



ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb DOS "SEDIMENTOS" DA LAGOA DA VIRACÃO, ARQUIPÉLAGO DE FERNANDO DE NORONHA

Babinski, M.¹, Gioia, S.M.C.L.¹, Ruiz, I.R.¹, Oliveira, S.M.B.¹, Pessenda, L.C.R.², Gouveia, S.E.M.², Siffedine, A.³, Menor, E.⁴, Cordeiro, R.C.⁵, Ledru, M.P.²

1. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo, SP.

babinski@usp.br; sgioia@unb.br; bilica@usp.br; soniaoli@usp.br

2. CENA/USP, pessenda@cena.usp.br; susyeli@cena.usp.br

3. IRD, França, Abdel.Siffedine@bondy.ird.fr

4. Universidade Federal de Pernambuco, menor@zaz.com.br

5. Universidade Federal Fluminense, rccordeiro@geoq.uff.br

Palavras-chave: Isótopos de Pb, TIMS, Lagoa da Viração, Arquipélago de Fernando de Noronha.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos lacustres têm sido utilizados como um registro da contribuição do Pb natural e antropogênico ao longo do tempo, constituindo um arquivo da história da poluição regional (Kober *et al.* 1999).

Vários estudos foram realizados em sedimentos de lagos, em diferentes continentes, visando a investigação sobre as prováveis fontes, já que o Pb pode ter outras proveniências além da origem atmosférica (Kober *et al.*, 1999, Kwaw & Brumsack, 1999, Monna *et al.*, 2000, Bindler *et al.*, 2001). O material proveniente da ação fluvial e do intemperismo e erosão de rochas adjacentes ao lago são fontes potenciais de sedimento e podem tornar complexa a interpretação dos registros (Kober *et al.*, 1999).

A distinção entre as fontes naturais e antrópicas é possível já que o chumbo antropogênico, presente nos sedimentos, corresponde ao Pb adsorvido nos grãos, podendo ser facilmente extraído através da lixiviação com ácidos fracos (Petit *et al.*, 1984). Em contrapartida, o Pb natural ou geogênico participa da estrutura dos minerais, os quais são mais resistentes ao ataque ácido. Esta diferença é observada nas razões isotópicas de Pb medidas nestes dois componentes; é isto que torna os isótopos de Pb uma ferramenta bastante poderosa para identificar as fontes naturais e antrópicas presentes nos sedimentos, pois a composição isotópica de Pb antropogênico é, geralmente, menos radiogênica que aquela definida pelos materiais geogênicos (Patterson, 1965).

É objetivo deste trabalho apresentar análises isotópicas de Pb determinadas no material argiloso incoerente encontrado no fundo da Lagoa da Viração, na ilha de Fernando de Noronha, discutir sua variação e demonstrar uma provável ação antrópica neste ambiente supostamente pristino.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Cinco amostras referentes às profundidades de 3-4, 9-10, 13-14, 30-32, 58-60 cm foram selecionadas para este estudo. As amostras foram secas a 35°C, por 48 horas, e pulverizadas em moinho de bola. As amostras foram submetidas à dissolução total (T) através do ataque com

HF, HNO₃ e HCl em bomba tipo PARR[®], para determinação das composições isotópicas e da concentração de Pb. Para verificar a presença de Pb antropogênico, ca. de 100 mg de amostra foi lixiviada com 3ml de uma mistura de HCl 3N + HNO₃ 3,5N, por 30 minutos a 100 °C, como descrito por Gioia (2004). Após um repouso de 24 horas a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi isolado e constitui o lixiviado (L). O resíduo (R) foi dissolvido completamente seguindo o mesmo procedimento adotado para a dissolução total. A concentração de Pb foi determinada através da técnica de diluição isotópica, utilizando traçador isotópico enriquecido em ²⁰⁸Pb. As soluções foram evaporadas, convertidas para HBr 0,7N e submetidas à purificação de Pb através da técnica de troca iônica seguindo os procedimentos descritos por Babinski *et al.* (1999).

As composições isotópicas foram determinadas por Espectrometria de Massa Termo-iônica (TIMS) usando o espectrômetro de Massa da VG 354, equipado com 5 coletores tipo Faraday, usando detecção simultânea, em modo estático. Os dados foram corrigidos para o fracionamento isotópico com base nas razões obtidas no padrão de Pb comum SRM 981. A precisão analítica foi melhor que 0.1% para as razões isotópicas.

