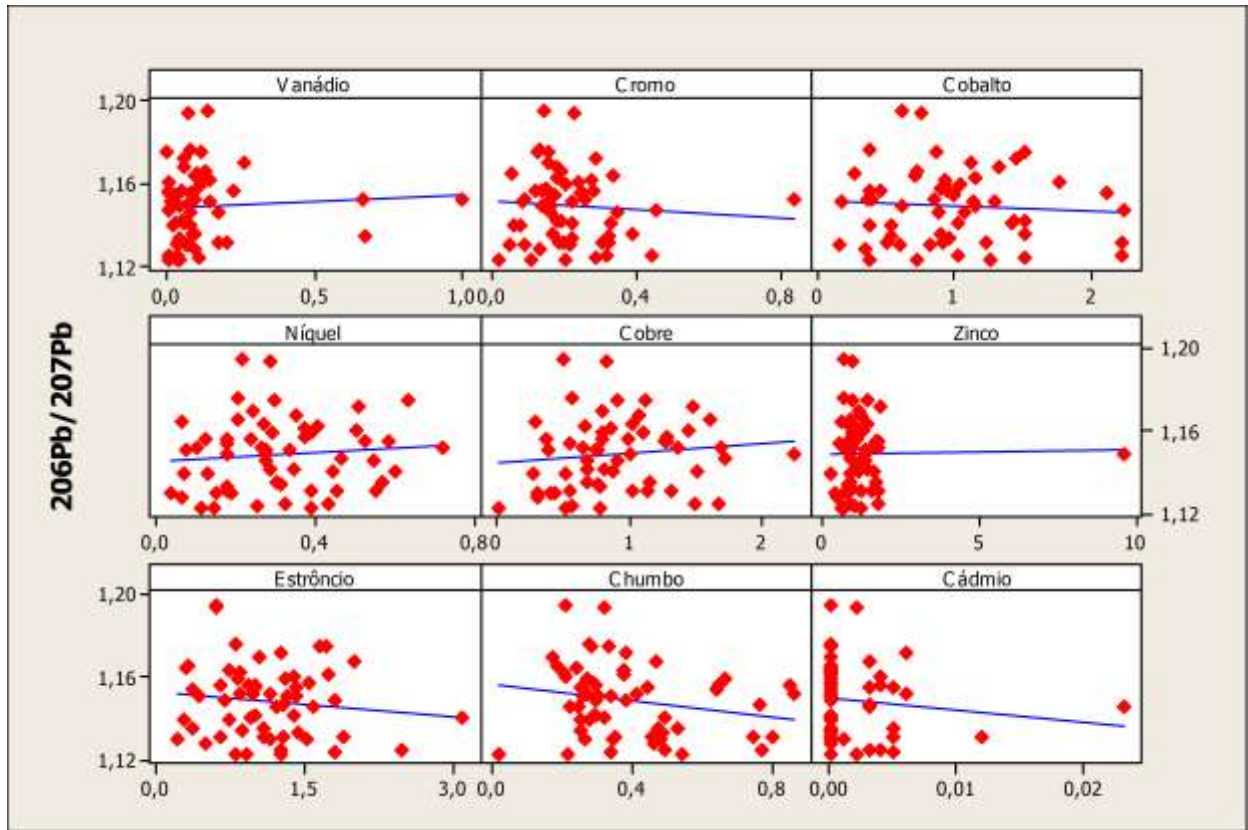


Figura 37 - Relação entre as assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e os elementos de interesse

9 DISCUSSÃO

9.1 Assinaturas

As definições de fontes foram feitas com base na correlação das assinaturas isotópicas e suas respectivas distribuições espaciais, associadas a centros humanos, litotipos e área de exposição de rocha (Figura 27).

A similaridade das assinaturas isotópicas de Pb de algumas amostras paraderivadas (Domínio Cambuci) com amostras ortoderivadas do Domínio Juiz de Fora pode indicar uma homogeneização isotópica parcial das amostras ocorrida durante evento de metamorfismo reportado para as rochas da região. Este metamorfismo regional pode ter sido acompanhado pela percolação de soluções hidrotermais (gerados pela granulitização) que resultaram em assinaturas isotópicas de Pb similares tanto para rochas paraderivadas como ortoderivadas.

Quanto ao comportamento das amostras SJU-R06a e SJU-R07, se estima que atividades hidrotermais e metassomatismo reconhecidos em fraturas seladas que funcionaram com caminhos preferenciais de percolação, tenham diferenciado a assinatura destas rochas.

O comportamento da amostra SJU-R06a nos dois gráficos apresentados (Figura 19 e Figura 20) também pode estar associado a fusão parcial da qual ela é decorrente, enriquecendo o leucossoma em elementos incompatíveis como o urânio e empobrecendo melanossoma nesses elementos. Sendo assim haverá uma razão Pb-radiogênico/Pb-comum muito maior na anatexia, esse também pode ser o fator responsável pelas diferenças entre os grupos formados nos diagramas das Figura 22 e Figura 23 das amostras de sedimento, que podem estar associadas a contribuição dessas fontes enriquecidas.

Outro aspecto a ser considerado é a presença de gondito próximo ao local de amostragem, pois sendo este um protominério de Mn apresentará concentrações e diferenciações entre os metais nele contido.

O gondito é uma rocha metamórfica, composta principalmente de espessartita, de cuja degradação origina o minério de manganês, associada a fluídos hidrotermais exalativos e a material clástico marinho, portanto apresentará segundo Jost *et al.* (2007) assinatura geoquímica da associação dos elementos Mn, Fe, P, Pb, Ag, Au, Cu e W, ao qual seu produto de intemperismo será óxidos e hidróxidos de Mn ricos em U, que não apenas são complexos

estáveis que se depositam próximos a áreas fontes, como resultarão num razão muito maior de Pb-radiogênico/Pb-comum.

As assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidos nas rochas apresentam o intervalo muito próximo a dos sedimentos (Figura 38), no entanto suas subdivisões são distintas, sendo coincidente apenas o intervalo 1,1543-1,1761 em sedimentos e 1,1549-1767 em rocha.

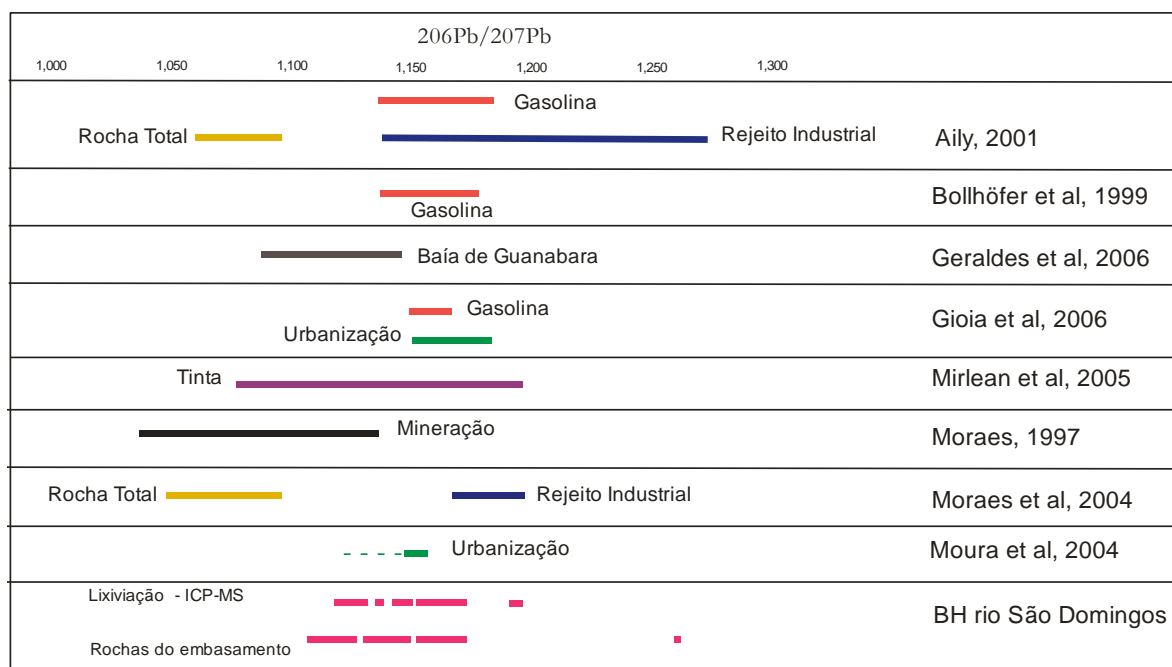


Figura 38 - Assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ segundo diversos autores

O primeiro intervalo (1,1229 – 1,1355) nas amostras de sedimento pode estar associado a uma mistura incompleta do embasamento, pois não tem correlação com feições antrópicas. É baixamente povoado e apresenta pouca incidência de lavouras, sendo assim, os sedimentos desta área apresenta uma assinatura isotópica de Pb coerente com a assinatura do embasamento formado pelas rochas do Domínio Juiz de Fora, que neste caso se situa em uma zona de cisalhamento.

