

## **XVI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa**

Universidade de Aveiro  
28 julho > 2 de Agosto 2024

# **Contributos da Geoquímica para um Futuro Sustentável**

Livro de Resumos · *Abstract Book*

<b>título</b>	XVI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa - Contributos da Geoquímica para um Futuro Sustentável: Livro de resumos
<b>editores</b>	Eduardo Ferreira da Silva, Carla Patinha, Nuno Durães, Carla Candeias
<b>organizações</b>	Universidade de Aveiro, Unidade de Investigação GeoBioTec, Sociedade Geológica de Portugal e Sociedade Brasileira de Geoquímica
<b>apoio</b>	Sociedade Geologica de Portugal / Sociedade Brasileira de Geoquímica
<b>editora</b>	UA Editora, Universidade de Aveiro 1ª edição, julho 2024
<b>ISBN</b>	ISBN 978-972-789-934-0
<b>DOI</b>	<a href="https://doi.org/10.48528/kdqa-r788">https://doi.org/10.48528/kdqa-r788</a>

Os conteúdos apresentados são da exclusiva responsabilidade dos respetivos autores. © Autores.  
Esta obra encontra-se sob a Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), através de fundos nacionais, pelos projectos UIDB/04035/2020 - GeoBioTec- GeoBiciências, GeoTecnologias e GeoEngenharias, financiado pela FCT, fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade-COMPETE.



**XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa**  
Universidade de Aveiro  
29 julho > 2 de Agosto 2024

# prefácio



## **XVI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa**

O XVI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa (XVI CGPLP) é realizado na Universidade de Aveiro de 28 de julho a 2 de agosto de 2024. Este evento é organizado pelo Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, o Grupo de Geoquímica da Sociedade Geológica de Portugal e a Sociedade Brasileira de Geoquímica, com o apoio da Unidade de Investigação GeoBioTec - Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias.

Com o tema “Contributos da Geoquímica para um Futuro Sustentável”, o congresso destaca o papel da Geoquímica na concretização dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, favorecendo a interdisciplinaridade e abrangendo todas as áreas do conhecimento científico.

O congresso reúne cientistas dos países de língua portuguesa para promover o intercâmbio científico entre profissionais da Geoquímica. Participarão neste evento investigadores de Portugal, Brasil, Moçambique, Angola, EUA, Marrocos e Argélia.

As atividades do XVI CGPLP incluem 6 conferências plenárias, sessões científicas com apresentações de comunicações e posters, workshops e saídas de campo, além de uma programação sociocultural. O programa científico está organizado nas seguintes áreas temáticas:

- T1: Geoquímica de processos magmáticos, metamórficos, sedimentares e hidrotermais;
- T2: Recursos minerais e energéticos e aplicações inovadoras para um futuro sustentável;
- T3: Geoquímica: sociedade, ambiente e saúde;
- T4: Processos e ciclos (bio)geoquímicos na zona crítica terrestre;
- T5: Processos geoquímicos nos oceanos, atmosfera e alterações climáticas;
- T6: Métodos analíticos, geoestatísticos e geocronologia.

Aveiro, conhecida como a “Veneza de Portugal”, é este ano a Capital Portuguesa da Cultura. Sob o lema “O ano como palco. Um cenário infinito”, Aveiro 2024 visa confirmar a cidade como um centro cultural e artístico, oferecendo um calendário intenso de atividades que enriquecerá também o programa do congresso.

A Comissão Organizadora agradece a todos os que contribuíram para a realização deste evento, com especial menção aos apoios da Fundação para a Ciência e Tecnologia, Câmara Municipal de Aveiro, Museu de Aveiro, American Corner, Associação de Municípios do Carvoeiro, Termas de São Pedro do Sul, Soquímica, LECO e Precious Criterium.

Desejamos as boas-vindas a todos os congressistas e esperamos que este fórum promova o encontro e reencontro de cientistas, incentivando o intercâmbio científico e tecnológico e a colaboração entre instituições e investigadores.

**Eduardo Ferreira da Silva**  
**Presidente da Comissão Organizadora**



XVI Congresso de Geodésia  
dos Países de Língua Portuguesa  
Universidade de Aveiro  
29 julho - 2 de agosto 2024

# **comissão organizadora local**



- > **Eduardo Anselmo Ferreira da Silva**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Nuno Miguel dos Santos Durães**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Maria do Rosário Mascarenhas de Almeida Azevedo**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Carla Alexandra Figueiredo Patinha**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Álvaro José Barbosa de Sousa**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Carla Maria Lopes Candeias**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Luis Miguel da Silva de Moraes**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Ricardo Lionel Gonçalves Correia**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Cristina do Céu Silva Andrade Pereira**, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > **Pedro Emanuel Pato Martins**, Universidade de Aveiro (Portugal)



XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa  
Universidade de Aveiro  
29 julho a 2 de Agosto 2024

# **comissão organizadora internacional**



- > **André Buta Neto**, Director Nacional dos Recursos Minerais de Angola (Angola)
- > **Maria de Lurdes da Silva Rosa**, Sociedade Brasileira de Geoquímica (Brasil)
- > **Deolinda Maria dos Santos Flores Marcelo da Fonseca**, Universidade do Porto (Portugal)
- > **Maria Elisa Preto Gomes**, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (Portugal)
- > **José Carlos Kullberg**, Sociedade Geológica de Portugal (Portugal)Comissão



# **comissão científica do congresso**



- > Alcides José Sousa Castilho Pereira, Universidade de Coimbra (Portugal)
- > Amadeu Muchangos, Universidade Eduardo Mondlane (Moçambique)
- > Amélia Paula Dias dos Reis, Universidade do Minho (Portugal)
- > Amy Mcadam, NASA (USA)
- > Ana Rita Gonçalves Neves Lopes Salgueiro, Universidade Federal do Ceará (Brasil)
- > Anabela Ferreira de Oliveira Cachada, Universidade do Porto (Portugal)
- > André Sampaio Mexias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil)
- > António Olímpio Gonçalves, Universidade Agostinho Neto (Angola)
- > Beatriz Valle Aguado, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > Bernardino Bernardo, Universidade Pedagógica de Maputo (Moçambique)
- > Carla Alexandra de Figueiredo Patinha, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > Carlos Siqueira Bandeira de Mello (Brasil)
- > Cassio Roberto da Silva, Serviço Geológico do Brasil-SBG/CPRM (Brasil)
- > Cristina Carvalho Veiga-Pires, Universidade do Algarve (Portugal)
- > Daud Jamal, Universidade Eduardo Mondlane (Moçambique)
- > Deolinda Maria dos Santos Flores Marcelo da Fonseca, Universidade do Porto (Portugal)
- > Eduardo Anselmo Ferreira da Silva, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > Estevão Sumburane, Universidade Eduardo Mondlane (Moçambique)
- > Fernando António Leal Pacheco, Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro (Portugal)
- > Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > Helena Maria Sant'Ovaia Mendes da Silva, Universidade do Porto (Portugal)
- > Isabel Margarida H.R. Antunes, Universidade do Minho (Portugal)
- > Isidro Manuel, Consultor Independente (Moçambique)
- > João Marques, Gondwana Empreendimentos Lda (Moçambique)
- > João Mata, Universidade de Lisboa (Portugal)
- > Jorge Carvalho de Lena, Universidade Federal Ouro Preto (Brasil)
- > Jorge Manuel Espinha Marques, Universidade do Porto (Portugal)
- > Jorge Manuel Pessoa Girão Medina, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > José Carlos Kullberg, Universidade Nova de Lisboa (Portugal)
- > José de Araújo Nogueira Neto, Universidade Federal de Goiás (Brasil)
- > José Francisco Horta Pacheco dos Santos, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > José Virgílio de Matos Figueira Cruz, Universidade dos Açores (Portugal)
- > Lopo Vasconcelos, Universidade Eduardo Mondlane (Moçambique)
- > Luis Vitor Duarte, Universidade de Coimbra (Portugal)
- > Luís José Proença de Figueiredo Neves, Universidade de Coimbra (Portugal)
- > Luiz Carlos Bertolino, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro (Brasil)
- > Maria do Rosário Mascarenhas Azevedo, Universidade de Aveiro (Portugal)
- > Maria dos Anjos Marques Ribeiro, Universidade do Porto (Portugal)
- > Maria Elisa Preto Gomes, Universidade Trás-os-Montes e Alto Douro (Portugal)
- > Maria da Conceição Freitas, Universidade de Lisboa (Portugal)
- > Maria Luísa Morais, Universidade Agostinho Neto (Angola)
- > Maria João Batista, Laboratório Nacional de Energia e Geologia (Portugal)
- > Maria do Rosário Carvalho, Universidade de Lisboa (Portugal)
- > Nuno Miguel dos Santos Durães, Universidade de Aveiro (Portugal)



- > Regina Binotto, Petrobras (Brasil)
- > Rômulo Simões Angélica, Universidade Federal do Pará (Brasil)
- > Rui Manuel Soares Dias, Universidade de Évora (Portugal)
- > Salvador Mondlane, Universidade Eduardo Mondlane (Moçambique)
- > Sónia Silva, Universidade de Cabo Verde (Cabo Verde)
- > Telmo Manuel Bento dos Santos, Universidade de Lisboa (Portugal)
- > Valderez Pinto Ferreira, Universidade Federal de Pernambuco (Brasil)
- > Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, Escola de Engenharia de São Carlos, USP (Brasil)



XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa  
Universidade de Aveiro  
29 julho - 2 de Agosto 2024

# Índice por resumo

## plenárias

- 2 Vulcanismo e a água: exemplos de como as emissões vulcânicas afetam a geoquímica da água a partir de casos de estudo dos Açores (Portugal)
- 3 Sedimentos Exóticos e Isótopos Radiogénicos de Nd e Sr
- 4 Geochemistry analyses in terrestrial planetary analog environments
- 5 Environmental Organic Geochemistry and the main organic pollutants
- 6 The vital role of soil health in sustainable development
- 7 Previsão de deslizamentos em áreas urbanas densas: um estudo de caso no Município do Rio de Janeiro (Brasil)

## resumos

### tema 1, geoquímica de processos magmáticos, metamórficos, sedimentares e hidrotermais

- 9 Effectiveness of three fingerprinting techniques to correlate oil seeps: biomarkers, diamondoids, and multi-elemental analysis
- 10 Origin and evolution of the Middle Atlas Volcanic Field (Morocco): a volcanological, petrological, mineralogical and geochemical perspective
- 11 signatures and processes controlling the composition of thermal waters from Fogo and Furnas volcanoes, São Miguel (Azores, Portugal)
- 12 High-K calcium-alkaline granitic magmatism Cryogenian (624 Ma) in the South of the Borborema Province, Brazil: Glória Sul Stock
- 13 Evolution of cryogenian myaskitic magmatism in the southern Bahia alkaline province (northeast Brazil)
- 14 Variações químicas das saponitas do pré-sal nas Bacias de Campos e Santos (Brasil)
- 15 Argilominerais de basaltos e sua relação com a arquitetura de derrames – o caso do Grupo Serra Geral da Província Magmática Paraná Etendeka no sul do Brasil
- 16 Cretaceous Volcanism Petrogenesis in the Santos Basin (Brazil)
- 17 Central Atlantic Magmatic Province LIP in the Parnaíba Basin (Brazil): Age and Geodynamics Scenarios
- 18 The possible role of assimilation processes in the genesis of the marginal diorite sequence of the Beja Layered Gabbroic Sequence
- 19 Análise litogeoquímica de rochas meta-ígneas do Sector Montemor-Ficalho (SW da Zona de Ossa-Morena): implicações geodinâmicas
- 20 Petrochronology of the metamorphic belt located west of the Porto-Tomar Shear Zone: Variscan geodynamic implications
- 21 Remobilização elementar em rochas magmáticas e metamórficas de alto grau: análise in situ e condicionantes geológicos no contexto do

- afloramento crítico do Rio Almansor, Zona de Ossa Morena (ZOM)
- 22 P-T constraints from pseudosection modelling of the anatectic complexes of the Central Iberian Zone (Portugal)
- 23 Sulfur Differentiation via Open-System Programmed Pyrolysis and Oxidation: a study case from the Barra Velha Formation (Santos Basin, offshore Brazil)
- 24 Formação e evolução geoquímica do Complexo Migmatítico do Gerês
- 25 Constrangimento metamórfico do percurso P-T-t do Complexo Migmatítico do Gerês – dados preliminares
- 26 Geochemistry of ultramafic rocks from Cabeço de Vide (Portugal): a unique analog for understanding serpentinization on Mars
- 27 Em busca do zircónio perdido em rochas básicas da Zona Centro-Ibérica
- 28 Litogeoquímica da Bacia Carbonífera do Douro: caso de estudo no Setor do Couto Mineiro do Pejão
- 29 The Ediacaran-Cambrian transition in the Évora-Aracena Metamorphic Belt, Ossa-Morena Zone, SW Iberia: a preliminary geochemical analysis
- 30 Padrões de zircão detrítico vs herdado: análise preliminar do Maciço Ibérico enquanto caso de estudo
- 31 Litogeoquímica do Meteorito Campos Sales
- 32 Geochemistry analyses in terrestrial planetary analog environments
- 33 Geochemical synthesis of West African Craton carbonatites
- 34 Petrology and geochemistry of carbonatites and associated mafic intrusive rocks in the “Eye of Africa” structure (Northern Mauritania)
- 35 Petrografia, e geoquímica do plutonito granítico de Pedrógão Grande (centro de Portugal)
- 36 Perfil de alteração no Monte Barro, Ilha do Fogo (Cabo Verde) – geoquímica, mineralogia e cristalquímica
- 37 The Juncals late-post-kinematic Variscan granite (Central Iberian Zone): emplacement age, zircon inheritance and provenance
- 38 A água mineral natural de São Pedro do Sul: análises e reflexões sobre o seu quimismo no contributo do seu modelo hidrogeológico
- 39 Granitos peraluminosos da região de Mondim de Basto, Portugal. Uma possível fonte de metais raros?
- 40 Materiais fósseis sob influência de atividade vulcânica: potenciais limitações para reconstrução paleoambiental e datação
- 41 Unravelling the impact of (micro-)plastics in agricultural soils in the Euroregion Galicia and Minho: preliminary results
- 42 Unveiling sulfide and oxide mineralization processes in the Beja Layered Gabbroic Sequence using magnetite trace element composition
- 43 Geochemical and ages of plutonic suites (Cryogenian-Ediacaran) in the Macururé geologic domain, Southern Borborema Province, Northeastern Brazil