ÁREA DE ESTUDO

A Lagoa da Viração situa-se na Planície da Viração, na parte ocidental da ilha, a uma altitude em torno de 20 m e a 400 m da praia (Fig. 1). É um pequeno corpo d'água permanente com 50 m de diâmetro, lâmina d'água de 50 cm e encontra-se preenchido por material argiloso incoerente até, pelo menos, 70 cm de profundidade. A lagoa é cercada por uma vegetação nativa e recoberta por plantas aquáticas. Seu contato com o mar é feito através de um pequeno córrego intermitente. A planície é limitada a montante por um paredão rochoso de cerca de 100 metros de altura, formado por derrames ultramáficos e rochas piroclásticas intercaladas da Formação Quixaba. Essa configuração geomorfológica resulta em difícil acesso e relativa preservação da lagoa à ação antrópica.

A amostragem do material que preenche a lagoa, e que foi utilizado neste estudo, constitui um testemunho de 72 cm de profundidade. Este material foi descrito por



Pessenda *et al.* (2005) como um “sedimento” argiloso, rico em matéria orgânica nos primeiros 30 centímetros. Os teores de C orgânico variam de 14% a 2-3 cm para menos de 1% abaixo de 30 cm. A datação ^{14}C da matéria orgânica encontrada a 50 cm de profundidade forneceu uma idade de 390 anos AP, enquanto que a 72 cm foi determinada uma idade de 720 anos AP. Uma idade bem mais jovem, de 90 anos AP \pm 50 anos, foi obtida em matéria orgânica da profundidade 30-32 cm.

Um estudo sobre a mineralogia e geoquímica do material foi realizado por Oliveira *et al.* (2005) que identificaram esmectita e hematita como fases minerais predominantes; magnetita, ilmenita, anatásio e clinopiroxênio (diopsídio) ocorrem em menor quantidade. Os dados geoquímicos obtidos nestas amostras indicam grande similaridade com as rochas regionais representadas pela Formação Quixaba. Este fato, associado à presença de diopsídio e de outros minerais primários, indica que os materiais coletados na lagoa não são um material propriamente sedimentar, mas um produto pouco evoluído de alteração intempérica *in situ*, dos melaneferinitos (Oliveira *et al.*, 2005). Nos níveis superiores do testemunho analisado registra-se a presença de quantidade expressiva de matéria orgânica adicionada às fases minerais.

RESULTADOS e DISCUSSÃO

As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas nos lixiviados das cinco amostras variaram entre 1,166 e 1,235, sendo que os valores menos radiogênicos foram determinados na amostra do topo (3-4 cm) e as razões mais radiogênicas em profundidade (58-60 cm). Os valores obtidos nos resíduos, também se mostram mais radiogênicos em amostras de níveis mais profundos, mas a variação foi menor, com razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,208 (3-4 cm) e 1,242 (58-60 cm), como observado na Fig. 2.

As composições isotópicas determinadas em amostras que sofreram um ataque total mostraram valores intermediários entre aqueles observados para os lixiviados e resíduos. As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variam entre 1,197 e 1,239, correspondendo ao topo e base do testemunho, respectivamente (Fig. 2).

As concentrações de Pb determinadas nestas amostras mostram valores de 32,62 ppm no topo, que diminuem para cerca de 13 ppm para os intervalos de 9-10 e 13-14 cm. A 30-32 cm de profundidade o teor de Pb diminui para 9,3 ppm, o qual é mantido na profundidade de 58-60 cm.

É interessante observar que as razões isotópicas se tornam progressivamente mais radiogênicas, com o aumento da profundidade, até os 30-32 cm. A partir daí as composições se mantêm praticamente inalteradas até a base do testemunho (Fig. 2).

Estes resultados indicam que as amostras mais superficiais (até 13-14 cm) contêm a mistura de dois componentes, que parece persistir até a profundidade de 30-32 cm. Um deles, com composições menos radiogênicas, representa o componente antropogênico e outro, com composições mais radiogênicas, correspondem ao Pb geogênico, natural. Esta hipótese é

corroborada por estudos isotópicos realizados em rochas ultramáficas (olivina melaneferinitos, piroxênios melaneferinitos, basanitos, melaneferinitos) da Formação Quixaba por Lopes (2002) e Ulbrich *et al.* (2004). As composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, medidas nas rochas, restringe-se ao intervalo de 1,234 a 1,250 e coincidem com os valores determinados nas amostras mais profundas da Lagoa da Viração.