Essa hipótese se sustenta pela distribuição espacial destas assinaturas, pois elas se apresentam onde são recorrentes afloramento de rocha (Figura 1), sobretudo nas encostas do rio e em um domínio com ocorrência de hidrotermalismo.

Este intervalo inclui amostras que foram relacionadas em campo à presença de vegetação, principalmente mata densa, sendo assim haverá maior acumulação de matéria orgânica e maior contribuição biótica.

O segundo intervalo (1,1392 – 1,1418) se correlaciona ao encontrado por Geraldés et al. (2006) para a Baía de Guanabara (Figura 38), onde há amplo despejo de esgoto, efluentes do aterro sanitário de Duque de Caxias, emissões industriais, contribuições naturais, entre outras, configurando este como o intervalo com maior heterogeneidade de fontes.

Sua proximidade com centros urbanos da região e com a área de maior densidade de plantações, contudo permite uma associação ao despejo de esgoto, a atividade agrícola e lixo doméstico.

Esta correlação é pertinente, pois a área apresenta, segundo DATASUS (2007) apenas 26% de saneamento básico, sendo assim, todo o esgoto é direcionado aos rios vizinhos à residência, com grande tendência à haver acumulação, uma vez que o sistema de drenagem tem baixa velocidade e não é incomum longos períodos de estagnação das águas, facilitando a decantação sobretudo de elementos mais densos.

O terceiro intervalo (1,1459 – 1,1520) de assinatura isotópica de Pb em comparação a outros autores (AILY, 2001; BOLLHÖFER et al. 1999; MOURA et al. 2004 e; GIOIA et al. 2006) são relacionáveis a assinatura da gasolina da urbanização, sobretudo no que se refere ao lixo doméstico, sua distribuição espacial (Figura 13 e Figura 27) demonstra que essas assinaturas tendem a acompanhar as principais rodovias que cortam a bacia e os principais centros urbanos.

O quarto intervalo (1,1543 – 1,1761), assim como o terceiro, tem assinatura similar a da gasolina e do processo de urbanização, contudo sua distribuição espacial acompanha a disposição geral do conjunto metassedimentar do domínio Cambuci. Também está relacionada a essas assinaturas duas atividades de extração de brita a partir de onde as assinaturas se tornam menos radiogênica a medida que se afasta destes empreendimentos.

A amostra SJU-39 coletada em um leito de rio rochoso após uma escola que utiliza o rio como esgoto apresenta assinatura $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dentro deste intervalo (1,1565), sendo assim, assume-se que este grupo abrange todos os aspectos da urbanização misturado a rochas do embasamento. Uma vez que a escola estava em período de férias quando da coleta é provável que o embasamento seja mais ativo.

É importante observar que os grupos 3º e 4º são os que apresentam assinaturas que se sobrepõem no gráfico $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 23) podendo formar um grupo intermediário com a mistura das diferentes fontes que originaram esses grupos. Estes são intervalos cujas amostras foram correlacionadas em campo a plantações de tomate e sua distribuição espacial também é parcialmente condizente com essa correlação (Figura 27).

A relação com o lixo doméstico é um fator importante já que o abastecimento de água é de apenas 35,3% (DATASUS, 2007) onde se supõe que a maior parte da população é abastecida pelas mesmas águas dos rios estudados e de poços, também utilizados na irrigação das lavouras, que estão susceptíveis a essa infiltração.

Embora exista um complexo ciclo de reciclagem de metais nas águas da bacia, dentre eles reações químicas, precipitação, adsorção, entre outros, sucintamente pressupõe-se que, a água utilizada na lavoura carrega elementos nocivos para os sistemas de drenagem, cuja vazão é variada, infiltram no solo, atingem o lençol freático ou se depositam, e são novamente utilizadas. Estas águas são absorvidas pela cadeia trófica e população.

É provável que esse ciclo contribua com as concentrações de elementos, assim como interfira nas assinaturas isotópicas, pois estas assinaturas podem sofrer maior mistura de diferentes fontes, reforçando a idéia da contribuição de, ao menos, três possíveis fontes, conforme identificadas aqui (gasolina, esgoto e embasamento).

O quinto intervalo (1,1942 – 1,1949) é o mais radiogênico e, se comparado a Aily (2001), tem relação com rejeito industrial, no entanto a área não apresenta histórico de instalação desse tipo de empreendimento. Também não há correlação com as plantações na área da bacia, uma vez que essa área não apresenta plantações documentadas e está situada nas cabeceiras dos rios, portanto não ocorre transporte proveniente de outras microbacias. Com isso é necessário aventar outra fonte de contribuição desta assinatura.

Este intervalo, também pode estar associado a uma contribuição de rochas do embasamento, especificamente da unidade mármore dolomítico, pois é possível observar um intervalo bem definido mais radiogênico associado a amostra SJU-R04 que tem um comportamento diferente em relação a demais unidades (Figura 39).

Embora não atenda ao mesmo intervalo das assinaturas da rocha é provável, assim como nas rochas do primeiro intervalo que processos como hidrotermalismo (comuns em zonas de cisalhamento), ao crescer ou retirar elementos químicos, tenha favorecido uma mistura de assinaturas, variando conforme sua contribuição e área de atuação deste processo.

A principal feição resultante deste processo é a seritização do ortoclásio (mineral concentrador de Pb) e depleção neste elemento que, portanto resultará numa relação diferente Pb-radiogênico/Pb-comum nas rochas correspondentes, o mesmo ocorre com a olivina magnésiana no mármore, sendo este mineral um concentrado de Ni, Co e Co (Figura 40).

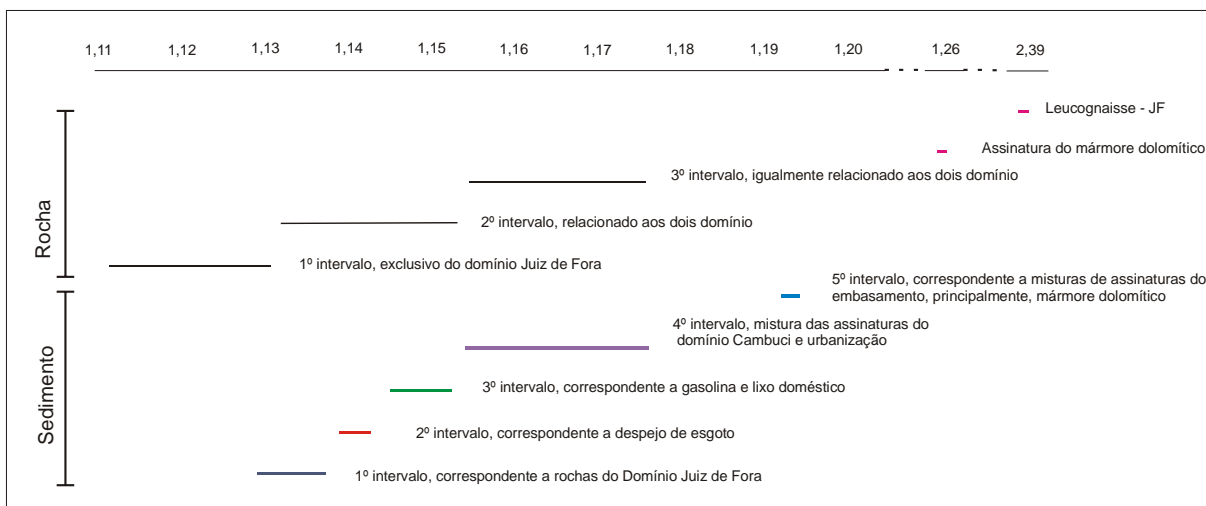


Figura 39 - Comparativo entre as assinaturas isotópicas de Pb - Rochas x Sedimento



Figura 40 - Lâmina delgada: Olivina magnesianas com serpentinização na amostra de mármore SJU-R04.