## **tema 2, recursos minerais e energéticos e aplicações inovadoras para um futuro sustentável**

- 45 Geologia, mineralogia e química mineral do depósito sulfetação intermediária Santa Maria, Minas do Camaquã - RS - Brasil
- 46 Ocorrências de ouro no NW Moçambique: um estudo petrográfico e químico para o ensaio do modelo de mineralização
- 47 Alterações mineralógicas e geoquímicas de argilas esmectíticas do Alentejo por maturação
- 48 Mineralogia e geoquímica do carbonatito do Xiluvo (Moçambique): contribuição para a avaliação do seu potencial económico
- 49 Integrating nature-based technologies for eco-friendly dye removal in textile wastewater treatment
- 50 Avaliação do impacto ambiental devido a um derramamento de óleo a partir de experimento controlado utilizando isótopos ambientais e radiocarbono
- 51 Geological aspects and characterization of the kaolin in the region of Equador / RN - Brazil
- 52 Application of mining waste from the Tinoca Mine (Portugal) in geopolymer-based construction materials
- 53 Estruvita e analcima derivadas de resíduos minerais amazônicos combinadas com Mg-bentonita para reposição de nutrientes nos solos altamente intemperizados
- 54 O Método de Rietveld aplicado ao refinamento de dolomitas da Margem Equatorial brasileira e do Pré-Sal da Bacia de Santos: uma estimativa da porosidade com base em parâmetros cristalquímicos
- 55 Mineralogia e geoquímica dos “tailings” de uma antiga mina de Pb-Zn, centro de Portugal: avaliação dos teores de Pb, Zn e de REEs
- 56 Influence of water alternating gas on the compositional gradation of oil accumulations in pre-salt reservoirs by gcxgc-tofms
- 57 Evaluation of drilling fluids in chemical and geochemical characteristics of crude oils
- 58 Geochemical mapping of the Beja Layered Gabbroic Sequence based on pXRF data: implications for petrogenesis and mineral exploration
- 59 Organophilized palygorskite applied for herbicide removal from wastewater
- 60 Influence of the earthen material properties in KOH alkali-stabilized adobes
- 61 Incorporação do fosfogesso em argilas para produção de tijolos cerâmicos e avaliação de sua resistência mecânica: uma proposta sustentável
- 62 Caracterização geoquímica do depósito de ouro de Tchiquele (Angola): resultados preliminares
- 63 Mineralogical, geochemical and technological characterization of Halloysite formed by chemical weathering of pegmatites located in southeastern Brazil

## **tema 3, geoquímica, sociedade, ambiente e saúde**

- 65 Elementos potencialmente tóxicos em solos de um antigo complexo industrial inserido numa área protegida (Cabo Mondego, Portugal)
- 66 Determinação de elementos terras raras (ETR) em águas do Distrito Federal (Brasil Central)
- 67 Avaliação da remoção de elementos traços em sistemas wetlands construídos em escala piloto, operando com fluxo superficial e subsuperficial.
- 68 Avaliação da proposta de revisão da norma de gestão de resíduos sólidos brasileira em relação aos resíduos da mineração: Riscos associados a ausência de uma abordagem geoquímica de avaliação dos resíduos
- 69 Evaluation of potential contamination in graveyard topsoil: a case study in Viseu district (Portugal)
- 70 Investigating contamination indexes and mobility processes in mine-stream sediments systems (Central Portugal)
- 71 Desafios na gestão da água em territórios indígenas – um exemplo na Amazônia (Brasil)
- 72 Bentonites for wines filtration
- 73 Investigação geoquímica aplicada à caracterização de sítios contaminados
- 74 Caracterização e avaliação do potencial de contaminação de resíduos mineiros da antiga Mina de Regoufe
- 75 Impacte de um incêndio rural na Serra da Estrela: erosão do solo e transporte para linhas de água
- 76 Passivo ambiental da mineração no Vale do Ribeira (Brasil): uma análise da contaminação
- 77 Avaliação do grau de degradação da Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro, Brasil) através de técnicas geoquímicas e organopetrográficas
- 78 Remediação de areia oleosa usando agente de limpeza verde e responsivo à salinidade
- 79 Impacte de um incêndio rural sobre a composição química da água superficial e subterrânea – Serra da Estrela (Centro de Portugal)
- 80 Novos dados para a caracterização geoquímica e petrográfica de biochar obtidos através de biomassa de diferentes origens: um contributo para a avaliação da estabilidade do carbono em contexto geológico
- 81 Using elemental concentrations and dust loadings as metrics of human exposure to potentially toxic elements in kindergarten indoor dust
- 82 Predição de drenagem ácida de rochas (DAR): comparação entre os métodos cinéticos P387A (AMIRA, 2002) e D5744 (ASTM, 2018)
- 83 Dispersão do chumbo proveniente da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, Boquira, Bahia (Brasil)
- 84 Disponibilidade do chumbo em sedimentos: da metalurgia de chumbo COBRAC/PLUMBUM, localizada em Santo Amaro, até à Baía de Todos os Santos, Bahia (Brasil)

- 85 Origens, distribuição espacial e potencial de contaminação por arsênio no Quadrilátero Ferrífero, Brasil: índices de qualidade aplicados à Bacia do Rio das Velhas
- 86 Determinação de valores do background geoquímico em solos do entorno da área afetada pelo rompimento da Barragem de Rejeitos de Córrego do Feijão, Brumadinho, Província Mineira do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais (Brasil)
- 87 Avaliação da contaminação por cromo na Província Mineira do Quadrilátero Ferrífero (Brasil) - aplicação de índices geoquímicos de qualidade
- 88 Avaliação do estado de qualidade ecológica da Baía de Sepetiba (SE Brasil) com base em indicadores geoquímicos e bióticos
- 89 Avaliação da qualidade ambiental de sistemas costeiros: um estudo de caso na Baía de Guanabara (SE Brasil)
- 90 Caracterização e distribuição de resíduos mineiros na antiga mina de São Domingos
- 91 Temporal and seasonal variation of water geochemistry in an old Sn>W mining area, central Portugal
- 92 Road dust risk assessment of an urban area in Africa
- 93 Maritime and lagoon beaches sediments geochemistry and evaluation of microplastics retention
- 94 Tracing the origin of metal(loid)s in alluvial soils of Baixo Vouga Lagunar: assessing inputs from stream sediments
- 95 Caracterização das águas termais e dos peloides empregues nos programas terapêuticos das Termas de Vizela
- 96 Caracterização de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos numa escombreira afetada por autocombustão no Complexo Mineiro do Pejão
- 97 Previsão de deslizamentos em áreas urbanas densas: um estudo de caso no Município do Rio de Janeiro
- 98 Ocorrência de metais em solos do norte de Portugal: um estudo em duas bacias hidrográficas com ocupação distinta
- 99 *Odontarrhena serpyllifolia* nos solos ultramáficos do maciço de Bragança: perspetivas para fitominação de níquel
- 100 Geochemical and botanical studies of the Cambarinho Botanical Reserve (Serra do Caramulo)
- 101 Understanding the evolution of Ria de Aveiro: insights from sedimentological and geochemical data of a vertical sediment core
- 102 Unravelling the impact of (micro-)plastics in agricultural soils in the Euroregion Galicia and Minho: preliminary results

#### **tema 4, processos e ciclos (bio) geoquímicos na zona crítica terrestre**

- 103 Elementos de terras raras associados a sedimentos com elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos, padrão geoquímico do Quadrilátero Ferrífero, SE (Brasil)

#### **tema 5, processos geoquímicos na dinâmica oceânica, atmosfera e alterações climáticas**

- 104 Elementos de terras raras associados a sedimentos com elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos, padrão geoquímico do Quadrilátero Ferrífero, SE (Brasil)
- 106 Determinação de metais no material particulado atmosférico (MP<sub>10</sub>) do Distrito Federal, Brasil Central
- 107 Geochemical characterization of sandstones and carbonates from the southeastern coast of the South Atlantic: as a tool for Holocene climate reconstruction
- 108 Variação diária do fluxo de CO<sub>2</sub> num lago vulcânico: Lagoa do Congro (São Miguel, Açores)
- 109 Geochemical investigation of petroleum hydrocarbons on urban beaches in Salvador
- 110 Desenvolvimento de protocolos para estudo da dinâmica do carbono do solo utilizando a técnica <sup>14</sup>C-AMS no LAC-UFF
- 111 Dynamics of petroleum hydrocarbons in environmental matrixes: study and influence of weathering
- 112 Proveniência de sedimentos na costa sul-sudeste do Brasil: uma perspectiva a partir dos elementos terras raras
- 113 Caracterização Geoquímica do evento anóxico oceânico 1b na Bacia do Araripe (Brasil)
- 114 Particularidades mineralógicas e geoquímicas das Margas Chocolate do Toarciano inferior da Bacia Lusitânica

#### **tema 6, métodos analíticos, geoestatísticos e geocronologia**

- 116 Geoquímica e geoquímica isotópica (U-Pb e Sm-Nd) do vulcanismo bimodal do Rifte Araí, Norte da Faixa Brasília, Margem Oeste do Cráton do São Francisco
- 117 U-Pb and Lu-Hf data in zircon from the Douro-Beiras Supergroup (North of the Porto-Viseu Metamorphic Belt, Central Iberian Zone)
- 118 Medidas preliminares de razões isotópicas de lítio e boro por TOF-SIMS em turmalinas oriundas da Província Borborema, Estado do Ceará, Brasil
- 119 Análise comparativa de dois métodos de capacidade de troca capacidade de troca catiónica em argilas
- 120 The relevance of metallic species for monitoring acidity in mine waters: statistical modeling for highly contaminated sites
- 121 Análise isotópica de solo em áreas úmidas no Litoral Norte do Estado da Bahia (Brasil)
- 122 Geoquímica, mineralogia e datação absoluta por luminescência - contributos para a paleoreconstrução do sítio arqueológico Malhada da Orada, Alentejo (Portugal)

# conferências plenárias



## **Vulcanismo e a água: exemplos de como as emissões vulcânicas afetam a geoquímica da água a partir de casos de estudo dos Açores (Portugal)**

**José Virgílio Cruz**, Faculdade de Ciências e Tecnologia e Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores, Ponta Delgada (Portugal)

### **Resumo**

A atividade vulcânica passada e presente implica impactos físicos e químicos sobre o meio ambiente, em geral, e sobre a água, em particular. Estes impactos podem ser detetados a várias escalas espaciais e temporais, e resultam, entre outros aspetos, da transferência de massa e de calor de profundidade até às massas de água mais superficiais. A ocorrência de manifestações hidrotermais persistentes ou temporárias são um exemplo dos efeitos da interação entre a atividade vulcânica e o meio circundante. Entre as diversas manifestações hidrotermais observadas nos Açores salientam-se as numerosas nascentes de água mineral, muitas das quais termais ou frias gasocarbónicas. Estas águas apresentam uma mineralização muito variável, são predominantemente ácidas a levemente alcalinas, de fácies bicarbonatada sódica a cloretada sódica, embora também ocorram águas sulfatadas sódicas. A utilização de isótopos estáveis permitiu estabelecer uma origem meteórica para estas águas, assim como estabelecer que nalgumas descargas o carbono e o enxofre mostram uma assinatura tipicamente mantélica. Por outro lado, o estudo da razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  permite inferir que a interação água-rocha é um processo modificador da composição da água subterrânea de grande relevância. Contudo, no arquipélago dos Açores, a assinatura geoquímica resultante da atividade vulcânica também pode ser observada noutros reservatórios do ciclo da água. Com efeito, a própria composição da água da chuva pode ser alterada pela dissolução de gases solúveis e aerossóis presentes nas emissões vulcânicas de campos fumarólicos. Um estudo recente sobre amostras de água da chuva recolhidas nas proximidades destes campos, em vulcões ativos da ilha de São Miguel, mostra que ocorre um enriquecimento em Cl e  $\text{SO}_4$ , assim como nalguns elementos menores e em traço, como sejam o Al, Fe, Mn, Ni, Cu, La, Ce, e Sm. Os resultados sugerem que, para além da influência marinha e de poeiras continentais sobre a composição da água da chuva, algumas amostras evidenciam uma assinatura vulcânica resultante da dissolução de aerossóis emitidos nas fumarolas, o que é igualmente corroborado por um valor mais baixo da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  comparativamente ao esperado apenas a partir de uma fonte marinha.

Relativamente às massas de água de superfície, verifica-se que a emissão de gases a partir de lagos vulcânicos pode ser significativa, pois são a interface entre os sistemas magmáticos/hidrotermais e a atmosfera, recebendo contribuições vulcânicas da profundidade. Tal explica que algumas destas massas de água sejam grandes emissores de voláteis para a atmosfera. A maioria dos lagos nos Açores são de baixa atividade, embora a emissão global de  $\text{CO}_2$  esteja estimada em  $171 \times 10^3$  t/ano. Nalgumas massas de água estudos desenvolvidos nos últimos anos mostram valores de emissões de  $\text{CO}_2$  muito relevantes mesmo a nível global, como por exemplo nas Lagoas das Furnas ( $\sim 508$  t/km<sup>2</sup>.dia) e da Furna do Enxofre (321 t/km<sup>2</sup>.dia), com origem geogénica de profundidade, para além de um contributo biogénico. Relativamente às emissões de  $\text{CH}_4$  não existem dados disponíveis sobre as emissões globais a partir de lagos vulcânicos. Tal motivou o desenvolvimento de um projeto em lagos dos Açores, ainda em curso, com recurso a amostragens com câmaras estáticas flutuantes. Os resultados preliminares sugerem a ocorrência de emissões mais elevadas nas lagoas em que o contributo geogénico tinha sido identificado, com valores máximos da ordem de 0,098 g/m<sup>2</sup>.dia na Lagoa da Furna do Enxofre. A futura identificação da comunidade microbiana nos sedimentos de fundo dos lagos, com foco nas bactérias redutoras de sulfato e archaea metanogénicas, permitirá diferenciar entre as fontes geogénica e biogénica associadas a estas emissões de  $\text{CH}_4$ .

**Palavras-Chave:** Vulcanismo; Hidrogeoquímica; Manifestações hidrotermais; Limnologia; Açores



## Sedimentos Exóticos e Isótopos Radiogénicos de Nd e Sr

**José Francisco Horta Pacheco dos Santos**, Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro. Campus de Santiago. 3800-003 Aveiro. Portugal

### Resumo

A palestra incidirá sobre o uso de isótopos radiogénicos de Nd e Sr em estudos de proveniência, utilizando-se o exemplo de sedimentos do talude continental da Galiza. Serão recordados resumidamente os principais gerais dos sistemas isotópicos Rb-Sr e Sm-Nd, e ainda como as razões isotópicas de Sr e Nd variam entre manto e crosta e entre vários setores da crosta. Seguidamente, abordar-se-á como essas noções se aplicam a sedimentos, recorrendo-se ao estudo de amostras recolhidas em sondagens ao largo da Galiza. Nesses sedimentos existem níveis, correspondentes aos chamados eventos de Heinrich, em que se encontra material detrítico exótico, transportado por icebergues no Pleistocénico terminal, cuja origem pode ser estudada com a ajuda de isótopos radiogénicos.

**Palavras-chave:**  $^{43}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ;  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ; Estudos de proveniência; Províncias crustais; Bacia Interior da Galiza

## Geochemistry analyses in terrestrial planetary analog environments

Amy C. McAdam, NASA/GSFC, Greenbelt, MD 207710

### Abstract

Field campaigns in terrestrial planetary analog environments enable researchers to study natural materials and processes relevant to understanding materials and processes on other planetary bodies. They also enable testing of instrumentation and operations concepts comparable to those which are, or will be, used by robotic and crewed missions to planetary surfaces. Here I will discuss field and laboratory geochemistry analyses carried out in support of studies of analog sites in New Mexico, Hawaii, Iceland, and Antarctica.