Diferenças significativas a partir do intervalo 30-32 cm também foram observadas por Pessenda *et al.* (2005) principalmente (i) nas razões C/N, que são bastante altas nas camadas superiores, (ii) nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ que se tornam menos negativos a partir desta profundidade, e (iii) nos teores de carbono total que diminuem de ca. 17% para menos de 1% na camada correspondente a 30-32 cm. Estas variações são indicativas que o material coletado entre 72 e 32 cm tenha sido desenvolvido diretamente a partir da rocha mãe. A partir de 32 cm, o aumento do teor de matéria orgânica e as diferenças observadas nas razões isotópicas sugerem uma influência antrópica que pode estar vinculada à introdução da planta aquática *Pistia stratiotes* na ilha (Pessenda *et al.*, 2005). Adicionalmente, em função da idade ^{14}C determinada em matéria orgânica retirada da profundidade de 30-32 cm é possível sugerir que esta ação ocorreu recentemente, há ca. 90 \pm 50 anos AP.

CONCLUSÕES

As composições isotópicas de Pb determinadas em amostras de “sedimentos” da Lagoa da Viração variam do topo para a base do testemunho amostrado. As amostras submetidas à lixiviação ácida apresentaram razões isotópicas menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,166 e 1,235) e distintas das razões medidas nos seus respectivos resíduos ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,208 e 1,242), que são mais radiogênicas. Foi também observado um aumento crescente nas razões desde o topo até a profundidade de 30-32 cm. A partir desta profundidade as razões isotópicas não apresentaram variação significativa e se assemelham àquelas determinadas nas rochas regionais, representadas pela Formação Quixaba, e que constituem o substrato da lagoa. Este comportamento pode sugerir que a atividade antrópica, se houve, ficou registrada apenas na parte superior do testemunho, datado em 90 \pm 50 anos AP. As concentrações de Pb variam de 32,62 a 9,26 ppm e também decrescem do topo para a base do testemunho, corroborando os resultados isotópicos.

REFERÊNCIAS

- Almeida, F.F.M. de, 1955. Geologia e Petrologia do Arquipélago de Fernando de Noronha. Rio de Janeiro, DNPM-DGM, Monografias 13, 181 p.
- Babinski, M.; Van Schmus, W.R.; Chemale Jr. F., 1999. Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the São Francisco basin, Brazil: implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism. *Chemical Geology*, 160:175-199.
- Bindler, R.; Renberg, I.; Anderson, N.J.; Appleby, P.G.; Emteryd, O.; Boyle, J., 2001. Pb isotope ratios of lake sediments in west Greenland: inferences on pollution sources. *Atmospheric Environment*, 35:4675-4685.



- Gioia, S.M.C.L., 2004. Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia, GO. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, UNB, 146p.
- Kober B.; Wessels, M.; Bollhöfer, A.; Mangini, A., 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Geochimica et Cosm. Acta*, 63(9):1293-1303.
- Kwaw, G. & Brumsack, H-J., 1999. Accumulation of phosphorus and heavy metals in Lake Bosumtwi, Ghana. *Terra Nostra* 99/4, Abstract Conference "Sediment 99", Bremen, p.157.
- Lopes, R.P., 2002. O Vulcanismo do Arquipélago de Fernando de Noronha, PE: Química mineral e geoquímica. Instituto de Geociências, USP, SãoPaulo. Tese de doutorado, 168 p.
- Monna, F.; Clauer, N.; Toulkeridis, T.; Lancelot, J.R., 2000. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Applied Geochem.* 15:1291-1305.
- Oliveira, S.M.B.; Favaro, D.I.T.; Pessenda, L.C.R.; Gouveia, S.E.M.; Sifeddine, A.; Menor, E.A.; Cordeiro, R.C., 2005. O material de preenchimento da Lagoa da Viração em Fernando de Noronha. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto de Galinhas, PE. Short Papers, neste volume.
- Patterson, C.C., 1965. Contaminated natural environments of man. *Archives for Environmental Health*, 11:230-237.
- Petit, D.; Mennessier, J.P.; Lamberts, L. 1984. Stable lead isotopes in pond sediments as tracer of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmospheric Environment*, 18:1189-1193.
- Pessenda, L.C.R.; Gouveia, S.E.M.; Ledru, M.P.; Sifeddine, A.; Menor, E.A.; Cordeiro, R.C.; Aravena, R.; Bendassolli, J.A.; Boulet, R.; Filizola, H.F.; Oliveira, S.M.B.; Ribeiro, A.S.; Freitas, A.M.M.; Saia, S.E.M.G.; Ricardi-Branco, F.S., 2005. Estudo multi/interdisciplinar em Fernando de Noronha (PE). X ABEQUA (submetido), 7p.
- Ulbrich, M.N.C., Marques, L.S., Lopes, R.P. 2004. As ilhas vulcânicas Brasileiras: Fernando de Noronha e Trindade. In: *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, Ed. Becca, p. 554-571.