A definição da fonte contribuinte se sustenta pela distribuição geográfica dessas assinaturas, pois conforme mapa geológico associado a mapa de distribuição de assinaturas (Figura 14 e Figura 27), as assinaturas estão situadas a jusante das unidades que contêm o litotipo mármore.

Correlacionados aos resultados das análises de rocha pode-se observar que o primeiro, segundo e quarto intervalos de assinaturas do sedimento são compatíveis, totalmente, com as assinaturas encontradas nas rochas dos dois domínios (Juiz de Fora e Cambuci). Enquanto o terceiro intervalo é compatível, especificamente, com rochas do domínio Juiz de Fora (Figura 41), o que é coerente já que se concentra mais na área desse domínio (Figura 14).

Nota-se, no entanto que o quinto grupo de amostras de sedimento não se correlaciona ou tem comportamento similar ao de nenhuma unidade analisada. Mesmo que se utilizassem as assinaturas das amostras SJU-R04 e SJU-R07, o comportamento deste grupo se apresenta exatamente oposto.

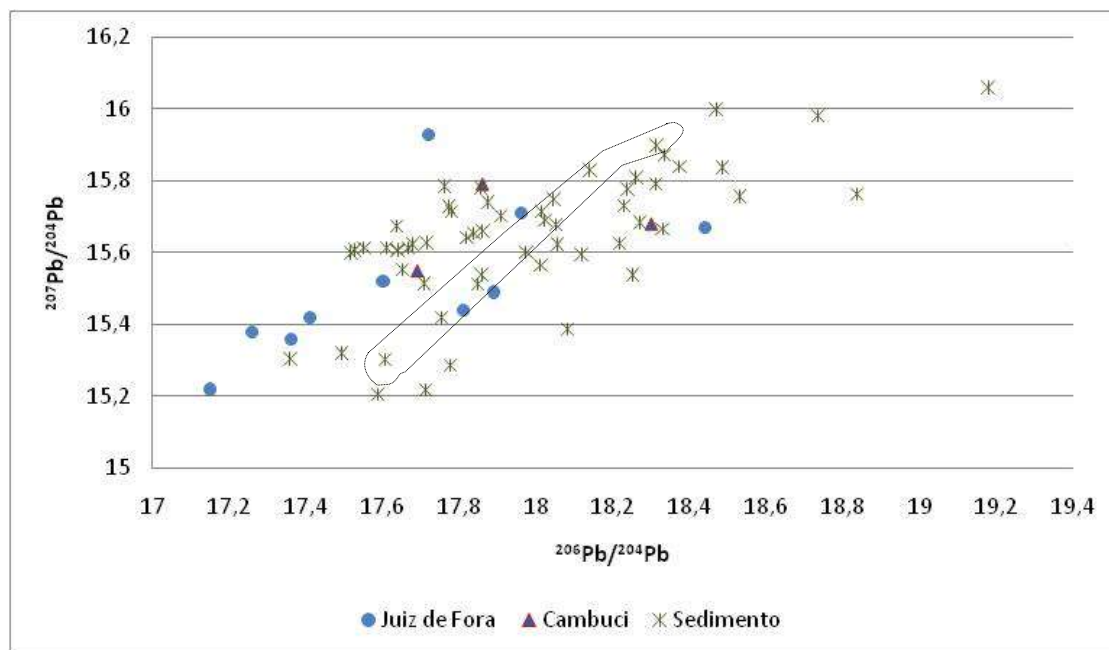


Figura 41 - Relação entre assinaturas das rochas do embasamento e assinaturas da lixiviação em sedimentos com destaque ao terceiro intervalo de assinaturas isotópicas.

Esse comportamento reforça a interpretação de uma diferenciação U/Pb da fonte original (possivelmente o mármore dolomítico) e, por conseqüência, diferenciações na relação Pb-radiogênico/Pb-comum, uma vez que não há outra fonte antrópica identificável para estas assinaturas.

9.2 Concentrações de metais nos sedimentos

As altas concentrações de metais encontradas na zona 1 (Figura 26, Figura 28 a Figura 35) podem estar relacionadas a presença do litotipo gondito, uma vez que esse é um protominério de Mn de mineralogia complexa, e pode haver uma importante contribuição dos metais contidos em agrotóxicos aplicados nas lavouras.

A área onde esse corpo se encontra apresenta uma captura acentuada de drenagem e incorporação de uma microbacia à BHRSD. Sendo assim, sua forte erosão incorporou os elementos das rochas aos cursos dos rios e sedimentos. O que também pode se notar pela maior recorrência de altas concentrações de metais na porção ao norte do rio São Domingos.

Os elementos Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr e Zn, por análise dos mapas de drenagem e de concentrações, se concentram nas cabeceiras das drenagens próxima ao gondito e tendem a

diminuir de concentração de montante para jusante em toda área da bacia (Figura 26, Figura 29, Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 34, Figura 35).

Porém essas concentrações se estendem para outras unidades litológicas, sem interconexão superficial entre elas, ou seja, fazem parte de microbacias distintas. O que indica que essas concentrações não se restringem a composição das rochas do embasamento nem são resultados de transporte por águas superficiais.

Embora em descrição de lâmina ou de campo, nenhum mineral com altos teores de metais pesados tenha sido observado, esses elementos se encontram instáveis na estrutura de minerais como anfibólio, piroxênio, apatita, titanita e epidoto (PEREIRA, 2003) que podem atingir até 50% das lâminas estudadas e são as potenciais fontes desses elementos.

A amostra Pb23 que apresenta concentração relevante de arsênio (0,289 mg/kg) se situa na cabeceira de um rio, em uma área com grande concentração de metais, esse fato pode estar associado a uma acumulação de sulfetos, o que favorece a interpretação de uma mineralização na área, contudo este resultado não se repete em nenhuma outra amostra analisada, de maneira que não é diagnóstico.

Um amplo e espesso manto de intemperismo tem contribuído para o enriquecimento de elementos mais imóveis próximos a fonte e, carreamento de elementos mais móveis para as drenagens, contribuindo com a mistura de assinaturas isotópicas e concentrações.

As afinidades geoquímicas geralmente se apresentam da seguinte forma $Cr=Pb>Cu>Zn>Ni>Cd$ (PEREIRA, 2003). No entanto na área de bacia o que se observa é correlação de $Cr=V>Co=Ni>Sr>Cu=Zn>Pb$ (Figura 42) e a assinatura isotópica tem baixa correlação com todos os metais. O cádmio, não apresenta concentrações suficientes para se fazer comparações de maneira que não foi aqui representado. Por esta correlação observa-se que o Cu e Zn apresentam uma fonte distinta do Pb, pois apesar de sua afinidade geoquímica tem baixa correlação.

Desta forma se observa cinco grupos com comportamentos distintos (1.Cr e V; 2.Pb; 3.Co, Ni e Sr; 4.Cu e Zn; 5. $^{206}Pb/^{207}Pb$) o que reforça a idéia de cinco fontes contribuindo com a concentração de metais nos sedimento da bacia, sendo o Cr, Pb e V os que menos se relacionam com as assinaturas encontradas.