Field studies in New Mexico took place at Kilbourne Hole as part of the Solar System Exploration Virtual Institute RISE2 (Remote, In situ, and Synchrotron Studies for Science and Exploration 2) team. Kilbourne Hole features explosive volcanic deposits similar to those in the Moon's Taurus Littrow Valley, and the RISE2 team has investigated the eruptive and alteration history of the deposits as well as tested field-portable instruments and mission concepts of operations. Field investigations in Hawaii took place during Goddard Instrument Field Team (GIFT) expeditions to lava tubes on Mauna Loa volcano, and Goddard's Fundamental Laboratory Research (FLaRe) program funded laboratory analyses of samples returned from the field site. The lava tubes contain a variety of alteration minerals derived from basalt-water interactions, and likely lava tubes have been imaged on Mars. Studies of the mineralogy and microbiology of these subsurface environments can have implications for martian habitability and astrobiology. For example, our studies of the tube's microbial communities indicated extreme niche partitioning associated with cm-scale differences in mineralogy or environmental conditions (e.g., dark vs. some light availability). Field investigations in Iceland were carried out during a GIFT expedition to Holuhraun, a recent (2014-2015) flood basalt eruption. Our team's goal was to assess early basalt alteration products associated with fumaroles and meteoric water at this very young basaltic lava field and we found that Na and Na,Mg-sulfates were particularly abundant. These minerals are very soluble, consistent with them being early alteration products, and they may occur on Mars in volcanic settings sheltered from later fluid interactions relatively late in Mars history. Finally, Antarctic field samples were several soils obtained from the Davis-Ward region of the Central Transantarctic Mountains. These soils were developed from Mars-analog basaltic materials in a cold, dry Mars-like environment. The soils contained several highly soluble salts also observed during in situ analyses of Martian soils, as well as silicate alteration products including smectite clay minerals. This may indicate that the low water-to-rock soil environments that preserved soluble salt-bearing soils on Mars could still be sufficient to alter basaltic primary materials to produce smectite clay minerals.

Though the field investigations described here spanned a range of goals and results, overall the geochemical analyses at the analog field sites, together with laboratory analyses of samples from those sites, helped to answer science questions relevant to studies of the geologic and environmental history of Mars and the Moon. The results of these field studies can also inform the development and use of in situ geochemistry instruments during robotic and crewed missions to other planetary bodies.

**Keywords:** Alteration; Mars; Mineralogy; Planetary; Instruments

## Environmental Organic Geochemistry and the main organic pollutants

**João Graciano Mendonça Filho**, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Dpto Geologia - Instituto de Geociências (Brasil)

### Abstract

Environmental organic geochemistry is an interdisciplinary field that investigates the presence, distribution, transformation, and impact of organic compounds in the environment. This area of study integrates principles from chemistry, geology, biology, and environmental science to understand how natural processes and human activities influence organic substances in various environmental compartments, such as soil, water, air, and sediments. The objectives of Environmental Organic Geochemistry include: (i) Source identification, determining the natural and anthropogenic origins of the organic compounds; (ii) Study of the movement and distribution of these compounds within and between environmental media (soil, water, air, and sediments); (iii) Investigation of chemical and biological reactions that organic compounds undergo in the environment, such as biodegradation, photodegradation, and sorption; and, (iv) Assessment of the effects of organic compounds on human health, the biome, and overall environmental quality using analytical techniques such as Liquid and Gas Chromatography (LC and GC) for separating and identifying the organic compounds in complex mixtures; Mass Spectrometry (MS) for providing detailed molecular composition and structure of organic compounds; Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy for determining the chemical structure of organic molecules, in addition to others. Thus, the main organic pollutants, which are chemicals that can cause significant environmental and health issues, often originate from various sources, including industrial, agricultural, and residential activities as in the case of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) formed by incomplete combustion of fossil fuels, wildfires, and industrial processes; Volatile Organic Compounds (VOCs) originated by vehicle emissions, industrial solvents, cleaning products, and paints, including Benzene, Carbon tetrachloride, Dichlorobenzene, Ethylene glycol, Formaldehyde, Methyl chloride, Tetrachloroethylene, Toluene, Xylene, among others; those for agricultural use for pest and weed control (Pesticides and Herbicides); and the so-called POPs (Persistent Organic Pollutants) from industrial sources, waste incineration, and pesticide application such as Polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins, and DDT (Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane). These components, as organic pollutants, have negative impacts on natural systems, many of them presenting carcinogenic potential, negative effects on aquatic life and air quality, high resistance to environmental degradation, and bioaccumulation in the food chain, causing respiratory problems, chronic toxicity, toxic effects on non-target species, endocrine disruption, and cancer, and many of them can still contribute negatively to ground-level ozone formation. Therefore, environmental organic geochemistry is crucial for understanding the processes that determine the behavior and impacts of organic compounds in the environment. By investigating the sources, distribution, transformation, and effects of these pollutants, researchers can develop effective strategies to mitigate pollution, protect human health, and preserve ecosystem integrity.

**Keywords:** Environmental organic geochemistry; Organic contaminants; Organic pollutants

## The vital role of soil health in sustainable development

**Anabela Cachada**, CIIMAR - Interdisciplinary Centre of Marine & Environmental Research, Terminal de Cruzeiros do Porto de Leixões, 4450-208 Matosinhos, Portugal; Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Rua do Campo Alegre, s/n, 4169-007 Porto (Portugal)

### Abstract

Soil is a non-renewable resource that provides fundamental services which sustains life on earth. In fact, all our human activities are somehow related to soil. For that reason, the importance of soil health has also been recognized at global level. Indeed, soil is addressed in many global policy frameworks, including the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), being unquestionable the importance of healthy soils and a sustainable land use to achieve them. However, soil degradation – “change in the soil health status resulting in a diminished capacity of the ecosystem to provide goods and services for its beneficiaries” (FAO) - is accelerating across worldwide. Soil contamination, one of the major causes of soil degradation, leads to a decline in soil quality and biodiversity, which in turn reduces the soil's capacity to perform ecosystem functions (e.g. organic matter decomposition, carbon sequestration, nutrient and water cycling and purification) and thus to provide essential ecosystem services. Moreover, contaminants present in soils can be transferred into the food chain or to aquatic systems, posing a risk to animal and human health.

The societal challenges that we are facing today are mostly related to the urgent need to evolve towards a sustainable development of societies, which will require, among others, the development of new forms of less polluting production, the increase in the life cycle of materials with the recovery of waste, and the rehabilitation of seriously degraded and overexploited natural resources, on which we are strictly dependent. Soils are one of those resources and agriculture is, on the one hand, one of the sectors most affected by the degradation of this resource and, on the other hand, one of the main causes of this problem. The implementation of sustainable practices in agriculture that will minimize or even restore soil degradation is therefore a key issue to achieve not only SDGs but also goals of EU Green Deal and related Strategies (e.g.: Biodiversity, Climate Adaptation, Soil, Farm to Fork and CAP). Indeed, the conversion to organic farming is pointed by EU as a tool to promote healthy and environmentally friendly food systems. However, the advantages of organic farming (both environmental and economic) are still controversial, particularly due to the high amount of Cu used. Particularly, the use of Cu-based fungicides in viticulture for centuries has resulted in the long-term accumulation of this trace element in soils. In the Douro Region, well known by the production of Porto wine, along with the existence of very old vineyards, there is a growing number of vineyards in organic production mode, and thus, soils contamination by Cu is of special concern in the region. Considering the economic and ecological importance of the Douro landscapes, it is of utmost importance to assess the impact of this activity on soil's health and to evaluate the feasibility of different solutions to restore the health of Cu polluted vineyard soils. However, the success of the implementation of more sustainable practices or of the rehabilitation measures is strongly dependent on the nature of soils and their geochemistry. Indeed, the Douro vineyards case study shows that soil geochemistry is fundamental, providing critical information that supports sustainable management practices and environmental rehabilitation measures.

**Keywords:** Soil contamination; Ecosystem services; Vineyards; Copper fungicides; Soil geochemistry

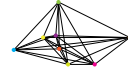
## Previsão de deslizamentos em áreas urbanas densas: um estudo de caso no Município do Rio de Janeiro (Brasil)

Sónia Maria Lima Silva, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

### Resumo

Deslizamentos representam uma ameaça significativa à infraestrutura urbana, especialmente em áreas propensas a desastres. A alta densidade populacional, a recorrência de chuvas intensas e a falta de mapeamento eficaz aumentam a gravidade potencial desses eventos. O município do Rio de Janeiro (1.200 km<sup>2</sup>) foi escolhido como área de estudo devido à sua exposição a deslizamentos e à disponibilidade de dados, oferecendo oportunidade única para este estudo. A complexa topografia e ocupação do solo do município trazem concomitantemente desafios e importância ao projeto. Embora exista um modelo preditivo atual, há necessidade de ferramentas mais dinâmicas que se adaptem a diferentes cenários para previsões mais precisas. O objetivo desta pesquisa é criar um modelo preditivo dinâmico (espaço-temporal) de deslizamentos que combine a análise da suscetibilidade do terreno com dados históricos de precipitação. A originalidade do projeto está na capacidade de adaptação da modelagem dinâmica e espaço-temporal da suscetibilidade a deslizamentos em áreas densamente povoadas. A coleta inicial de dados topográficos, inventário de deslizamentos e informações pluviométricas foi concluída, criando uma base de dados robusta. Colaborações com instituições locais, como o Instituto Pereira Passos (IPP) e a Fundação Instituto de Geotécnica do Município do Estado do Rio (Geo-RIO), garantiram o acesso a um modelo digital de terreno e imagens de sensor remoto de alta resolução espacial. A metodologia compreendeu a coleta do inventário de deslizamentos, disponibilizado pela Geo-RIO, abrangendo dados geomorfológicos, topográficos, do tipo de solo e meteorológicos, como: precipitação acumulada e intensidade da chuva. Para criação do mapa de suscetibilidade foi utilizado o Modelo Aditivo Generalizado e Efeito mistos (GAMM) na linguagem R. A integração de dados de precipitação associados à temporalidade dos deslizamentos permite a previsão espaço-temporal desses eventos. A aferição da acurácia do modelo foi feita com validação cruzada temporal e espacial, utilizando a curva ROC e a área sob a curva ROC. As variáveis investigadas incluíram: altitude; declividade; curvatura; Índice de posicionamento topográfico; morfologia; solos; geologia; e cobertura do solo. Modelos preditivos estáticos (espaciais) mostraram eficácia superior ao modelo heurístico disponível. Desafios incluem imprecisões nos dados de deslizamentos e tendências nos dados coletados. Para mitigar esses problemas, a modelagem utilizará unidades de declive e modelos estatísticos avançados, como os modelos de efeitos mistos, que ajudam a lidar com a variabilidade espacial e temporal dos dados. O produto final será uma aplicação web de previsão abrangente que considere as condições ambientais atuais (estáticas) e dinâmicas, aprendendo com eventos climatológicos passados para detectar áreas suscetíveis a deslizamentos. A aplicação poderá, futuramente, incluir dados espaciais de diversas fontes, como bases de dados geoquímicos utilizando o solo como base amostral para caracterizar o estado atual do ambiente superficial. O projeto “RioSlide”, originado dessa pesquisa, busca contribuir significativamente para o campo de estudos de suscetibilidade a deslizamentos. Com a implementação de metodologias inovadoras e a integração de dados complexos, o projeto visa melhorar a previsão e a prevenção de desastres naturais, promovendo a segurança e a resiliência das comunidades vulneráveis do Rio de Janeiro, podendo servir de modelo para municípios semelhantes.

**Palavras-chave:** Deslizamento; Suscetibilidade; Risco; Geomorfometria; Aprendizado de máquina



XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa  
Universidade de Aveiro  
29 julho a 2 de Agosto 2024

# **tema 1**

**geoquímica  
de processos  
magmáticos,  
metamórficos,  
sedimentares  
e hidrotermais**

## Effectiveness of three fingerprinting techniques to correlate oil seeps: biomarkers, diamondoids, and multi-elemental analysis

Elias Kassabji<sup>1</sup>, Bryan Gunawan<sup>2</sup>, Tithi Ghosh<sup>3</sup>, Kyle Bostick<sup>3</sup>, Jamshid Gharib<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fugro Inc, USA

<sup>2</sup> University of Houston, USA

<sup>3</sup> Fugro Inc, USA

### Abstract

Seeped oil-to-source correlation requires sophisticated geochemical fingerprinting techniques and an understanding of their limitations. Through the past several decades, studies have used EOM composition, biomarkers, diamondoids, and multi-elemental analyses to correlate oils in reservoir studies. Yet, only EOM composition and biomarkers are routinely used to correlate seeped oils. Thus, in the current study, seven seeped oils (Soxhlet-extracted, mainly Type III (terrestrial origin) and Type II/III (mixed) of organic matter in the source rock, API values = 35 - 40°) from a single basin (consisting of five Blocks: A, B, D, E, and F) and EOM from a background sample (from Block C) were analyzed using the aforementioned techniques and data therein was correlated to investigate the utility of these as advanced geochemical seep hunting tools. The extracted oils (from Blocks A, B, D, and E) varied between light condensates and black oils. Variations on the seeped oils may be attributed to oil fractionation, thermal maturation, chemical interactions during the upward migration of hydrocarbons, and biodegradation. Biomarkers results confirmed a Tertiary to Late Cretaceous Type III, low hydrogen kerogen source, and Type II/III consisting of high 18 $\alpha$ (H)-oleanane (average Ol/H<sub>30</sub>=0.50), Gammacerane, a high (C<sub>29</sub>)/(C<sub>28</sub>+C<sub>27</sub>) sterane ratio, and low abundance of C<sub>30</sub> steranes. Diamondoid analysis complemented these findings by targeting light hydrocarbon compounds, which are biodegraded in areas of passive or microseepage. High adamantane:diamantane ratios were consistently observed across the basin's seeped oil extracts, suggestive of light condensate oil. According to the results, diamondoids are a better indicator of maturity than biomarker parameters, especially for biodegraded hydrocarbons. The study also helped to find relations among elements, which could be interesting in correlating oils from similar/different sources when looking at seeps. Lastly, a logical workflow strategy is provided that can be used to determine which fingerprinting techniques are merited for seeped oil samples.