O processo de alteração tem resultado em zonas bastante oxidadas (Figura 43) e, como ferro tende a se precipitar próximo as áreas fontes, a fração que não se precipita é carregada em solução sendo precipitado somente quando não está associado a matéria orgânica ou quando formam complexos insolúveis (KRAUSKOPF, 1972). Sendo assim os elementos siderófilos, tais como Co e Ni, se concentrarão mais próximos a fonte.

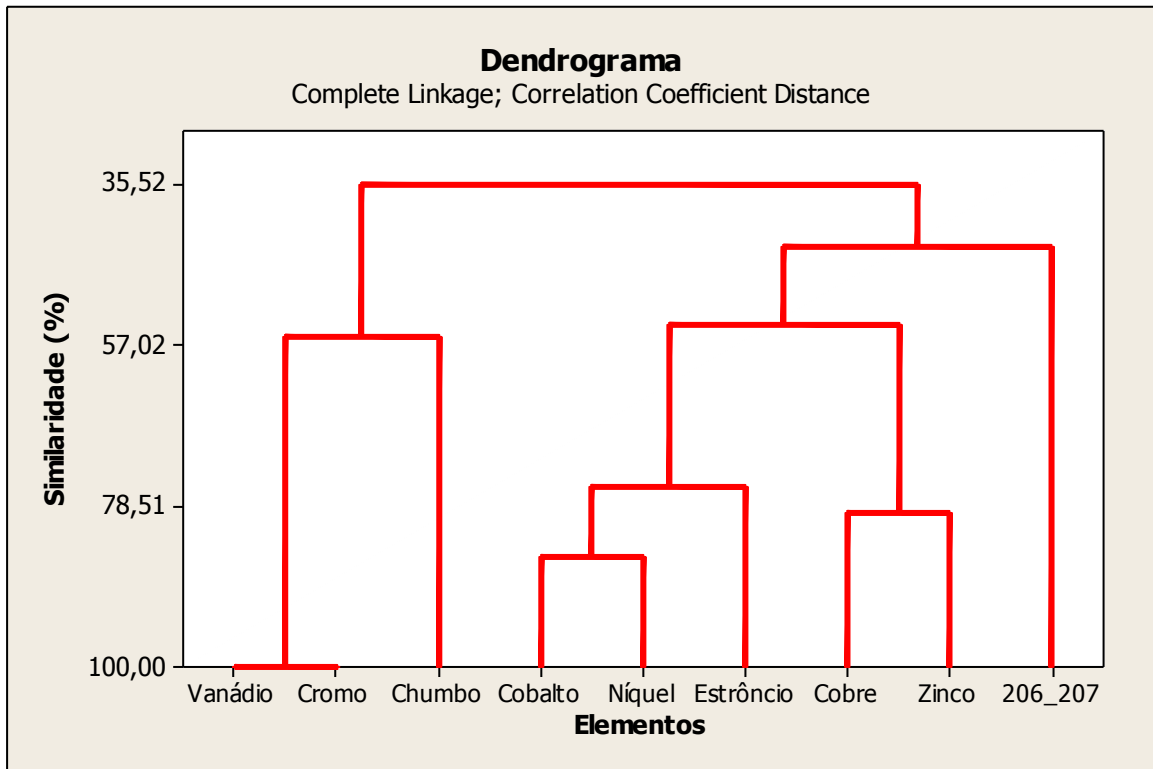


Figura 42 - Dendrograma por análise multivariável de correlação completa (Elaborado em MiniTab 16).

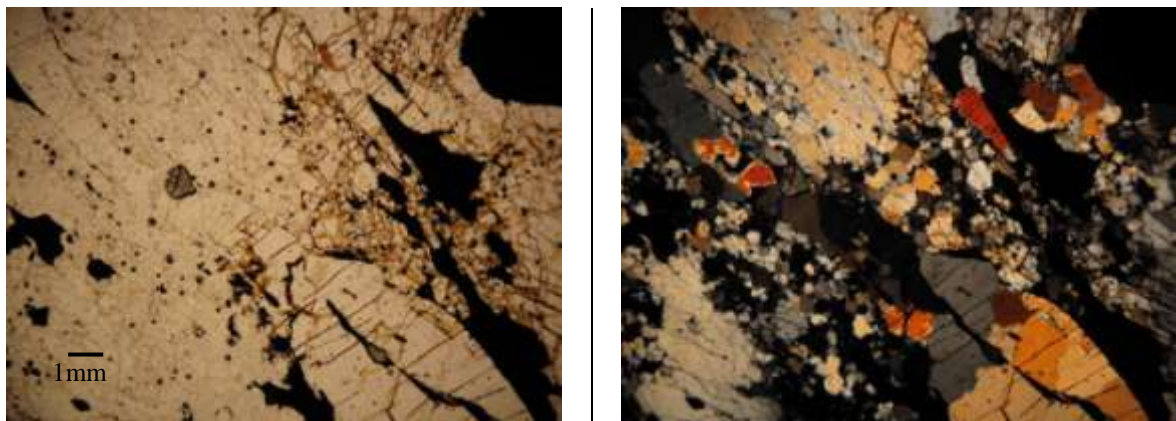


Figura 43 - Lamina delgada da amostra SJU-R08 e zonas de oxidação próximas a minerais opacos

A presença de uma área com vegetação nativa densa (Figura 8) pode estar favorecendo a acumulação de metais uma vez que Wasserman e Wasserman (2008) afirmam que ambientes com elevada concentração de matéria orgânica favorecem a imobilização de metais pesados.

Sendo elementos como Ni, Pb e Cd praticamente insolúveis em condições de pH e Eh registradas nos rios (CARVALHO, 1995) e com tendência a formar minerais densos, essas concentrações deveriam se restringir a ambientes próximos a fonte.

Entretanto Pereira (2003) afirma que em água subterrâneas o Pb, assim como o Cu e Zn, é facilmente solubilizado e carregado, o que favorece sua dispersão em sub-superfície. Estes elementos serão, posteriormente, adsorvidos ou precipitados se atingirem condições de Eh e pH favoráveis. O mesmo pode ocorrer quando cessar o transporte. Parte desse comportamento se deve a sua característica calcófila, formando composto de sulfeto, facilmente solubilizados em tais condições de Eh e pH.

Pela observação do dendograma (Figura 42), contudo, se observa que o Sr está no grupo de similaridade com o Ni, diferentemente do Pb, o que pode sugerir que o Pb observado tenha maior relação com o Pb antrópico.

Ainda assim o que vai condicionar a mobilidade desses elementos é a formação de complexos e a capacidade do ambiente em quebrar esses complexos, pois apesar de Cu, Pb e Zn serem considerados elementos móveis (PEREIRA, 2003) a mobilidade dos elementos está, principalmente, associada ao mineral em que ele está contido.

Metais essenciais como o Zn, podem ter transportes específicos e quimicamente semelhantes ao de metais traços não essenciais, podendo ser transportado com o cádmio (LUOMA; RAINBOW, 2008).

O cádmio, normalmente, forma complexos estáveis, o que justifica as baixas concentrações encontradas (Figura 28), quando consideramos que essas concentrações são de origem natural. Segundo Goldschmit (1958), é um elemento que tem forte afinidade com o enxofre e, assim como Zn, se precipita em soluções muito ácidas, podendo se concentrar em serrapilheira.

Portanto é possível que a presença de matéria orgânica em períodos e locais de maior estagnação favoreça a formação de ácidos húmicos e com isso diminuam o pH da água, conseqüentemente resultando em maior precipitação do Cd, que já tem baixa concentração nesse tipo de ambiente, na qual se acumulará na matéria orgânica, o que justifica sua maior concentração nos canais que drenam a mata nativa.

O estrôncio tende a se acumular em depósitos sedimentares de dióxido de Mn, portanto pode estar associado a intemperização do gndito. Supõe-se que sua concentração estaria associada a minerais de fração mais grossa, o que justifica a sua maior proximidade com a área fonte (WASSERMAN; WASSERMAN, 2008). Tem raio iônico intermediário entre seus homólogos Ca e Ba em que a substituição entre Ca e Sr ocorre em média à baixa temperatura (GOLDSCHMIDT, 1958).