**Keywords:** Oil correlation; Oil seep; Biomarkers; Diamondoids; Multi-elemental analysis



# Origin and evolution of the Middle Atlas Volcanic Field (Morocco): a volcanological, petrological, mineralogical and geochemical perspective

Mohammed Benamrane<sup>1</sup>, José Francisco Santos<sup>2</sup>, João Mata<sup>3</sup>, El Hassan Talbi<sup>1</sup>, Karoly Németh<sup>4,5,6</sup>, Maria Helena Mendes<sup>2</sup>, Luís Portela<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratory of Geoheritage, Geoenvironment and Mining and Hydric Prospection, Faculty of Sciences, Mohammed 1<sup>er</sup> University. Avenue Mohammed VI, B.P.717, Oujda, 60050, Morocco

<sup>2</sup> GeoBioTec, Department of Geosciences, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> University of Lisbon, Faculty of Sciences, Instituto Dom Luiz, Lisboa, Portugal

<sup>4</sup> Saudi Geological Survey, Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia

<sup>5</sup> Institute of Earth Physics and Space Science, Sopron, Hungary

<sup>6</sup> Volcanic Risk Solutions, Massey University, Palmerston North, New Zealand

## Abstract

Cenozoic volcanism in Morocco (youngest known eruption dated at 0.6 Ma), particularly in the Middle Atlas Volcanic Field (MAVF), is a topic of major geochemical interest due to superb location, which contributes to our understanding of intraplate type dispersed volcanism and its plumbing system. The MAVF volcanoes occupy an area of ca. 1500 km<sup>2</sup>, with an estimated total erupted volume of solid products of at least 80 km<sup>3</sup>. The MAVF comprises 87 Tertiary-Quaternary monogenetic basaltic volcanoes, dominated by scoria cones (71%) and maars (29%). They are mostly grouped in the Middle Atlas, in an intraplate geotectonic context, along two distinct alignments (N160-170° and N40-50°). The preserved bulk pyroclastic products, estimated to not exceed 0.7 km<sup>3</sup>, show large textural and component diversity (e.g., bedded/unbedded, coarse/fine, dense/scoriaceous fallout and pyroclastic density current deposit). Lava flows also display great variety of preserved surface textures, including pāhoehoe, 'a'ā, and clastogenic types. Recent studies focusing on the Timahdite and Lechmine N'kettane maars and the Hebri, Habri and Boutagarouine scoria cones revealed that these volcanic zones exclusively consist of under-saturated alkaline and sodic basaltic rocks (nephelinites, alkaline basalts and basanites), containing variable proportions of olivine and clinopyroxene phenocrysts, set in a holocrystalline and microlitic groundmass with iron oxides, feldspars and, in some samples, feldspathoids. Elemental compositions of the studied rocks are typical of magmas of mantle origin that have undergone weak magmatic evolution processes (high Mg# = 56-68; Ni = 140-420 ppm; Cr = 150-500 ppm). Geochemical data (including Sr-Nd isotopes) indicate a relatively homogeneous source for the three lithotypes, generated in the presence of garnet as a residual phase ( $[Tb/Yb]_N = 2.4-3.0$ ). Magma genesis in equilibrium with garnet (>82 km) suggests that the MAVF magmas were generated below the Atlas lithosphere (≈77 km), i.e., at the top of asthenosphere. Present-day isotopic signatures of the lavas ( $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7031-0.7036$ ;  $\epsilon_{Nd} = +2.5$  to  $+5.5$ ) bear strong resemblances with those of the Canary Islands, thus pointing to the contribution of HIMU and EM1 mantle components to their genesis. Sub-chondritic Ti/Eu ratios negatively correlated with Ca/Sr, Sr/Sm and Ga/Nb suggest carbonatitic metasomatism. The latter is here interpreted to originate from very low degrees of partial melting, resulting from adiabatic decompression of the ascending mantle. This process would have created low-solidus lithospheric domains that later interacted with the ascending silicate magmas. Rooting of the dissociated Atlas and Canary mantle plumes in the Central-East Atlantic Anomaly (top of the lower mantle), could explain the similar elemental and isotopic signatures of the studied MAVF lavas and those observed in the Canary Islands.

**Keywords:** MAVF; Intraplate; Monogenetic basaltic volcanoes; HIMU; Metasomatism

## Hydrogeochemical signatures and processes controlling the composition of thermal waters from Fogo and Furnas volcanoes, São Miguel (Azores, Portugal)

Letícia Ferreira<sup>1</sup>, J. Virgílio Cruz<sup>1,2</sup>, Fátima Viveiros<sup>1,2</sup>, Nuno Durães<sup>3</sup>, César Andrade<sup>1</sup>, Rui Coutinho<sup>1,2</sup>, José Francisco Santos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> IVAR – Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos, Universidade dos Açores, Ponta Delgada, Portugal

<sup>2</sup> FCT – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada, Portugal

<sup>3</sup> GeoBioTec – Geobiociências, Geoengenharias e Geotecnologias, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Abstract

Mineral waters occur in volcanic regions around the globe and can reflect the nature of eruptive processes. Hydrochemical monitoring of active volcanic systems contributes to understanding the processes occurring during the volcano dormancy and identifying stress changes associated with unrest episodes. This study aimed to investigate the hydrogeochemical characteristics of two of the three quiescent central volcanoes (Fogo and Furnas) of São Miguel. A total of 39 samples in Furnas, including hyperthermal waters (89.4 – 95.4 °C), thermal (29.9 – 70.0 °C), and cold waters (14.2 – 21.4 °C), and 11 mineral waters in Fogo, ranging from thermal to cold springs (14.2 – 58.4 °C), were collected.

Most of the waters from both volcanoes are of the Na-HCO<sub>3</sub> type, except the hyperthermal water collected in Caldeira da Lagoa das Furnas, and the samples Pós and Magarça from Fogo, which are of the SO<sub>4</sub>-Na, Na-Cl, and HCO<sub>3</sub>-Na-Cl types, respectively. The samples have been classified as peripheral waters (Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> diagram), indicating a meteoric origin. The only exception is Caldeira da Lagoa das Furnas, which is projected between the field of volcanic waters and vapor-cooled waters, explaining its SO<sub>4</sub> enrichment and low pH compared to the others.

The chemical composition of these waters is primarily controlled by rock leaching; however, the hyperthermal and the majority of the thermal waters from Furnas and one sample from Fogo (Fumarola RG) show evidence of evaporation processes. The binary diagrams Na vs. K and Na vs. Mg provide further evidence of these processes. At Furnas samples, the hydrogeochemical signatures also appear to be influenced by temperature and pH, with an additional influence from dissolved CO<sub>2</sub>, although the role of CO<sub>2</sub> is more evident in Fogo. The triangular diagram Cl-Li-B shows that most samples from Furnas and Fogo have a higher content of Cl relative to Li, which indicates the presence of steam adsorption with low B/Cl ratio. This type of water can be associated with relatively old geothermal systems. However, from the same diagram, four of the five hyperthermal waters from Furnas indicate a steam with an intermediate B/Cl ratio. The hydrochemistry of major elements was also applied to the geothermometers. All the samples are classified as immature waters, except for two samples from Furnas (Caldeira Grande and Caldeira de Asmodeu) that are in partial equilibrium and for which the suggested temperature of the reservoir is approximately 180 °C.

**Keywords:** Mineral waters; Volcanic aquifers; Groundwater; Weathering; Geothermometers

# High-K calcium-alkaline granitic magmatism Cryogenian (624 Ma) in the South of the Borborema Province, Brazil: Glória Sul Stock

Joane Conceição<sup>1</sup>, Maria de Lourdes Rosa<sup>2</sup>, Asayuki Menezes<sup>3</sup>, Colombo Tassinari<sup>4</sup>, Fábio Pereira<sup>2</sup>, Herbet Conceição<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Oeste da Bahia – Núcleo de Geociências, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal de Sergipe – Pós-Graduação em Geociências Análise de Bacias, Brasil

<sup>3</sup> Universidade Federal da Bahia – Pós-Graduação em Geologia, Brasil

<sup>4</sup> Universidade de São Paulo – Instituto de Estudos Avançados, Brasil

<sup>5</sup> Universidade Federal do Pará, Brasil

## Abstract

The Macururé Geological Domain, located in the central region of the Sergipe Orogenic System in the extreme south of the Borborema Province, is characterized by the abundance of potassic magmatism (high-K calc-alkaline and shoshonitic). Glória Sul Stock (SGS) is the most significant representative of high-K Calc-alkaline Granitic Suite in this domain. The age of crystallization of this stock, obtained by the U-Pb method in zircon, was  $624 \pm 11$  Ma, indicating that the emplacement of the SGS occurred in a late period after the collision this orogen and caused the formation of hornfels in the metasedimentary rocks of the Macururé Domain. The SGS comprises leucocratic granites with biotite and muscovite (dominant), muscovite granites, and diopside-bearing biotite granite (the least abundant). The presence of enclaves is frequent, and in bearing-diopside biotite-granites, they correspond to biotite diopside - microsyenites. The different forms of contacts between the bearing-diopside biotite-granites with embedded and the microsyenitic enclaves, associated with the skeletal and corrosion textures in various minerals, indicate several contributions of intermediate to mafic magmas in the rhyolitic magma chamber. The diopside crystals in the biotite-granites were xenocrysts from the trachytic magmas that formed the enclaves. The SGS granites are metaluminous to weakly peraluminous, magnesian, strongly differentiated ( $\approx 73\%$   $\text{SiO}_2$ ), and classified as high-K calc-alkaline granites, I-type, and with the signature of Cordilleran granites. The trace-elements geochemistry of the granites is compatible with their strong fractionation, which exhibits moderate anomalies in Eu and LREE enrichment. In tectonic discriminant diagrams, they correspond to magmas generated in a subduction environment. Microsyenite enclaves are intermediate to basic rocks (50-56%  $\text{SiO}_2$ ). The chemical data of these enclaves indicate that they are metaluminous, shoshonitic, and ultrapotassic, with a geochemical signature of post-collisional magmas. The geochemical evolutions observed between the granites and microsyenites enclaves in several diagrams, indicate that the SGS rocks are products of a complex mixture between the most differentiated granites and the least differentiated microsyenites. Applying a model for mixing, using geochemical data suggests that most of the SGS granites can be explained by a mix of up to 8% shoshonitic basaltic magmas with high-K calcium-alkaline rhyolites.

**Keywords:** Leucogranite; Ediacaran; Geochemistry; Sergipe Orogenic System

**Acknowledgment:** This research received support from CNPq, CAPES, FAPITEC, and FINEP

## Evolution of cryogenian myaskitic magmatism in the southern Bahia alkaline province (northeast Brazil)

Herbet Conceição<sup>1</sup>, Maria Lourdes Silva Rosa<sup>1</sup>, Rita Cunha Leal Menezes<sup>2</sup>, Carlos Sá<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Sergipe, Pós-Graduação em Geociências e Análise de Bacias. São Cristóvão - SE, 49107-230, Brasi

<sup>2</sup> Serviço Geológico do Brasil, Superintendência de Salvador (SUREG/BA). Salvador - BA, 41213-000, Brasil

### Abstract

The Southern Bahia Alkaline Province (PASEBA) consists of batholiths, stocks, and dikes that outcrop over an area of 6,000 km<sup>2</sup>. It comprises nepheline-syenites, subordinate diorites, and granites. Swarms of basaltic to phonolitic and trachytic dikes occur in all intrusions. This magmatism intruded Archean and Paleoproterozoic terrains and lasted ca. 63 Ma (739-676 Ma), associated with the formation of the Rio Pardo Rift and during the dismemberment of Rodinia supercontinent. Geochemical data from PASEBA indicate a myaskitic nature, with subordinate carbonatite dykes. O and C isotopes in interstitial calcite grains of syenites show mantellic values ( $-8 < \delta^{13}_{\text{CPDB}} < -4$  and  $6 < \delta^{18}_{\text{OSMOW}} < 7$ ). The more primitive alkaline magmas are mildly alkaline and evolved into two groups. The most voluminous group is represented by the rocks of the Itarantim batholite and around twelve stocks (e.g., Rio Pardo, Serra da Gruta, and Itaju do Colônia). They evolved through fractional crystallization, which increased SiO<sub>2</sub> from 45% to 59%, while alkali risen from 2% to 10% (Na<sub>2</sub>O > K<sub>2</sub>O). In the low silica syenites (SiO<sub>2</sub> < 50%), the alkali contents rise to 18%. This silica-undersaturated evolutionary trend (nepheline-syenite → sodalite-nepheline-syenites → sodalitites) reflects, in addition to fractional crystallization, the action of undersaturated and fluids rich in sodium, fluorine, chlorine, and CO<sub>2</sub>, generating conditions compatible with the myaskitic-agpaitic boundary, forming accessory minerals such as zirconolite, zirkelite, pyrochlore, baddeleyite, ilmenite, thorite, thorianite, monazite, and xenotime. The second group of magmas, with increasing silica saturation (for example, batholiths from Itabuna, Floresta Azul, and Araras), also evolves towards an increase in alkalis (6-12%) in rocks with SiO<sub>2</sub> contents between 50-65%; the alkaline content then decreases to ca. 7% in alkaline rhyolites and granites (74%SiO<sub>2</sub>). The primitive magmas present geochemical characteristics of the sublithospheric magmas, with a signature close to IOB, compatible with the rift scenario to which PASEBA belongs.

**Keywords:** São Francisco Craton; Alkaline Rocks; Blue Sodalite

**Acknowledgment:** CNPq, CBPM, CAPES and FAPITEC

## **Variações químicas das saponitas do pré-sal nas Bacias de Campos e Santos (Brasil)**

Mauricio Dias da Silva<sup>1</sup>, Márcia E. B. Gomes<sup>2</sup>, André S. Mexias<sup>2</sup>, Everton M. Bongioiolo<sup>2</sup>, Luis A. C. Silva<sup>2</sup>, Lucas B. Gomes<sup>2</sup>, Camila W. Ramnani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFRGS, Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Geociências, UFRGS, Brasil

<sup>3</sup> CENPES, Petrobras, Brasil

### **Resumo**

O conhecimento da gênese e evolução das rochas do Pré-Sal está constantemente sendo debatido. Este estudo concentra-se nas variações químicas e texturais entre as saponitas amostradas no Pré-Sal. As amostras foram selecionadas visando um maior conteúdo de argilominerais. Portanto, essas amostras apresentam uma distinção das rochas do reservatório, que, embora compartilhem características deposicionais e diagenéticas similares, apresentam dissolução das argilas, resultando em porosidade. A evolução ambiental do Pré-Sal é compreendida em três estágios: rift, sag e drift. A formação estudada está associada ao estágio sag imediatamente abaixo das espessas camadas de sal da Formação Ariri. Foram coletadas amostras em quatro testemunhos denominados C1 e C2 da Bacia de Campos (Fm Macabú) e S1 e S2 da Bacia de Santos (Fm Barra Velha). Os argilominerais foram caracterizados por Difractometria de Raios-X e Microsonda Eletrônica. As saponitas C2, mais ricas em FeO (8%), Al e K, estão associadas a fragmentos vulcânicos em minerais ferromagnesianos, com texturas de preenchimento radial ocorrendo após a deposição dos detríticos (micas, anfibólios, celadonita, plagioclásio e fragmentos de vidro). As saponitas S2, com teores mais elevados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4-10%), K<sub>2</sub>O (2-5%), FeO (2-5%) e TiO<sub>2</sub> (podendo exceder 1%), apresentam os maiores valores de Na<sub>2</sub>O (1-2%) e cargas intercamada mais altas ( $q=0,5-0,7$ ), estando relacionadas a laminitos (rocha fina e laminada) ricos em detríticos (quartzo, feldspato e biotita), sem presença de shruvs e esferulitos. As saponitas C1, menos enriquecidas em Al, K e Fe em comparação com as anteriores, estão relacionadas a intervalos ricos em minerais detríticos em litotipos com esferulitos e shruvs. Já as saponitas S1, semelhantes às C1 em termos de composição e fácies, apresentam cargas mais baixas e são sugeridas como interestratificados de kerolita/esmectita, com teores excedentes de magnésio no octaedro, resultando na presença de Mg na posição intercamada. As conclusões preliminares indicam que as saponitas podem estar associadas a diferentes assembleias paragenéticas no Pré-Sal, resultando em composições químicas distintas. Nos litotipos contendo calcita com morfologia de shruvs e esferulitos, as saponitas são menos enriquecidas em K, Al e Fe, como observado nos testemunhos C1 e S1. Por outro lado, na ausência dessas morfologias, são observados minerais mais ricos nesses elementos. Nos litotipos ricos em clastos vulcânicos, as saponitas se destacam pelo alto teor de Fe, enquanto nos litotipos laminitos, os teores mais elevados são de Al e K, sugerindo uma possível influência da composição das assembleias minerais depositadas no lago. Essa integração reforça que as saponitas estão intimamente relacionadas ao maior aporte sedimentar detrítico e devem ter influência sobre a precipitação de diferentes morfologias de calcita na eodiagênese.