A utilização de produtos químicos no tratamento de solo para agricultura, tais como, cal (hidróxido de cálcio) e calcário (carbonato de cálcio) pode favorecer a formação de

complexos enriquecidos em Sr por substituição iônica que se fixam no solo, esse fato pode justificar a baixa concentração de estrôncio nas drenagens em áreas de intenso cultivo.

A precipitação de sais e desenvolvimento de horizontes mais ferruginosos no solo estabelece uma forte troca catiônica com estes elementos.

Pressupõe-se que em dolomitos as concentrações de Sr são muito baixas, na maioria dos casos, isso se deve, segundo Goldschmidt (1958) ao processo de dolomitização de carbonatos por soluções contendo sais de magnésio, no qual o processo substitui pelo magnésio o Ca da rocha original e, no caso do Sr, devido ao seu raio iônico, este será mais facilmente substituído pelo Mg, esse fato justifica as concentrações de Sr na zona 3, onde existe a fonte de mármore.

Assim como o Sr, a aplicação de produtos químicos como cal e flúor pode fixar o V junto a fosfatos em minerais secundários de apatita. No entanto ainda assim a maior parte do V é removida durante o intemperismo, onde vanadatos solúveis podem viajar em solução.

A precipitação do vanádio menos solúvel se dá pela presença de agentes redutores, tais como matéria orgânica e concentração local de cátions de metais pesados que formam componentes insolúveis com ânions de V. O fenômeno mais importante durante o intemperismo dos compostos de vanádio é a oxidação para íons de vanadato, esses íons são imóveis devido a precipitação (GOLDSCHMIDT, 1958).

Dessa forma a concentração de vanádio em sedimentos de corrente é bastante limitada, este se manterá na rocha fonte, em horizontes ferruginosos no solo e concreções ou estará solubilizado na água, não ocasionando sua deposição.

O vanádio ocorre em associação com metais pesados como Pb, Zn e Cu quando precipitados em zonas de oxidação, sendo assim, espera-se que seu comportamento, quanto a dispersão seja equivalente a desses elementos. Isso não ocorre, indicando que as fontes que contribuem com suas concentrações são diferentes.

Devido a sua distribuição espacial (Figura 33), pode-se assumir que a concentração de vanádio está associada diretamente a agricultura, não tanto no que se refere ao incremento no ambiente, mas sim no que diz respeito a fixação de suas concentrações.

Existem concentrações de chumbo em áreas com alta densidade de plantação (Figura 26), o que possibilita a incorporação de metais aos cursos d'água devido a aplicação nas plantações de tomate de produtos químicos. Comparativamente podemos citar que Santos (2006) encontrou fertilizantes utilizados na área da bacia com altas concentrações de radioelementos. Montgomery (2008) também indica que As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn

estão associados a contaminação por fertilizantes, reforçando a contribuição de agrotóxicos na concentração dos metais.

No entanto, os agrotóxicos não são responsáveis pelas maiores concentrações na BHRSD, uma vez que estas estão a montante dessas lavouras e diminuem gradativamente a jusante, parte devido a própria dinâmica de dispersão dos rios, parte devido a geometria dos canais.

Esta geometria contribui para a acumulação destes metais uma vez que associada ao processo de assoreamento intenso na região, diminui o regime de fluxo local e favorece a sedimentação. Sendo assim, as concentrações tendem a se manter mais próximas da fonte.

Além da geometria do canal, a baixa energia do ambiente favorece a deposição de metais, assim como a decantação de partículas mais finas que possuem maior poder de adsorção. Essas partículas têm segundo Wasserman e Wasserman (2008) maior reatividade na superfície e maior capacidade de interação com substâncias dissolvidas.

Em relação ao Cu, quando bivalente se combina com vários ânions, sendo assim o processo de oxidação, lixiviação e reprecipitação não apenas resulta em cimentação em depósitos, imediatamente, abaixo da zona de oxidação, mas também migra sob forma de soluções de Cu e outros metais (GOLDSCHMIDT, 1958), isso justifica o Cu muito reduzido em resíduo sedimentares de algumas áreas da bacia (Figura 31). Porém o cobre pode ser encontrado em inseticida e fungicida, resultando num incremento de Cu no solo

Sulfetos de Zn possuem uma incomum capacidade de capturar outros metais. Um dos principais minerais de Zn (esfalerita) pode conter os elementos Co, Cu e Cd, visto que ocorre mútua substituição de Zn e Co em óxidos e sulfetos, de Zn e Cd. Portanto uma vez que estes elementos apresentam o mesmo comportamento de dispersão, pode-se associar que esses elementos são provenientes, principalmente, de sulfetos.

Outro fator que favorece essa associação reside no fato de que o Pb e Zn quando em silicatos e óxidos formam complexos imóveis. Sendo assim, além da presença dos metais em si (considerando que estão associados aos sulfetos), a presença de enxofre pode apresentar, em algum nível, uma influência no ambiente da bacia.

O Pb se combina com ânions comuns na circulação das águas, como cromatos, fosfatos, arseniats e vanadatos, onde o Pb entra como cátion de uranatos, tungstos e molibidatos de chumbo (GOLDSCHMIDT, 1958). Daí a presença de radioelementos como o urânio podem formar associações com o chumbo.

Em zonas intempéricas o Pb forma cátions solutos que podem reagir com ânions para formar compostos insolúveis ou participar de processos de adsorção e trocas iônicas com os

compostos insolúveis de minerais de solo, especialmente com a fração argila (GOLDSCHMIDT, 1958), sendo assim o solo pode conter uma concentração de Pb muito mais expressiva do que obtido em sedimentos de corrente.

Proporcionalmente, o número de amostras que apresenta maior concentração de Pb, é pequeno. Com isso podemos afirmar que a concentração de chumbo na bacia se situa entre 0,15 e 0,55 mg/kg.

Quando correlacionadas às concentrações totais do Pb às respectivas assinaturas isotópicas observa-se, novamente, cinco grupos distintos e bem definidos (Figura 44), sendo assim, é possível inferir que existem cinco domínios geoquímicos na bacia e, cinco possíveis fontes de metais. Podemos observar também que as concentrações de Pb total não estão relacionadas às frações mais radiogênicas das amostras, de fato as maiores concentrações estão, predominantemente, no intervalo menos radiogênico e intermediário.

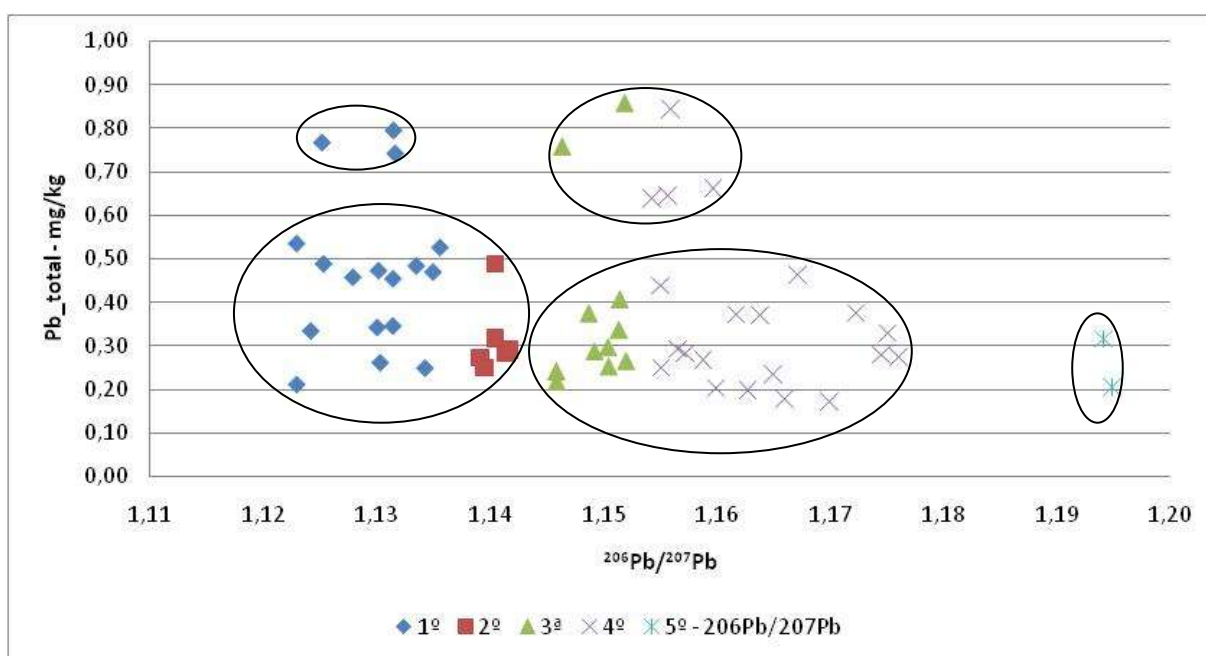


Figura 44 - Relação entre assinatura isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) e concentração de chumbo total

Essas relações entre menor concentração e algumas áreas mais radiogênicas remete a idéia de lixiviação e carreamento de elementos diminuindo suas concentrações e resultando em misturas de diversas assinaturas isotópicas com o incremento de fontes mais radiogênicas a jusante.

Nota-se que os intervalos de duas das fontes associadas as contribuições antrópicas (3° e 4°) apresentam as maiores concentrações, assim como o 1° intervalo, claramente associado

ao domínio Juiz de Fora, enquanto o 2º intervalo e 5º intervalos são os menos representativos em relação às concentrações.

E uma vez que se unem os dados de concentração aos da assinatura isotópica nota-se que, especialmente, o processo de urbanização e das emissões atmosféricas (na qual se inclui a gasolina) é a principal fonte de metais seguido da contribuição do domínio Juiz de Fora.

Também existe contribuição dos defensivos agrícolas, principalmente nas áreas que apresentam assinaturas isotópicas de Pb no terceiro e quarto intervalo, ainda que não tenha sido possível identificar o nível de sua influência, a direta correlação em campo aos resultados das análises das amostras demonstram essa contribuição.

9.3 Correlação temporal

As amostras SJU-04, SJU-03 e SJU-02, foram amostradas no mesmo local das amostras Pb-09, Pb-13 e Pb-15 respectivamente, em períodos distintos (2006 e 2009). A análise destas amostras mostrou diferença entre elas (Tabela 12).

O cádmio apresenta altas variações devido a sua baixa concentração de forma que quaisquer variações nas concentrações deste elemento tornam-se muito significativa, e destaca-se a baixa variação nas razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, indicando que essa assinatura é pouco afetada por variações sazonais. As demais razões sofrem variações mais expressivas, ainda que pequenas.

Tabela 12 – Coeficiente de variação (%) entre amostras de períodos distintos

Amostras	Pb206	Pb207	Pb208	$\frac{206}{204}$	$\frac{207}{204}$	$\frac{206}{207}$	Cd	Co	Cu	Cr	Ni	Sr	V	Zn
<u>SJU-02</u> Pb-15	53,2	52,4	53,1	0,2	0,2	0,0	99,5	26,2	13,6	7,4	13,0	25,7	91,7	15,6
<u>SJU-03</u> Pb19	9,6	9,7	9,5	0,5	0,3	0,8	99,8	34,2	90,4	32,8	37,4	21,7	9,5	72,9
<u>SJU-04</u> Pb-09	6,8	7,2	6,5	1,7	1,1	0,6	99,6	16,4	31,7	17,4	29,0	17,1	83,0	27,5

As amostras SJU-03/Pb13 são as que apresentam maior variação nas concentrações de metais e quando correlacionadas ao mapa de drenagem e distribuição de pontos, nota-se que estão situadas na zona “capturada” da rede de drenagem, assim como drena parte da área vegetada (Figura 14). Essas amostras se apresentam em grupos distintos de assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Anexo A).

As amostras SJU-02/Pb15 por sua vez apresentam baixa variação nas razões isotópicas, especialmente está localizada a jusante do gondito. Essas amostras também se apresentam em grupos distintos de assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Anexo A). Estes pontos são a jusante de dois corpos d'água, o que pode favorecer a acumulação diferenciada em relação aos demais canais, tornando a distribuição de alguns elementos mais homogênea.

Quando correlacionada a alta variação das concentrações de Pb, percebe-se que, provavelmente, duas fontes contribuam para as concentrações e assinaturas de cada grupo de amostras e que, cada fonte se torne mais ativa conforme variação sazonal, no entanto existe uma homogeneização constante nas razões isotópicas.

As amostras SJU-04/Pb-09 baixa variação nas concentrações o que não era esperado uma vez que essas amostras ocupam a porção a jusante do rio, após as amostra SJU-02/Pb15 e SJU-03/Pb19, sendo assim estariam sujeitas a mesma variação dos demais pontos, contudo se observa uma alta variação isotópica, onde destaca-se a variação nas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, superior a variações nas razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ o que reforça a idéia de diferenciação isotópica nas contribuições das fontes, principalmente geogênica.

O período da primeira coleta (setembro de 2006) inclui o término do período de estiagem e o início do período de chuva na região, enquanto o período da segunda representa apenas o final do período de estiagem (Figura 45).

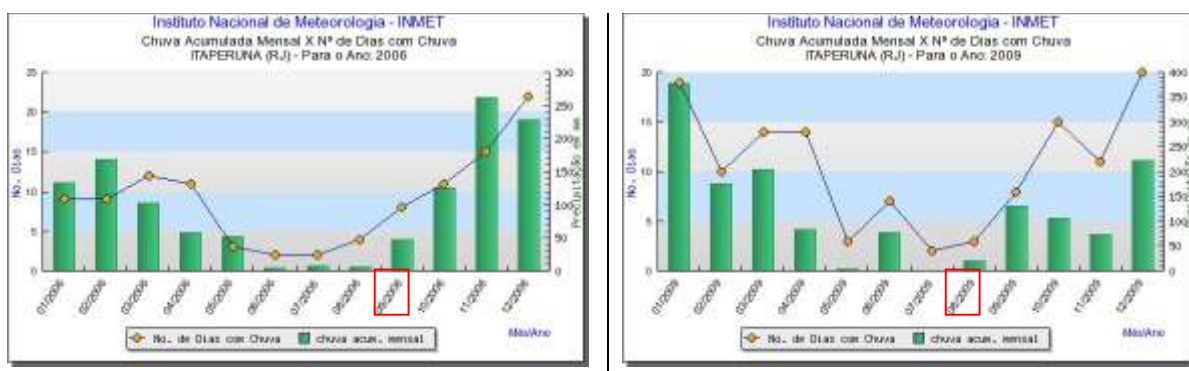


Figura 45 - Dados da estação meteorológica de Itaperuna para os períodos 2006 e 2009.

Os dois períodos também se diferenciam pelo índice pluviométrico que precede a coleta, onde em 2006 as chuvas foram abundantes apenas no segundo semestre, assim como número com dias de chuva, enquanto em 2009 o índice pluviométrico foi maior no primeiro semestre e com distribuição similar em dias de chuva no primeiro e segundo semestre.

As amostras coletadas em período de maior índice pluviométrico (Pb-15, Pb-19 e Pb-09) apresentam maior concentração nos elementos Cr, Co, Ni e Sr, enquanto as amostras coletadas

no período de menor índice pluviométrico (SJU-02, SJU-03 e SJU-04) apresentam maior concentração apenas em vanádio (Anexo A). Elementos como o Cu, Pb e Zn, embora apresentem variações não apresentam correlação com as variações sazonais.

Essa correlação indica que a precipitação das chuvas é um dos fatores que pode ser responsável pelo controle da dispersão dos elementos químicos na bacia.

Cobre, Pb e Zn possuem afinidade geoquímica, portanto é esperado que possuam o mesmo comportamento quanto a dispersão e, fica evidente que este não tem relação com as variações climáticas da área quanto a isto.