**Palavras-chave:** Saponita; Argilominerais Magnesianos; Pré-Sal; Bacia de Santos; Bacia de Campos

## **Argilominerais de basaltos e sua relação com a arquitetura de derrames – o caso do Grupo Serra Geral da Província Magmática Paraná Etendeka no sul do Brasil**

Márcia Elisa Boscato Gomes<sup>1</sup>, Caroline Kern Tolotti<sup>2</sup>, André Sampaio Mexias<sup>1</sup>, Everton Marques Bongioiolo<sup>1</sup>, Maurício Dias da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Geociências - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

### **Resumo**

Os argilominerais são produtos das interações fluido-rocha e, portanto, capazes de registrar processos geológicos cujo entendimento e aplicações têm grande interesse para a sociedade. Neste trabalho é apresentada revisão dos argilominerais que ocorrem nos basaltos do Grupo Serra Geral da Província Magmática Paraná Etendeka no sul do Brasil. Desde muito tempo, estes minerais despertam interesse por sua associação com as ametistas, em cujas rochas se encontram as maiores jazidas deste tipo no mundo, também têm sido estudados por seu potencial como remineralizadores e, mais recentemente na captura de CO<sub>2</sub> atmosférico. As rochas vulcânicas básicas de grupo Serra Geral constituem 97,5% da pilha vulcânica e cobrem 1.2 × 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> na América do Sul, especialmente no centro-sul do Brasil. Os argilominerais predominantes são esmectitas trioctaédricas, que são ubíquas nestas rochas. Com ocorrência mais específica, aparecem celadonitas, especialmente relacionadas às rochas portadoras de ametistas. Os resultados aqui apresentados resultaram da análise de arquitetura de derrames, petrografia e mineralogia de basaltos do tipo alto- TiO<sub>2</sub> (Pitanga e Parapanema) na região centro-norte do Rio Grande do Sul – Brasil. Esmectitas do tipo saponita rica em Fe ocorrem de forma generalizada na mesóstase intersticial dos basaltos constituídos por augita (pigeonita), plagioclásio e Ti-magnetita. Nos derrames espessos, a saponita é o argilomineral característico e quimicamente, se aproxima do campo da nontronita. Nas porções internas destes derrames, estes minerais são predominantemente cálcicos. Formam associações microcristalinas com K-feldspato e quartzo nos interstícios dos grãos primários que, por sua vez, não mostram feições de dissolução. Nos níveis vesiculares, são sódico-cálcicos e se associam com zeolitas especialmente preenchendo vesículas. A celadonita ocorre em unidades de fluxo pouco espessas e intensamente vesiculadas. Petrograficamente, aparecem tanto na mesóstase como em vesículas, geodos e fraturas. Frequentemente mostram registro de sua formação por crescimento epitaxial a partir de saponita nas porções centrais de vesículas grandes e nos espaços intersticiais. Neste tipo de ocorrência, mostra associação temporal com apatita muito fina a acicular e constitui o revestimento externo de geodos de ametista, servindo assim, como guia prospectivo. Localizadamente, em unidades de lava finas e totalmente vesiculadas é possível registrar mais de uma geração de celadonita, chegando a formar grandes cristais com alta cristalinidade e morfologia específica em “novelo de lã”. Nestas rochas, a associação comum é com calcita e gipsita. A relação entre a ocorrência dos argilominerais e a arquitetura interna dos derrames sugere que a formação da Ca- saponita é temporal e quimicamente relacionada aos fluidos tardi e pós-magmáticos cuja cristalização é condicionada às diferentes taxas de resfriamento do corpo. A celadonita ocorre em condições de maior razão fluido-rocha, preenchendo os espaços porosos, o que determina a sua cristalinidade. A fonte do potássio é a alteração do K-feldspato microcristalino e mesmo de porções vítreas composicionalmente semelhantes.

**Palavras-chave:** Argilominerais; Celadonita; Saponita; Basaltos; Paraná-Etendeka



## Cretaceous Volcanism Petrogenesis in the Santos Basin (Brazil)

Jessica Castro<sup>1</sup>, Cicera Almeida<sup>2</sup>, Anderson Santos<sup>3</sup>, Jorge Figueiredo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Geology Postgraduate Program, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

<sup>2</sup> Federal University of Rio de Janeiro, Geology Department, Brazil

<sup>3</sup> Geology College, University of Rio de Janeiro State, Brazil

### Abstract

The Santos Basin is a continental rifted margin basin, located in SE Brazil formed during Gondwana break-up and South Atlantic Ocean open. Its evolution encompasses three tectonic events, rift, post-rift and drift, spanning from the Early Cretaceous to the Paleogene. This work presents a preliminary petrogenesis of volcanism in the Central-South portion of the Santos Basin using petrographic and lithogeochemical data. To achieve this goal, lateral samples from seven wells drilled in between 6,821 and 2,915 m. The volcanism related to rift event is represented by the Camboriú Formation (well 1-BRSA-1050-SPS), and igneous rock interlayered in the Piçarras, Itapema and bottom of Barra Velha Formation formations (wells 1-BRSA-957-SCS and 3-BRSA-1216DA); at the drift event, igneous rocks occur interlayered in the top of the Barra Velha and Itajaí-Açu Formation (wells 3-BRSA-1290-SPS, 1-BRSA-876A-SPS, 1-BRSA-289-SPS e 1-BRSA-890-SPS). The volcanism of the rift event consists predominantly of lavas occurring as glomeroporphyritic to aphanitic basalts, composed of plagioclase and augite ( $\pm$  ilmenite, olivine). In the post-rift/drift transition, occur interlayered with the pyroclastic rocks, and in the drift event, they are the only lithotypes present. These rocks comprise lithic and glassy tuffs composed of basalt fragments in a glassy groundmass, intensely altered to palagonite. Both basalts and tuffs are rich in amygdalae. The lithogeochemical data show that both lithotypes have basaltic composition, however the geochemical signature changes with time. The rocks of the rift and post-rift events are tholeiitic, as show by hypersthene in CIPW norm and  $Nb/Y < 0.7$ . These rocks have  $SiO_2$  and  $Fe_2O_3$  high contents (48.8-68.5 %; 5.2-15.7 %, respectively), ranging from low- $TiO_2$  ( $< 2.0$  wt.%) in the Camboriú Formation to high- $TiO_2$  ( $> 2.0$  wt.%) in the Barra Velha Formation. The primitive normalized mantle diagrams (McDonough and Sun 1995) show enrichment in all incompatible elements, fractionated patterns denoting the greater enrichment in LILE in relation to HFSE and absence of the Ta-Nb troughs. The REE chondrite-normalized diagrams are moderately fractionated ( $Ce_N/Yb_N = 5-6$ ) and without Eu anomaly. The rocks associated to drift event are alkaline ( $Nb/Y > 0.7$ ),  $SiO_2$  (41.4-41.9),  $Fe_2O_3$  (6.3-13.9) and  $TiO_2$  (2.2-4.3%) and higher incompatible elements contents than the tholeiitic rocks. The normalized mantle primitive diagrams (McDonough and Sun 1995) display concave patterns, absence of the Ta-Nb troughs. The REE chondrite-normalized diagrams are strongly fractionated ( $Ce_N/Yb_N = 11-14$ ) and without Eu anomaly. The restricted basaltic composition indicates that magmas from both series experienced reduced differentiation and short residence time. The low Fe-Ti and higher MgO contents in low-Ti tholeiitic rocks suggest SCLM is the source of these rocks. However, the high most incompatible elements require an enriched component, either by a crustal component via assimilation or subduction, or by enrichment by deep mantle plume. The higher Fe-Ti and lower MgO contents in high-Ti tholeiitic and alkaline rocks suggest an asthenosphere or a deep mantle as component source. The pattern of enrichment discard the former hypothesis: The absence of Ta-Nb depressions, the low Th/Nb ( $< 0.2$ ) and the high  $TiO_2/Yb$  ( $> 0.6$ ) in both series are more consistent with the participation of an IOB-like component source mixed in different proportions to the SCLM.

**Keywords:** Santos Basin; Tholeiitic and alkaline magmatism; Deep mantle plume

## Central Atlantic Magmatic Province LIP in the Parnaíba Basin (Brazil): Age and Geodynamics Scenarios

Cicera N. Almeida<sup>1</sup>, Barbara S. Queiroz<sup>2</sup>, Artur Corval<sup>2</sup>, Sergio C. Valente<sup>2</sup>, Julio C. Mendes<sup>1</sup>, Francisco A. Negri<sup>3</sup>, Allan W. A. Miranda<sup>2</sup>, Leonardo Borghi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal University of Rio de Janeiro, Geology Department, Brazil

<sup>2</sup> Federal Rural do Rio de Janeiro, Petrology and Geotectonic Department, Brazil

<sup>3</sup> Geological Institute-Environment Office of the São Paulo State, Brazil

### Abstract

In Parnaíba Basin (PB), Brazil, volcanic rocks of the Mosquito Formation, associated to the Central Atlantic Magmatic Province LIP (CAMP LIP), are low- and high-Ti tholeiitic basalt and basaltic andesites, aphyric and porphyritic, composed of plagioclase, augite, pigeonite, olivine, Fe-Ti oxides and apatite. High  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(200\text{Ma})$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}(200\text{Ma})$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}(200\text{Ma})$  and low  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(200\text{Ma})$  and  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}(200\text{Ma})$ , project most samples between the mantle reservoirs EMI and EMII in the  $\epsilon\text{Sr}_i$  vs  $\epsilon\text{Nd}_i$  and  $\epsilon\text{Nd}_i$  vs  $\epsilon\text{Hf}_i$  diagrams. The isotopic data coupled with low  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  contents, strong Ta-Nb anomalies, low  $\text{TiO}_2/\text{Yb}$  and  $\text{Th}/\text{Nb}$  indicate metasomatized SCLM modified by previous subduction events as principal component source of the magmas. This also points to an absence of a deep mantle source in the genesis of the low-Ti tholeiitic magmas. Eight samples scattered in a large area in the western PB were analyzed using the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  step-heating method. Since plateaus were not defined, integrated ages were considered. The results indicate three age ranges from Later Triassic to Early Jurassic:  $230.06 \pm 0.98$  to  $214.89 \pm 0.43$  Ma;  $210 \pm 0.23$  to  $208.89 \pm 0.35$  Ma;  $197.59 \pm 0.27$  to  $179.56 \pm 0.44$  Ma. In the central PB, NE-SW trend Grajaú River High divides the main expressions of The CAMP LIP in surface. In this region, geophysical sections show the occurrence of two main asymmetric NE-SW grabens separated by basement highs and listric faults. The oldest range was obtained in samples GP-83 and GP-84, that together with samples GP-88 and GP-90 form a NE-SW alignment parallel and located east of the Grajaú River High, extending from Fortaleza dos Nogueiras to Grajaú cities, inferred as a probable feed-dyke. These ages consist in the initial reflexes stages of the Equatorial Atlantic Ocean rift in the PB, revealing the first expressions of the CAMP LIP magmatism emplaced in a graben located to the east of the Grajaú River High. The peak of the magmatism occurred during 210 -199 Ma in the rift located west of the Grajaú River High extending to Araguatins and Araguaina cities. The last interval corresponding to ages lower than 199 Ma, most likely record the age of re-heating and/or alteration, and not the crystallization age of the magma. Moho shallowing and crustal thinning in the boundaries of the PB with the Amazonian Craton and Borborema Province related to Atlantic Ocean open (Daly et al., 2014) enabled convection at craton edges underlying the basin. About 230 Ma this configuration should have promoted partial melting of the shallow stretched and enriched lithosphere and faults act as deep-dikes related to Central Atlantic Ocean open. The great volume of magma weakened the plate and facilitate the extension forming the rifts in the central region of the PB away from the Transbrasiliano Lineament where the basin depocenter is located.

**Keywords:** CAMP LIP; Parnaíba Basin magmatism



## The possible role of assimilation processes in the genesis of the marginal diorite sequence of the Beja Layered Gabbroic Sequence

Manuel Dias<sup>1</sup>, Ana Jesus<sup>2</sup>, António Mateus<sup>1,2</sup>, António Oliveira<sup>2</sup>, Bruno Bartolomeu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

<sup>2</sup> Instituto Dom Luiz

### Abstract

The Beja Igneous Complex (BIC) is a major geological entity of the SW Iberian Variscides, extending for over 100 km along the southern border of the Ossa-Morena Zone (OMZ). The BIC intruded the OMZ metasedimentary-metavolcanic autochthonous sequences during the main collisional stages of the Variscan orogeny (ca. 355–345 Ma). The Beja Layered Gabbroic Sequence (LGS) corresponds to the most primitive and presumably older unit of the BIC, hosting various occurrences of Fe-Ti-V oxide and Ni-Cu sulphide mineralization types. The LGS is bordered by several marginal diorite bodies whose genetic relationship to this unit is not well understood. The diorite rocks cropping-out at Torrão lie at ~10 km to the North of the most primitive rocks identified in LGS. Previous studies reveal that the diorites are roughly concurrent with the LGS and show enrichments in Fe and Ti (average  $\text{TiO}_2 = 1.7 \text{ wt\%}$ ) comparable to the LGS oxide-rich gabbros. Preliminary results from ongoing detailed field and geochemical studies of the Torrão diorites are here reported. Three main rock types were identified in the Torrão area: diorites, quartz-diorites and pegmatoids. Diorites and quartz-diorites are composed of plagioclase, green-amphibole, and oxides (magnetite + ilmenite) that can reach considerable modal abundances. Pegmatoids occur within the other two rock types and comprise coarse-grained brown-amphibole and plagioclase. Amphibole  $\text{TiO}_2$  contents decrease from 2.36 wt% in the diorites to 2.02 wt% in the pegmatoids and 1.39 wt% in the quartz-diorites, indicating decreasing formation temperatures for each suite. High anorthite molecular contents of plagioclase are related to the diorites, andesine- to oligoclase-type plagioclase is related to the quartz-diorites and albite is only present in the pegmatoids. One striking feature hitherto unreported is the abundance of amphibolitic enclaves within the diorite rocks. These enclaves are composed of grano-nematoblastic amphibole and plagioclase, sharing many features with equivalent rocks included in the Neoproterozoic sequences that form the OMZ basement. The P-T estimates obtained from mineral chemistry point towards an isobaric cooling episode for the diorites and quartz-diorites, from ~830 to 730° C at 4.5 kbar, identical to the emplacement pressure estimated for LGS; temperature estimates for the amphibolites are alike to those gathered for diorite rocks. Obtained data thus far are broadly consistent with the current proposed model for the genesis of the Torrão diorites. However, the widespread occurrence of amphibolite enclaves raises the question of whether other rocks forming the OMZ autochthonous could have been involved in this magmatic event, contaminating the LGS melts. Apart from its petrological significance, this question is relevant because many mineral occurrences in this region, some developing evident magnetic anomalies, are scattered across the contacts between igneous rocks and the autochthonous OMZ sequences. The Fe and Ti enriched signature of the Torrão diorites might be related to mineralizing processes like those documented for LGS, however, the possible compositional influence of other pre-existing rocks and their interaction with the gabbroic/dioritic melts can potentially be of economic importance.