Contudo Goldschmidt (1958) afirma que ocorre enorme variação sazonal em relação a concentração de cobre, em períodos onde ocorre maior acúmulo de matéria orgânica as concentrações aumentam com a profundidade. O cobre é fortemente absorvido pela matéria orgânica e com o período de maior concentração desta matéria, aproximadamente, dois-terços se acumulam na matéria orgânica, portanto os ciclos sazonais incluem acumulação de cobre pela matéria orgânica e liberação do cobre para a lama de fundo.

O Cr, por sua vez, na ausência de consideráveis concentrações de solução de Pb, elemento com o qual forma complexos imóveis, pode migrar no solo e se concentrar em produtos de evaporação (GOLDSCHMIDT, 1958). Com isso, os longos períodos de estiagem, associados às altas temperaturas podem concentrar o Cr. No entanto o que ocorre é exatamente o oposto, uma vez que um maior período de chuvas apresenta uma concentração maior do que o período com maior estiagem. É possível que este fato esteja associado ao desenvolvimento de organismos, pois razões entre os vários estágios de oxidação do Cr no solo são afetados pela ação redutora dos compostos orgânicos e dos micro-organismos (GOLDSCHMIDT, 1958).

Quanto aos demais elementos, se espera que ocorra maior lixiviação com maior incidência de chuvas, no entanto estes apresentam um comportamento inverso em relação à dispersão dos elementos, isso porque, segundo Jost et al. (2007), os elementos Cr, Co e Ni são imóveis em condições de pH entre 5 e 8 (nos rios o pH médio é de 6) e tendem a formar associações com óxidos.

Outro aspecto a ser considerado é a formação de complexos estáveis em certas condições de pH e Eh, onde segundo Durrance (1986), incidência de chuvas após longos períodos de estiagem podem elevar a concentração de elementos como o U (elemento pai do Pb), enquanto chuvas tardias podem diluir este sistema, além de variações na resposta a mudanças meteorológicas (no dia-a-dia) poderem ter resultados iguais às variações sazonais, onde as

diferenças podem ser causadas em pequenas bacias, em decorrência de microclimas ou diferenças nos substrato.

Além disso, os períodos de estiagem favorecem o desenvolvimento de vegetação aquática nos rios da bacia, o que favoreceria maior concentração de matéria orgânica e, por conseqüência maior acumulação de metais pesados.

No entanto o aumento das chuvas torna o processo de transporte mais ativo, sendo assim, estando a fonte sob influência deste transporte haverá numa maior disponibilidade desses elementos. No caso da BHRSD isso indica que a concentração que é disponibilizada para o sistema é bastante elevada devido ao comportamento geoquímico desses elementos.

Áreas de agricultura são mais enriquecidas em metais conforme já havia demonstrado por Santos (2007), onde dentro das áreas de cultivo, o solo apresentava uma concentração média de Cu e Zn de 2,44 e 5,86 ppm, respectivamente. Enquanto fora da área de cultivo as médias se mantinham em 5,20 e 2,17 ppm, ou seja, um incremento de, aproximadamente, 11% em relação ao *background*.

Portanto uma vez que durante o transporte o sedimento se enriquece com metais antrópicos (WASSERMAN; WASSERMAN, 2008) esse processo de transporte torna a contaminação mais acentuada e sua dispersão pode não estar bem representado na drenagem, sendo resultado do transporte do/no solo, nesse caso, a contaminação proveniente de fontes antrópicas, principalmente, de agricultura se torna mais efetiva.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo Luoma & Rainbow (2008) o processo de digestão, análise e granulometria de sedimentos, incrementos naturais de metais, incrementos antrópicos e condições hidrológicas e hidrodinâmicas são os principais fatores a serem considerados na interpretação de concentração de metais.

Ainda segundo os autores, devido a tendência dos metais de se acumularem em sedimentos, a contaminação tende a se manter próximo a área fonte e se dispersar regionalmente em baixas concentrações. Sendo assim, contaminações de escala regional, tendem a se apresentar como um mosaico de *hotspots*.

Extrapolando essa premissa para área da bacia podemos assumir que toda a bacia está sob influência de uma considerável concentração e dispersão de metais, uma vez que diversos pontos com maior concentração se destacam nos mapas de concentrações (Figura 26 e Figura 28 a Figura 35).

Parte dessa acumulação se deve a concentração de matéria orgânica, recorrente nos canais da bacia que, devido a sua baixa vazão, forma um importante agente de acumulação de metais, onde o carbono forma ligações covalentes muito fortes (KRAUSKOPF, 1972).

Uma vez que não se conhece processo biológico que diferencie a absorção dos isótopos de chumbo e o tempo decorrente não é suficiente para diferenciar por decaimento as diferentes assinaturas, pressupõe-se que elas apresentaram assinaturas provenientes do solo e da atmosfera. Ainda assim as concentrações destes dois reservatórios não serão suficientes para definir a assinatura da área coletada, ficando esta assinatura a cargo das cinco fontes descritas.

Em condições redutoras como as que prevalecem no lençol freático, o chumbo se precipita, principalmente como sulfeto de chumbo (GOLDSCHMIDT, 1958), e uma vez na zona de descarga, os metais que não se acumularam no substrato poroso serão incorporados ao sistema.

No entanto, o solo predominante na região é um argissolo que se concentra principalmente na parte central da bacia onde corre o rio São Domingos (Figura 1), visto que, por sua composição, este solo tenha maior potencial de troca catiônica, não apenas re- acumulará esses metais, como será o maior acumulador de metais da área da bacia provenientes de outras fontes.

Sendo os elementos que se encontram mais concentrados no solo facilmente lixiviados para o lençol freático da região, ocorrerá um grande passivo ambiental que influenciará diretamente saúde da população, uma vez que os poços são amplamente utilizados. As águas que concentram estes metais ao serem utilizadas para consumo ou para irrigação incorporarão metais ao ciclo alimentar, e se em superfície, será consumido pela fauna.

Além da lixiviação, o represamento inadequado das águas da região está acelerando o processo de erosão das margens do canal, de suas planícies e terraços que, não só são acumuladores de material, como apresentam vegetação desenvolvida e, portanto alto potencial de acúmulo de metais.

A influência do lençol freático na dispersão de metais não foi estudada, contudo os depósitos quaternários funcionam como um aquífero raso e muito poroso susceptível a acumulação destes metais, enquanto o aquífero fissural, mesmo em maior profundidade, pode receber concentrações acentuadas de metais das zonas de recargas.

O sistema de drenagem é o sistema que mais prontamente responde a modificações em seu meio, sendo assim uma vez que essas fontes mudem suas contribuições, seja por mudanças fisiográficas, químicas ou quaisquer outras, o sistema rapidamente será reestruturado a essa nova condição, porém o mesmo não ocorre com o lenço freático.

O lençol freático tem um tempo de resposta muito superior ao de águas superficiais, portanto os metais que a ele são acrescidos têm efeito cumulativo e podem se manter e abastecer o sistema com esses metais, por longos períodos.

10.1 Legislação

Ainda que o objetivo deste trabalho tenha sido a identificação das fontes de contaminação e sua abrangência na área de bacia hidrográfica do rio São Domingos, pode-se fazer uma correlação com a legislação vigente.

A partir desses dados é importante considerar se as concentrações observadas têm relevância na saúde da população e/ou desenvolvimento da cadeia trófica. Embora essas relações sejam relativas e dependentes dos hábitos da população e desenvolvimentos dos ecossistemas locais, podem-se utilizar parâmetros definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para classificar o nível de poluição no ambiente fluvial.

Segundo a resolução nº 344/2004 do CONAMA as concentrações de poluentes em sedimentos que limitam prováveis efeitos na biota são: As – 5,9 mg/kg; Cd – 0,6 mg/kg; Pb – 35 mg/kg; Cu – 35,7 mg/kg; Cr – 37,3 mg/kg; Ni – 18 mg/kg; Zn – 123 mg/kg.

Estes parâmetros se aplicam a classe 1 de sedimentos, uma vez que o abastecimento de água tratada na região é precário, a aplicação dessa classe se torna necessária.

A resolução define que a determinação das concentrações desses elementos é obtida a partir de ataque com ácido nítrico, aquecido em microondas, no entanto não especifica a concentração do ácido, nem o tempo de aquecimento, informando que este fica a critério dos órgãos ambientais competentes.

O ensaio de lixiviação realizado nesse trabalho visa obter a biodisponibilidade dos elementos, por método similar, assim uma vez que se aplique estes parâmetros, se observa que os resultados obtidos são bem aquém dos limites exigidos pelo CONAMA de forma que não pode ser considerado nocivo (Figura 46), contudo sua maior relevância está nas fontes dos quais essas concentrações são provenientes.

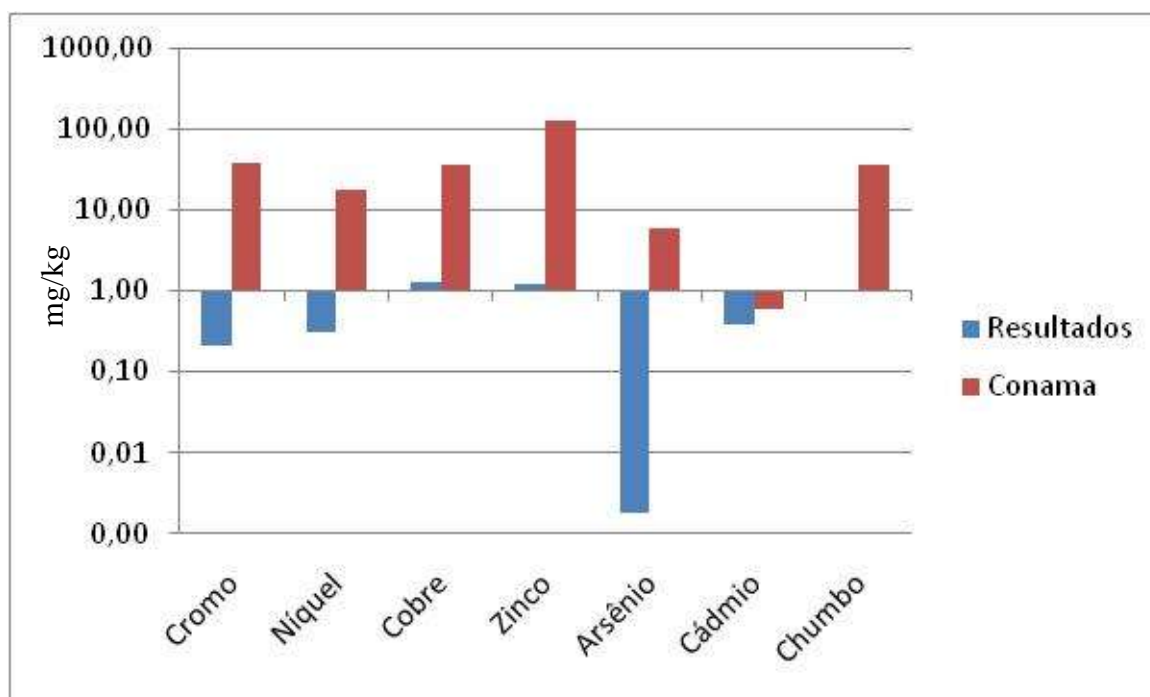


Figura 46 – Comparação com normas do CONAMA

Parte das concentrações obtidas é resultante de atividade antrópica como ficou demonstrado pela correlação das assinaturas isotópica de Pb, portanto são, geralmente, associados a compostos orgânicos nocivos a saúde.

O controle sobre estas fontes necessita de ações públicas de remanejamento, no entanto um dos fatores que dificulta o controle destas fontes, sobretudo no que se refere a produtos agrícolas e mau uso do solo, reside na atividade financeira da região, baseada em agropecuária e cultivo de hortifrutigranjeiros.

Além da atividade agropecuária, o nordeste do estado do Rio de Janeiro tem histórico de exploração de rochas ornamentais e material para a construção, portanto é de se esperar que haja atividades mineiras na área da bacia, sejam elas legalizadas ou clandestinas. Estes fatores conjuntos favorecem a exposição de corpo geológicos enriquecidos em metais, tal como foi demonstrado.

Mesmo que as concentrações sejam pequenas, Luoma & Rainbow (2008) afirmam que a contaminação em sedimentos de granulometria fina – que foi utilizada na análise deste trabalho – terá maior implicações biológicas, pois as concentrações obtidas representam as concentrações de metais biodisponíveis que são adsorvidos nas partículas menores que 200 *mesh* e, ainda que as concentrações sejam pequenas, estão disponíveis para serem absorvidos por seres vivos.

11 CONCLUSÕES

Quanto à geologia se observa que nos dois domínios presentes na área da bacia (Juiz de Fora e Cambuci), o Domínio Cambuci é o que se apresenta como mais radiogênico o que é coerente com sua composição, predominantemente, metassedimentar. Enquanto o Domínio Juiz de Fora se encontra em todos os intervalos, sem diferenciação entre as rochas ortoderivadas e paraderivadas o que se deve a sua homogenização durante o metamorfismo.

Quanto às influências no sedimento de corrente a bacia está sob do embasamento e de fontes antrópicas, onde foram identificadas cinco fontes de assinaturas.

A maior contribuição tem origem no embasamento, onde o Domínio Cambuci contribui com as assinaturas mais radiogênica e o Domínio Juiz de Fora contribui com as maiores concentrações de metais. A segunda maior contribuição tem origem na gasolina e nos produtos do processo de urbanização.

A análise, unicamente, dos intervalos das assinaturas isotópicas remetem a idéia de uma única contribuição referente ao embasamento, uma vez que o mesmo intervalo é ocupado tanto pelo sedimento de corrente quanto pelas rochas estudadas. No entanto os cinco sub-grupos dos intervalos de assinaturas de rocha não são totalmente compatíveis com os cinco sub-grupos dos intervalos de assinaturas de sedimento. De fato é através da distribuição espacial destas assinaturas que é possível fazer a correlação entre as assinaturas de diversas fontes. Também é através da caracterização dos processos naturais atuantes na bacia foi possível entender a dispersão dos elementos de interesse, sendo eles:

- O comportamento geoquímico dos elementos;
- A diferenciação geoquímica das rochas durante o metamorfismo e influenciadas por processos hidrotermais e metassomáticos;
- As variações sazonais bastante acentuadas na região que controlam da dispersão de metais no sistema hídrico da bacia;
- A geometria dos canais em treliça que favorece maior sedimentação e acumulação em determinadas regiões da bacia e imobilização temporária dos metais.
- Retirada de cobertura vegetal e abertura de minas, que estão favorecendo a exposição de rocha e, conseqüentemente, a erosão e maior aporte de sedimentos para a bacia;

- A matéria orgânica cujo desenvolvimento se intensifica com adensamento de vegetação em canais de águas estagnadas, sendo muitos desses canais impactados por assoreamento, favorece a acumulação de metais.

As fontes de metais para o sistema de drenagem da bacia se sobrepõem, e são diferentes em cada área, como muito do que foi analisado é proveniente da erosão dos corpos geológicos, não se pode afirmar que a bacia está contaminada por metais sob o ponto de vista legal.

Não há concentrações elevadas de metais no sedimento de corrente, embora se possa afirmar que a influência antrópica. Esta contribuição tem relação com a urbanização de forma geral (gasolina, esgoto e lixo doméstico), com destaque às rodovias que cortam a bacia e centro humanos e sua proximidade ao rio principal (São Domingos).

As concentrações não são suficientes para assumir que existe um risco a saúde, embora existam indícios de processo de degradação, que em longo prazo exigirá medidas de remediação.

Dentre as fontes antrópicas às relacionadas a esgoto e agrotóxicos, geralmente portadoras de patógenos e complexos orgânicos, são potencialmente, as fontes mais perigosas em relação a saúde da população e que merecem maior atenção.