**Keywords:** Diorite; Amphibolite; Oxides; Gabbro; Assimilation

**Acknowledgment:** Co-funded by the European Union (SEMCRET, Grant Agreement no. 101057741) and UKRI (UK Research and Innovation) and <https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>

## **Análise litogeoquímica de rochas meta-ígneas do Sector Montemor-Ficalho (SW da Zona de Ossa-Morena): implicações geodinâmicas**

Tiago Catita<sup>1</sup>, Martim Chichorro<sup>2</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> GeoBioTec, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

### **Resumo**

Obteve-se litogeoquímica de rochas meta-ígneas aflorantes e de sondagens do Sector Montemor-Ficalho (Zona de Ossa-Morena, ZOM). As rochas félsicas são meta-riolitos com carácter peraluminoso variável, enquanto as rochas máficas são essencialmente anfibolitos de composição basáltica. Os padrões de REE revelam-se algo aplanados com anomalias negativas de Eu nas rochas félsicas, enquanto nas rochas máficas apresentam um padrão em leque para os LREE e aplanado para HREE, bem como anomalias de Eu positivas e negativas. Os padrões de REE permitem ainda definir 3 grupos de rochas félsicas, grupo I ( $HREE_t = 2.16$  ppm), II ( $HREE_t = 24.31 - 27.16$  ppm) e III ( $HREE_t = 0.22 - 13.89$  ppm), e ainda 3 grupos de rochas máficas, A ( $(La/Lu)_N = 0.47 - 4.94$ ), B ( $(La/Lu)_N = 0.90 - 15.53$ ) e C ( $(La/Lu)_N = 0.85 - 1.08$ ). Nos spidergrams, as rochas félsicas, que têm valores próximos da normalização à crosta continental superior, apresentam dispersão significativa nos LILE e LREE, valores pouco variáveis nos HFSE e anomalias negativas pronunciadas em Nb-Ti-P e positivas em Zr, com a exceção do grupo I que apresenta anomalias muito positivas para o P e ligeiras para Pb e K. As rochas máficas apresentam uma grande dispersão em LILE e menor variação em HFSE. Caracterizam-se por terem anomalias negativas pronunciadas em Ti inexpressivas em Nb-P, e anomalias positivas pronunciadas em Pb e Sr e pouco pronunciadas para Eu e Ta. O grupo C, no entanto, apresenta anomalias fortemente negativas em Nb-Ta.

Os diagramas discriminantes corroboram os grupos observados nos spidergrams para as rochas félsicas, com o grupo I enquadrado nos granitos de arco vulcânico, o grupo II no campo transicional entre granitos intraplaca e de crista média e o grupo III no campo transicional entre os granitos de arco vulcânico e de intraplaca. No que respeita às máficas, o grupo A insere-se no campo transicional entre E-MORB e N-MORB, o grupo B nos basaltos calco-alcálicos e o grupo C nos toleitos de arco-ilha. Estes resultados mostram que o grupo I dever-se-á ter formado em ambiente de arco magmático, enquanto os grupos II e III estarão associados aos eventos de Early e Main Rift, tal como previamente sugerido por Cachapuz (2023). Este facto também é corroborado pelas anomalias negativas em Nb-P-Ti, típicas de ambientes associados a zonas de subducção. Estes resultados sugerem, para as rochas félsicas, a existência do Arco Mágmató Cadomiano e o desencadear das primeiras fases de estiramento crustal do início do Ciclo Varisco no Paleozóico inferior. As rochas máficas possuem assinatura oceânica, não apresentam sinais relevantes de contaminação crustal e a variabilidade das razões  $(La/Lu)_N$  indicia heterogeneidade na fonte ou processos de cristalização fracionada. Do ponto de vista geoquímico, estas rochas revelam grande afinidade com outras rochas máficas associadas ao Main Rift câmbrio, que representam um estágio mais evoluído de abertura do sistema ao manto. Em síntese, a limitada influência crustal, conjugada com a assinatura geoquímica sugere que as rochas máficas terão sido geradas já numa fase mais avançada do processo de Rift a Rift-to-Drift do Ciclo Varisco.

**Palavras-chave:** Zona de Ossa-Morena; Meta-riolitos; Anfibolitos; REE; Rifting

**Agradecimentos:** Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) I.P./MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC) – UIDB/50019/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>), UIDP/50019/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/50019/2020>) e LA/P/0068/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0068/2020>)

## Petrochronology of the metamorphic belt located west of the Porto-Tomar Shear Zone: Variscan geodynamic implications

Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Diogo Carvalho<sup>1,3</sup>, Elton Dantas<sup>4</sup>, Laura Webb<sup>5</sup>, Martim Chichorro<sup>6</sup>, Noel Moreira<sup>7</sup>, José Manuel Romão<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Alfragide, Portugal

<sup>4</sup> Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasil

<sup>5</sup> Department of Geography and Geosciences, University of Vermont, United States of America

<sup>6</sup> FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

<sup>7</sup> IIFA – Universidade de Évora, Instituto de Ciências da Terra – Polo de Évora, Portugal

### Abstract

The nature of the metamorphic belt located west of the Porto-Tomar Shear Zone (central-west Portugal) has been abundantly discussed in terms of its pre-Variscan paleogeography (Moreira et al., 2019; Bento dos Santos et al., 2023). However, not enough attention has been given to its metamorphic evolution during the Variscan Orogeny and ensuing deformation/metamorphic stages. In this work, we aim at providing quantitative constraints on the P-T-t paths endured by the high-grade metamorphic rocks for which integrated U-Pb dating of zircon/monazite and Ar-Ar dating of biotite facilitate an innovative petrochronological study revealing its geodynamic evolution.

The Porto-Tomar Shear Zone is a first-order structure separating the Iberian Massif domains (to the East) from the often-called Finisterra Terrane (to the west) that is still fully understood. This domain is composed of (at least) 2 metamorphic belts with contrasting metamorphic grades, namely a low-grade and a high-grade metamorphic belt, which some authors correlated, respectively to the South Portuguese Zone (SPZ), and the Ossa-Morena Zone (OMZ; Bento dos Santos et al., 2023), although this interpretation is not unanimous (Moreira et al., 2019).

Pseudosection modelling of staurolite-bearing schists, metatexites and diatexites from the high-grade metamorphic belt in the Tomar-Abrantes sector, provides solid P-T constraints to conclude that after a M1 prograde stage at  $P < 6$  kbar, followed a nearly isothermal decompression to  $P < 3$  kbar during the M2 metamorphic peak stage at 680–700 °C, and a M3 stage with isobaric cooling ~500 °C. Additional constraints can be made from U-Pb and Ar-Ar dating of these rocks. U-Pb dating of monazites from one diatexite sample shows 3 specific periods of monazite formation/closure temperature, namely at ~353, ~338 and ~322 Ma. These ages are compatible with what is usually envisaged as the M1 prograde stage, M2 metamorphic peak and M3 cooling path, respectively, for the OMZ. In fact, U-Pb dating of zircon, which typically constrains the metamorphic peak (M2), is conclusive at 343.9 to 338.5 Ma (5 samples). Ar-Ar dating of biotites from 3 samples, which is a good indicator of cooling paths, provides ages between 315.1 to 312.9 Ma, tightly constraining the M3 stage.

Integration of the obtained ages with the P-T constraints allow us to define a prograde metamorphic path at ~350 Ma that reached the baric peak at ~6 kbar, whereas the metamorphic peak ( $T \sim 700$  °C) was reached at ~342 Ma, after which cooling proceeded. This cooling event is recorded by late formation of monazite at 322 Ma (for a  $T \sim 650$  °C) and biotite closure temperatures of ~320 °C at ~314 Ma. This P-T-t path is consistent with a 2-stage cooling event: a) ~5 °C/Ma until 322 Ma; followed by b) an increased cooling rate (~27 °C/Ma) until 314 Ma. A D2 extensional event accompanied by asthenospheric upwelling in the OMZ between 340–320 Ma can explain both the slow cooling and the isothermal decompression, whereas a D3 transtensional event from 320 to 310 Ma can explain the increasing cooling rates and the isobaric cooling.

**Keywords:** Anatectic complexes; Iberian Massif; pseudosections; P-T paths

# Remobilização elementar em rochas magmáticas e metamórficas de alto grau: análise in situ e condicionantes geológicas no contexto do afloramento crítico do Rio Almansor, Zona de Ossa Morena (ZOM)

Lucas Guilherme G. O. Pedrosa<sup>1</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Teresa Paula da Costa Duarte Pena de Pereira da Silva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Apartado 7586, 2610-999 Amadora, Portugal

## Resumo

O afloramento do Rio Almansor (Montemor-o-Novo), Setor Montemor-Ficalho da Zona de Ossa Morena (ZOM), é parte de um complexo anatético exumado por uma zona de cisalhamento varisca de orientação NW-SE e cinemática esquerda. É composto por diatexitos (encaixante), leucossomas e encraves básicos-intermédios, estes últimos distribuídos em dois grupos: dioritos gabroicos e quartzo-dioritos/tonalitos. É um alvo interessante para o objetivo deste trabalho em quantificar a remobilização elementar nas interfaces entre diferentes litologias de alto grau metamórfico e, em particular, o seu potencial em concentrar metais. Apresentam-se os resultados de análises químicas in situ com FRX portátil nas unidades presentes, após realização de cartografia de detalhe, bem como nas interfaces entre o corpo diatexitico principal e os encraves. A análise da variação composicional das rochas presentes ao longo do afloramento mostra que tanto o diatexitito, como os encraves dos dioritos gabroicos (52–57% SiO<sub>2</sub>) e dos quartzo-dioritos/tonalitos (57–65% SiO<sub>2</sub>) apresentam uma composição similar ao descrito na literatura, embora, fruto de uma muito mais extensa análise, com uma maior amplitude de valores para a generalidade dos elementos maiores e traço. As interfaces entre litologias dividem-se em interface diatexitito-encrave máfico/intermédio e diatexitito-leucossoma. No primeiro caso, a interface do diatexitito apresenta enriquecimentos em SiO<sub>2</sub> (+0.2%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+11%), FeO(T) (+17%), MnO (+9%), MgO (+13%), CaO (+33%), Pb (+18%), As (+84%) e Sr (+38%) e empobrecimentos em K<sub>2</sub>O (-11%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (-9%), Rb (-9%), Ba (-9%) e Zr (-15%). A composição dos encraves varia quase sempre de forma inversa. No segundo tipo de interface há enriquecimentos em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+13%), FeO(T) (+187%), MnO (+25%), MgO (+83%), CaO (+17%), K<sub>2</sub>O (+13%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (+3%), Pb (+15%), As (+525%), Rb (+25%), Sr (+12%), Ba (+16%), Zr (+82%) e empobrecimentos em SiO<sub>2</sub> (-6%) e Ti (-71%). Verifica-se ainda que V, Ni, Cu, As, Cd, Sn, W, Pt, Au, Hg e U, com teores relativamente baixos, mas mensuráveis no diatexitito, atingem valores abaixo do limite de deteção nas interfaces. Verifica-se, assim, que zonas associadas a regimes de cisalhamento em alto grau metamórfico como a representada pelo afloramento do Rio Almansor, poderão ser propícias para a remobilização elementar de múltiplos elementos maiores e traço. Neste caso de estudo, a difusão elementar relaciona-se claramente com a composição química dos encraves, estando os diatexitos genericamente enriquecidos nos elementos em que os encraves são significativamente enriquecidos e vice-versa. No entanto, verifica-se também que, quando comparados os enriquecimentos/empobrecimentos entre os dois tipos de interfaces observadas (interface diatexitito-encrave máfico/intermédio vs. diatexitito-leucossoma), ocorre uma muito maior taxa de remobilização elementar para as situações em que os leucossomas estão envolvidos, mesmo tendo os encraves máficos uma composição muito mais contrastante. Tal deverá estar relacionado com a maior capacidade difusiva dos leucossomas que se encontrariam no estado líquido durante a deformação deste complexo anatético. Estes dados de litogeoquímica in situ e cartografia de detalhe no afloramento crítico do Rio Almansor representam um primeiro passo para a compreensão da remobilização elementar em ambiente orogénico, havendo a necessidade de obter dados complementares e de explicar ao detalhe como tais processos difusivos ocorrem.

**Palavras-chave:** Difusão catiónica; Orogenia Varisca; Migmatitos; Diatexitito; Encraves

## P-T constraints from pseudosection modelling of the anatectic complexes of the Central Iberian Zone (Portugal)

Beatriz Cotrim<sup>1,2</sup>, Inês Pereira<sup>3</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Vanessa Soares<sup>4,5</sup>, Pedro Castro<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Departamento de Ciências da Terra e Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Portugal

<sup>4</sup> Centro de informação e Vigilância Sismovulcânica dos Açores (CIVISA), Portugal

<sup>5</sup> Instituto de Investigação em Vulcanologia e Avaliação de Riscos (IVAR), Universidade dos Açores, Portugal

<sup>6</sup> Stema Systems, Houten, Holanda

### Abstract

In the Central Iberian Zone (CIZ), NW Iberian Massif, there are several anatectic complexes formed during the late Carboniferous in the Variscan orogeny. Previous thermobarometric estimates determined peak metamorphic temperatures between 720 and 780 °C (Pereira et al., 2017; Bento dos Santos et al., 2021), conditions that would generate only small melt volumes, which is at odds with the presence of voluminous diatexites and anatectic granites (Pereira et al., 2023). To better understand this dichotomy and their P-T-t evolution, we conducted phase equilibria modelling using the software GeoPS (Xiang & Connolly, 2021). We have used new and compiled lithogeochemistry (N = 493) and mineral composition data from the CIZ's anatectic complexes, as well as from the Douro-Beiras Supergroup (DBSG), considered to be the most probable protolith of these complexes (e.g., Ferreira et al., 2023).

The CIZ's anatectic complexes typically comprise staurolite-bearing schists, metatexites, nebulites and diatexites. These lithologies have very similar mineral assemblages, with quartz, plagioclase ( $X_{An} = 0.00 - 0.26$ ), muscovite ( $Al_{IV} = 0.82 - 1.04$ ), and biotite ( $Al_{IV} = 0.98 - 1.49$ ); staurolite-bearing schists include staurolite ( $\#Fe = 0.55 - 0.77$ ) and garnet ( $X_{Alm} = 0.72 - 0.79$ ), and the higher-grade units also yield K-feldspar ( $X_{Or} = 0.70 - 0.99$ ), and occasionally garnet ( $X_{Alm} = 0.50 - 0.85$ ) or cordierite ( $\#Fe = 0.39 - 0.43$ , only in nebulites). The DBSG low-grade rocks, the staurolite-bearing schists and metatexites are very similar in terms of geochemistry. Nevertheless, anatectic granites and diatexites show geochemical differences when compared to the DBSG (e.g.  $TiO_2$ ,  $K_2O$ ), which we interpret as the result of melting. These lithologies plot in the shales and greywackes fields of the  $\text{Log}(SiO_2/Al_2O_3)$  vs  $\text{Log}(Fe_2O_3/K_2O)$  diagram.

Three compositions were considered for the modelling: i) the average DBSG pelitic samples, ii) the average DBSG greywacke samples, and iii) a staurolite-bearing schist. The staurolite-bearing schist and the average pelite pseudosections are very similar and thus we considered the latter as representative for the subsequent P-T-t modelling.

Three moments were considered for the P-T-t path: M1 – the composition of staurolite and garnet volume percentage in the prograde staurolite-bearing schist; M2 – biotite composition and volume percentage of melt for the metatexte and diatexte in the metamorphic peak; and M3 – plagioclase, cordierite and muscovite compositions, corresponding to the retrograde stage. In M1 temperatures go up to ~640 °C and pressure up to 6.3 kbar; during M2 there is a nearly isothermal ( $T = 655 - 700$  °C) decompression path to  $P \sim 4.5$  kbar; and M3 with cooling and decompression to  $P = 2.5 - 1.2$  kbar and  $T = 635 - 465$  °C. These results suggest substantial decompression with minor cooling as the ideal conditions for the generation and emplacement of substantial melt volumes (up to 50%) during late D2 to D3 Variscan deformation phases.

**Keywords:** Anatexis; Mineral chemistry; Geochemistry; Phase equilibria modelling; Variscan orogeny



# Sulfur Differentiation via Open-System Programmed Pyrolysis and Oxidation: a study case from the Barra Velha Formation (Santos Basin, offshore Brazil)

Carolina Fonseca<sup>1,2</sup>, Jaqueline T. Souza<sup>1,2</sup>, Antonio D. Oliveira<sup>2</sup>, Joalice O. Mendonça<sup>1,2</sup>, João G. Mendonça Filho<sup>2</sup>, Leonardo Borghi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Geologia Sedimentar (Lagesed), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup> Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

## Abstract

Sedimentary organic matter (OM) enrichment is influenced by a variety of interactions between three major variables, i.e. input, preservation, and OM dilution. The preservation of OM is enhanced by many factors, with one of those being the sulfurization of sedimentary OM. This process occurs during diagenesis, when lipids preferentially incorporate sulfur into their chemical structure, producing kerogen moieties that are more recalcitrant to recycling, specially under oxygen-limiting conditions, ultimately generating kerogens that are enriched in organic sulfur. Understanding sulfur geochemistry in sedimentary basins is key to basin modeling, understanding timing of oil generation and expulsion, and oil quality, as well as an important safety and environmental factor. Here, 52 core samples from a sedimentary succession of the Barra Velha Formation (Santos Basin, Brazil) were analyzed using Rock-Eval 7S, which performs the separation and quantification of sulfur yields coming from organic and inorganic moieties ( $S_{\text{organic}}$ ,  $S_{\text{pyrite}}$ ,  $S_{\text{sulfates}}$ ). This data was integrated with organic facies (OF) previously defined using other organic petrographic and geochemical techniques, and also X-Ray diffraction (XRD). The studied samples display a pyrolysis mineral carbon content (MinC) displaying a very high correlation with insoluble residue values ( $R=0.97$ ). The same is observed when comparing total organic carbon (TOC) content determined by pyrolysis and a TOC analyzer ( $R=0.99$ ), demonstrating a robust concordance in the determination of these parameters. Sulfur yields determined through pyrolysis were compared with XRD data, with S<sub>pyrite</sub> showing a very high correlation with pyrite content ( $R=0.80$ ). On the other hand, S<sub>sulfates</sub> presents only a low correlation with the percentage of sulfates (gypsum+barite;  $R=0.27$ ). This discrepancy can be attributed to a need for further calibration of the S<sub>sulfates</sub> parameter. While the quantification of pyritic and organic sulfur has already been the subject of research, the quantification of elemental sulfur and sulfates, meanwhile, remains to be resolved.

For assessing the influence of the OM type in the sulfur yields, the studied succession was subdivided into five OF: A (plate-like bacterial amorphous OM, stratified oxic-anoxic system); B (pellicular bacterial amorphous OM, oxic system); C (zoomorphs with pellicular bacterial amorphous OM, stratified oxic-dysoxic system); D (amorphous zoomorphs, dysoxic system); and E (zoomorph-derived AOM, anoxic system). S<sub>organic</sub> and S<sub>pyrite</sub> median display a decreasing trend from OF-A to OF-E, following the same of trend TOC and hydrogen index. These trends are associated with a change in the dominant organic component and the redox conditions of the system. Indeed, a high correlation between S<sub>organic</sub> and S<sub>pyrite</sub> is observed ( $R=0.67$ ). The highest S<sub>organic</sub> median, observed in OF-A, is consistent with a predominance of bacterial OM, which could be associated with high rates of microbial sulfate reduction. Reduced sulfur species (RSE) can be incorporated into OM by forming sulfur-crosslinked polymers and organosulfur molecules with low molecular weight (OM sulfurization). RSE can also react with iron to form pyrite, which constitutes the major sink in the biogeochemical sulfur cycle, and has a significant impact on the associated carbon and oxygen cycles. The sulfur thus combined with OM and metals constitutes a marker of the sedimentary deposition conditions.

**Keywords:** Organic Matter; Rock-Eval 7S; Organic Sulfur; Pyrite; Sulfate

# Formação e evolução geoquímica do Complexo Migmatítico do Gerês

Cátia Freitas<sup>1</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Inês Pereira<sup>3</sup>, Beatriz Cotrim<sup>2</sup>, Pedro Cachapuz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Universidade de Coimbra, Centro de Geociências, Departamento de Ciências da Terra, Coimbra, Portugal

## Resumo

O Complexo Migmatítico do Gerês (CMG), pertencente ao Parautóctone Superior da Zona de Galiza-Trás-os-Montes, é composto por xistos estaurólíticos, metatexitos, diatexitos e granitos anatéticos, e delimitado por granitos tardi-D3 intrusivos e metassedimentos em baixo grau metamórfico (MBG) do Complexo Parautóctone Inferior sobre os quais se encontram carregadas as unidades do CMG. Com o objetivo de compreender a sua evolução geoquímica, foram obtidas análises de litogeoquímica de 4 metatexitos, 4 diatexitos, 2 granitos anatéticos do CMG e de 1 amostra do MBG na zona da clorite/biotite. Para efeitos de comparação, utilizaram-se os valores médios de geoquímica de rocha total dos metassedimentos do Grupo do Douro (GD), Complexo Parautóctone (CP) e Complexo Alóctone Inferior (CAI).

Os MBG e os metatexitos têm composições geoquímicas típicas de rochas pelíticas, projetando-se no campo dos shales no diagrama Log ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vs Log ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ ) (Herron, 1988). Para o conjunto de amostras estudadas, os padrões de REE apresentam-se com tendências paralelas e com razões  $\text{La}/\text{Lu}_N = 2.29 - 21.57$  e  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.15 - 1.03$ , sendo que os metassedimentos de baixo grau metamórfico apresentam padrões muito semelhantes aos dos metatexitos. Observa-se também que, com o aumento do grau de fusão, a passagem de metatexitos para diatexitos e granitos anatéticos se dá com uma contínua depleção nos conteúdos de  $\Sigma\text{REE}$  e empobrecimento em HREE, o que se pode dever à retenção de fases portadoras de HREE (granada, zircão) no paleossoma.

As composições médias do GD, CP e o CAI, grosso modo equivalentes à composição média da crosta e dos metassedimentos do CMG, apresentam nos spidergrams um traçado «aplanado» no que respeita aos HREE, com valores tendencialmente próximos da normalização à Crosta Continental Superior, anomalias negativas em Nb, P e Ti, relacionadas com a assinatura de arco vulcânico (VAG), e ainda em Ba, Sr e Eu, relacionadas com fracionamento de plagioclase. Estas características geoquímicas serão derivadas da fonte dos sedimentos, pois é visível nas rochas com feições metassedimentares ainda preservadas (MBG e metatexitos), enquanto as rochas que apresentam elevadas taxas de fusão (diatexitos e granitos anatéticos) denotam já uma assinatura sin-colisional.

Verifica-se que as rochas migmatíticas do CMG formaram-se essencialmente por fusão de moscovite na ausência de água e, pontualmente, na presença de água. Também relevante durante o processo de fusão foi a fracionamento de monazite e/ou apatite. Uma das amostras de metatexito (CMG-2) destaca-se dos demais metatexitos, porque, para além de não apresentar assinatura geoquímica compatível com metassedimentos depositados em ambiente de arco magmático, apresenta valores baixos para Sr (e, consequentemente, na razão Rb/Sr), provavelmente causados por remobilização associada a metamorfismo de contacto tardio. Desta forma, pode-se assumir que os metatexitos, que não sofreram muita fusão parcial, apresentam assinaturas associadas ao protólito enquanto os diatexitos e os granitos, já mais modificados, apresentam assinaturas relacionadas com a orogenia Varisca.

**Palavras-chave:** Migmatitos; Maciço Ibérico; Zona de Galiza-Trás-os-Montes

## Constrangimento metamórfico do percurso P-T-t do Complexo Migmatítico do Gerês – dados preliminares

Cátia Freitas<sup>1</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Inês Pereira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Universidade de Coimbra, Centro de Geociências, Departamento de Ciências da Terra, Coimbra, Portugal

### Resumo

O Complexo Migmatítico do Gerês (CMG) (Freitas et al., 2023), pertencente ao Parautóctone Superior da Zona Galiza-Trás-os-Montes, é composto por metatexitos, diatexitos e granitos anatócticos que se encontram justapostos a xistos em mais baixo grau metamórfico, e intruídos por granitos tardi- a pós-D<sub>3</sub> do denominado Granito do Gerês.

Recorrendo ao programa GeoPS (Geo - Phase equilibria Simulator; Xiang & Connolly, 2021 - software de modelação termodinâmica que permite definir os campos P-T de estabilidade mineral a partir de uma análise total de litogeoquímica e atendendo à respetiva energia livre de Gibbs do sistema em consideração), procedeu-se à modelação da evolução geotermobarométrica de 3 composições de rochas — uma rocha metassedimentar de baixo grau metamórfico (CMG-48) e dois metatexitos, que representam duas variantes composicionais do protólito: uma mais pelítica (CMG-9A) e uma mais grauvacóide (CMG-2) — para  $T = 400 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P = 2 - 12\text{ kbar}$ . Adicionalmente, modelaram-se as isopletras composicionais para os campos de estabilidade da biotite (XPhl), moscovite (XPg), estauroilite (XFst), plagioclase (XAn), granada (XPy) e cordierite (XFCd), bem como os volumes gerados de melt e granada, em percentagem modal.

É possível denotar uma grande semelhança entre as modelações obtidas para as amostras CMG-48 e CMG-9A, salientando a importância da componente pelítica nos protólitos presentes no setor em estudo. A maior diferença observa-se a  $T \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  em que nos protólitos pelíticos observa-se um incremento significativo do volume de melt, enquanto na amostra mais grauvacóide CMG-2 o incremento mais significativo só se dá a  $T > 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta litologia tem também um maior campo de estabilidade da estauroilite, plagioclase e granada.

Conjugando os diagramas mencionados e cruzando as observações petrográficas efetuadas, bem como as isopletras composicionais, é possível sugerir que para as amostras com composição mais pelítica, o percurso metamórfico prógrado M<sub>1</sub> será caracterizado por  $P < 6\text{ kbar}$  (constrangida pela muito baixa abundância de granada nas rochas) com  $T < 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os xistos com estauroilite,  $T \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os metatexitos,  $T < 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os diatexitos. M<sub>2</sub> é caracterizado por decompressão isotérmica, corroborada pela presença de cordierite ( $P < 4\text{ kbar}$ ) e pelo volume de líquido correspondente ao campo de estabilidade dos diatexitos (cerca de 30%). M<sub>3</sub> será caracterizado por um arrefecimento aproximadamente isobárico, com formação de moscovite tardia, a partir dos  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tanto para os metatexitos como para os diatexitos.

Para as composições mais grauvacóides, o percurso M<sub>2</sub> será a única diferença presente na evolução P-T proposta, devido ao volume de líquido gerado (cerca de 40%) a  $T \sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , denotando-se uma maior quantidade de plagioclase tardia para o mesmo percurso M<sub>3</sub>.

**Palavras-chave:** Migmatitos; Pseudosecções; Zona de Galiza-Trás-os-Montes



# Geochemistry of ultramafic rocks from Cabeço de Vide (Portugal): a unique analog for understanding serpentinization on Mars

Rafael Rebelo<sup>1</sup>, Slavka Andrejkovičová<sup>1</sup>, Ana Zélia Miller<sup>2</sup>, Aidyl Gonzalez-Serricchio<sup>3</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain

<sup>3</sup> California Institute of Technology, United States of America

## Abstract

Based on the European Astrobiology Roadmap, the sites associated with serpentinization processes, both on Earth and throughout the Solar System, are becoming increasingly compelling for the study of the origin of life. As the Mars and Earth's oceanic crust are largely composed of mafic and ultramafic rocks, these observations increased interest in terrestrial and extraterrestrial serpentinization. Serpentinization is a geochemical process in which olivine is hydrated to form serpentine, magnetite and brucite. For life to have lived in subsurface serpentinizing environments on the early Earth, a sustained source of chemically transducible energy was essential. The serpentinization processes are likely source of that energy. During serpentinization of ultramafic crust, the reaction of olivine and pyroxene-rich rocks with water, produces magnetite, carbonates and serpentines, and liberates H<sub>2</sub>, a source of energy and electrons that can be utilized by a broad array of chemosynthetic organisms. Additionally, H<sub>2</sub> can drive the synthesis of organic molecules such as methane. Methane can serve as an energy for specific microbial communities. These processes are viewed as important analogs for potential early ecosystems on both Earth and Mars. Serpentines have been detected at the selected Perseverance rover landing site, JZ on Mars.

Therefore, the knowledge of the detailed chemistry of suitable terrestrial serpentines is crucial for interpretation of the data acquired on Mars and contribute to the research of existence of past-extant life on Mars. Because of its accessibility and active serpentinization, hydrothermally altered mafic-ultramafic complex from Cabeço de Vide (CdV), Portugal, provides a unique opportunity for the investigation of continental serpentinized rocks on Earth, emphasizing the fact, that CdV ultramafics are not ophiolites, but associated with the intrusion of mafic/ultramafic pluton. In this context, CdV is proposed as excellent mineralogical environment to study as Mars analog, as serpentine detections have been reported at the Mars 2020/Perseverance rover landing site, Jezero Crater. Moreover, besides serpentines, presence of pyroxene, olivine, smectite and carbonates in CdV and Jezero Crater, points out on mineralogical similarities of both sites.

This work aims to study in detail the geochemistry of the CdV ultramafic rocks from 30 drill cores (Between 30 and 174 meters deep) obtained from AC1 and AC2 CdV boreholes, which will be analyzed using X-ray fluorescence. Additionally, we aim to compare this information with the data already obtained by the Perseverance rover on Martian soil. For the comparison, 5 samples have been selected: Montagnac, Salette, Robine, Hahonih, Kukaklek. These chosen samples exhibit mineralogical similarity to the CdV samples and are mafic and ultramafic rocks showing signs of alteration. The samples will be correlated using the Statistical Package for the Social Sciences software. The findings of this work will provide a greater context on the serpentine bodies on Earth, serving as an important approach to understand the geochemical processes on Mars.

**Keywords:** Serpentine; Mars analog; Astrogeology; Mars

## Em busca do zircónio perdido em rochas básicas da Zona Centro-Ibérica

Pedro Moura<sup>1</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Tiago Catita<sup>1</sup>, José Feliciano da Silva Rodrigues<sup>3,4</sup>, Beatriz Cotrim<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> DG-FCUL - Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luíz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Amadora, Portugal

<sup>4</sup> FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal

### Resumo

Na região de Tondela–Farminhão, Zona Centro-Ibérica (ZCI), ocorrem rochas máficas e ultramáficas anfibolitizadas no seio de unidades metassedimentares do Supergrupo Douro-Beiras, algo raro na ZCI. Estudos prévios (Cotrim et al., 2021) constataram a dificuldade em datar estas rochas pela escassez ou mesmo ausência de zircão. No entanto, a litogeoquímica realizada aponta para teores assinaláveis de Zr, nomeadamente: 62-64 ppm em meta-horneblenditos, 42-90 ppm em meta-gabros e 100-112 ppm em anfibolitos. A petrografia não revela nenhuma fase com Zr estequiométrico (zircão ou baddeleyite).

Análises por EPMA cuidadosas com tempos de aquisição elevados (5 minutos) em todas as fases minerais presentes revelam que no caso dos anfibolitos, os seus mais elevados teores em Zr são explicáveis tanto pela abundância de anfíbola ( $x=99$  ppm Zr) como de titanite ( $x=241$  ppm Zr). No entanto, esta explicação não é razoável para os meta-horneblenditos e meta-gabros, pois os mesmos, embora possuam grande quantidade de anfíbola, esta tem teores baixos ( $x=61$  ppm Zr). Considerando a abundância mineral e seus teores, nestas rochas o Zr está essencialmente concentrado em apatite, titanite e espinela.

De facto, embora a apatite seja um mineral acessório ( $\leq 1\%$ ), as suas quantidades em Zr são consistentes e anormalmente elevadas, com valores médios de  $742 \pm 202$  ( $n=25$ ),  $756 \pm 167$  ( $n=10$ ) e  $740 \pm 203$  ( $n=12$ ) ppm nas amostras de meta-horneblenditos e meta-gabros analisadas. Para estas rochas constata-se valores para  $D_{Zr}(Ap/Melt)$  de 9.8-11.6. De realçar, que a apatite, o mineral com teores mais elevados em Zr de todos os analisados, não se encontra presente nos anfibolitos.

Estes valores, com um máximo de 1273 ppm, são significativamente mais altos que qualquer situação encontrada na literatura com valores a variar de 0 a 120 ppm de rochas máficas (MORBs, gabros) e ultramáficas. Para outras tipologias como rochas félsicas/intermédias, carbonatitos e skarns, os valores variam entre 0 e 312 ppm. Apatites com teores de Zr entre 1000 e 1500 ppm são apenas relatadas para situações em granitóides em que foram apresentadas fortes suspeitas ou se confirmou a existência de inclusões de zircão.

Por sua vez, o Zr nas apatites analisadas não é esporádico, encontrando-se uma consistência transversal a todas as amostras com um valor mínimo de 370 ppm. De igual forma, não se constataram inclusões de zircão visíveis, mesmo com ampliações superiores a 50.000x. Tal leva a crer que o Zr se encontra de facto na estrutura das apatites.

Embora, tipicamente a titanite incorpore mais facilmente Zr (via substituição de  $Ti^{4+}$ ) que a apatite (via substituição de  $Ca^{2+}$  ou  $P^{5+}$ ), verifica-se, no entanto, que nos meta-gabros, onde ambos os minerais ocorrem,  $D_{Zr}(Ttn/Melt) \approx 3.0$ , o que implica que a apatite terá cristalizado primeiro que a titanite e em condições mais propícias para a assimilação de Zr, sendo que, de momento, se está a procurar compreender o mecanismo pelo qual a apatite integra o Zr na sua estrutura cristalina de forma tão expressiva e singular.

**Palavras-chave:** Zircónio; Titanite; Apatite; Gabro; Horneblendito

## Litogeoquímica da Bacia Carbonífera do Douro: caso de estudo no Setor do Couto Mineiro do Pejão

Mariana Costa<sup>1</sup>, Ary Pinto de Jesus<sup>2</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>3</sup>, Deolinda Flores<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal

<sup>3</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro e GeoBioTec Geobiosciências, Geoengenharia e Geotecnologias, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

O Couto Mineiro do Pejão é um dos complexos mineiros mais importantes da Bacia Carbonífera do Douro (BCD) onde foi explorada antracite A durante mais de um século, até 1994. A BCD encontra-se datada do Gzheliano (Estefaniano C inferior) e é o afloramento de Carbonífero continental mais vasto de Portugal. Esta bacia caracteriza-se por ser uma bacia orogénica formada por pull-apart esquerdo, intramontanhosa, com enchimento sedimentar sintectónico. As associações de litofácies da BCD são agrupadas em quatro unidades tectonossedimentares (UTS) definidas como UTS A, B, C e D, que estão tectonicamente duplicadas por falha inversa (UTS A1, B1, C1 e D1; UTS A2, B2, C2 e D2).

Em trabalhos anteriores foram estudados com detalhe as camadas de carvão nas UTS B e D. Tendo como foco final o estudo litogeoquímico de todas as UTS, neste trabalho apresentam-se os dados litogeoquímicos da sondagem 57 (Couto Mineiro do Pejão) tendo sido selecionadas as seguintes amostras: 1 pertencente ao Complexo Xisto-Grauváquico (CXG), 1 da brecha de base, 3 de xisto carbonoso, 1 de xisto, 5 de carvão, 2 de siltito e 1 de arenito, num total de 14 amostras representativas das sequências sedimentares presentes na sondagem F57 que se encontra armazenada na Litoteca do LNEG, em S. Mamede de Infesta. Trata-se de uma sondagem realizada num setor em que apenas ocorrem as UTS A1, B1, C1 e D1.

Neste trabalho apresentam-se os resultados geoquímicos preliminares (elementos maiores e vestigiais) da amostragem efetuada. Com base nos valores indicados por Ketris & Yudovich (2009) para os carvões evoluídos e por Reimann & Caritat (2012) para as restantes litologias, foram calculados e normalizados os coeficientes de concentração. Estes coeficientes mostram enriquecimentos em elementos como a Ag, As, Pb, Co, Sb, Se e o V, os quais poderão estar relacionados com as mineralizações de Pb-Zn-Ag da região envolvente. As projeções das concentrações destes elementos vestigiais nas sequências da série sedimentar, parecem indicar que estes enriquecimentos aumentam para o topo da série sedimentar, sugerindo assim uma proveniência sedimentar.. De notar também que os enriquecimentos mais evidentes se encontram nas litologias de granulometria mais fina, ou seja, nos carvões e nos siltitos, com exceção dos elementos Ag, As e Sb que se encontram bastante enriquecidos nos arenitos. Quanto aos padrões de distribuição dos elementos de terras raras (ETR), normalizadas à composição geoquímica da crosta continental superior segundo Taylor & McLennan (1995), apresentam-se muito lineares e paralelos, diferenciando-se apenas um aumento em ETR pesadas nas amostras de carvão e xisto no topo das sequências sedimentares.

Assim sendo, a análise dos elementos vestigiais que se encontram enriquecidos e a análise dos padrões de distribuição dos ETR das amostras estudadas sugere que os mesmos resultaram do enchimento sedimentar da BCD no setor do Pejão.

**Palavras-chave:** Bacia Carbonífera do Douro; Pejão; Sondagem; Geoquímica

**Agradecimentos:** A autora M. Costa beneficia de bolsa de doutoramento concedida pela FCT Ref: 2022.11145. BD. Este trabalho é financiado por fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projetos Ref<sup>as</sup> UIDB/04683/2020 (doi.org/10.54499/UIDB/04683/2020) e UIDP/04683/2020 (doi.org/10.54499/UIDP/04683/2020)

# The Ediacaran-Cambrian transition in the Évora-Aracena Metamorphic Belt, Ossa-Morena Zone, SW Iberia: a preliminary geochemical analysis

Pedro Cachapuz<sup>1,2</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Martim Chichorro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> FCT-UNL - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

## Abstract

The Évora-Aracena Metamorphic Belt (EAMB), which encompasses the Évora, Aracena, and Lora del Río massifs, located in the SW sector of the Ossa-Morena Zone (OMZ), is a high-grade metamorphic belt composed of Ediacaran metasediments (Série Negra Group) and early Paleozoic volcano-sedimentary and detrital-carbonate successions. A detailed lithogeochemical study was carried out on migmatites (diatexites and nebulites) and associated felsic (granites and orthogneisses) and mafic meta-igneous rocks (amphibolites) to better understand its geodynamic evolution during the transition from the Cadomian to the Variscan cycles.

The studied orthogneisses are metamorphosed granites, being divided into 3 geochemically distinct groups. GDW-19 orthogneiss is the most depleted in HREE ( $HREE_t = 6.14$  ppm), presenting higher La/Yb values ( $La/Yb_N = 18.1$ ) and an orogenic signature, with a REE pattern close to GDW-17 nebulite ( $HREE_t = 8.91$  ppm;  $La/Yb_N = 24.0$ ), which also has an orogenic signature. Similar REE patterns are observed in the Merida Massif, with such meta-igneous rocks having been interpreted as Cadomian adakites formed after subduction at ~600 and ~550 Ma. The low MgO, Ni, and V values in our samples (GDW-19 and GDW-17) point to a similar geodynamic scenario. On the other hand, GDW-21 orthogneiss, although it also has an orogenic signature, presents a higher enrichment in HREE compared to the previous one ( $HREE_t = 14.2$  ppm), as well as lower fractionation ( $La/Yb_N = 7.8$ ). Such features resemble the meta-rhyolites of Viana do Alentejo, which implies a Cadomian subduction-related or a Cambrian early-rift genesis. These early-rift rocks result from a more supracrustal melting and, as such, incorporate an orogenic signature, typical of Cadomian igneous rocks and sediments. The Cadomian influence extends to the Variscan Orogeny, as diatexites, nebulite GDW-22, and associated granites in the EAMB, formed during this event, display orogenic signatures and similar REE patterns to orthogneiss GDW-21 and the Cadomian metasediments, the latter of which are considered its most likely source.

GDW-25 orthogneiss is the most enriched in HREE ( $HREE_t = 48.7$  ppm), presenting the lowest fractionation ( $La/Yb_N = 7.0$ ) and an anorogenic signature. Such characteristics are consistent with rocks associated to the Cambrian early-rift event, such as the anorogenic meta-rhyolites of Viana do Alentejo or Escoural leptinites, suggesting that its protolith likely resulted from infra-crustal melting in an extensional setting. Regarding the studied mafic lithologies, they present flattened REE patterns with a slight enrichment in LREE ( $La/Yb_N = 3.1-4.5$ ). The Aracena amphibolite has continental arc signatures, like the Ediacaran metabasites inserted in the Montemolín formation and the Cadomian amphibolites of Viana do Alentejo, pointing to a late Neoproterozoic magmatic arc genesis. On the other hand, an Évora Massif amphibolite has an N-MORB signature, typical of the main-rift Cambrian event (which varies between N-MORB and E-MORB), suggesting an extensional context.

These results show that, in addition to presenting a continuous sedimentary record throughout the Neoproterozoic-Early Paleozoic transition, EAMB also records the igneous processes associated to this transition from the Cadomian Magmatic Arc to the Variscan Rifting, reinforcing the idea that magmatism in this period was a continuous process.

**Keywords:** Geochemistry; SW Iberia; Cadomian; Variscan; Meta-igneous rocks

## Padrões de zircão detrítico vs herdado: análise preliminar do Maciço Ibérico enquanto caso de estudo

Pedro Cachapuz<sup>1,2</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Martim Chichorro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1749-016, Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> FCT-UNL - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

### Resumo

A compreensão da história e evolução do planeta Terra inclui o conhecimento da paleogeografia dos vários fragmentos continentais, sendo esta obtida tipicamente com o recurso a padrões de distribuição probabilística (PDP) de idades U-Pb de zircões detríticos que servem de identificador único de cada domínio geológico. No entanto, estes zircões resultam do transporte superficial (“horizontal”) de sedimentos e a sua abundância depende da distância e natureza da fonte, assim como das taxas de exumação/subsidência. Por outro lado, PDPs de zircões herdados correspondem a “sondas verticais” da informação profunda (e críptica), sendo cruciais na compreensão da natureza e evolução do soco dos domínios aflorantes. Esta dicotomia entre transporte “horizontal vs. vertical” não se encontra bem elucidada, pelo que se realizou uma comparação exaustiva das idades de zircões herdados vs. detríticos, usando o Maciço Ibérico (MI), nomeadamente a Zona de Ossa-Morena, Zona Centro Ibérica e Zona de Galiza-Trás-os-Montes, como estudo de caso.

A análise preliminar dos resultados compilados evidencia um claro decréscimo das idades >700 Ma nos diagramas de “herdados” quando comparado com os diagramas de “detríticos”. Tal é claramente um indicador de que estas idades são provenientes de transporte “horizontal” longínquo (transporte fluvial e eólico). No entanto, os sinais criogénico-tónico e paleoproterozoico estão sempre presentes. Enquanto a herança eburneana há muito que é relatada para o MI, o sinal criogénico-tónico é pela primeira vez relatado enquanto possível fonte relacionada com magmatismo críptico no NW do paleo-continente Gondwana.

Também visível é a maior continuidade nas idades detríticas que das herdadas, estas últimos caracterizando-se pela presença de picos esporádicos e bem pronunciados. Tal poderá dever-se a uma maior simplicidade da crosta amostrada pelos eventos magmáticos ou porque os eventos magmáticos podem “apagar” idades mais antigas. Contudo, mesmo em padrões obtidos em rochas mais jovens, de idade carbónica, a assinatura cadomiana está bem presente e mesmo os sinais mais jovens, como o associado à Orogenia Varisca, são mais “focalizados” relativamente a padrões detríticos obtidos em unidades da mesma idade. Consequentemente, pode-se afirmar que esta esporadicidade deve-se ao facto dos zircões herdados serem excelentes sondas de eventos magmáticos temporalmente focalizados. Observando os padrões herdados verifica-se que as idades dos picos nestes padrões coincidem com as idades dos principais eventos magmáticos que afetaram o MI, nomeadamente as orogenias Cadomiana e Varisca e o evento de rift-to-drift. Por sua vez, os padrões detríticos, embora também registem estes eventos, tendem a favorecer o registo de eventos orogénicos, denotando picos cadomianos e variscos de grande frequência enquanto o sinal associado ao evento de rift-to-drift é frequentemente residual, diminuindo a sua relevância relativa. Este é um enviesamento natural dos padrões detríticos que importa realçar se o objectivo dos estudos de análise de idades for o de reconhecer a natureza do soco dos domínios crustais aflorantes.

A comparação entre idades provenientes de heranças magmáticas vs. fonte detrítica permite estabelecer relações de abundância relativa entre zircões herdados vs. detríticos e os ambientes geodinâmicos, potenciando esta metodologia de análise enquanto contributo para a compreensão de ambientes sedimentares e orogénicos de domínios tectonostratigráficos complexos.

**Palavras-chave:** Zircões Detriticos; Zircões Herdados; Maciço Ibérico; Geocronologia

## Litogeoquímica do Meteorito Campos Sales

Karolina de Oliveira Gonçalves Borges<sup>1</sup>, Ricardo Gazillo Neto<sup>2</sup>, Vitor Alves Gameleira<sup>1</sup>, Martha Noélia Lima<sup>3</sup>, José de Araújo Nogueira Neto<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) – Universidade Federal de Goiás (UFG), Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil

<sup>3</sup> Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT/UFG), Brasil

<sup>4</sup> Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) – Universidade Federal de Goiás (UFG), Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Portugal

### Resumo

No dia 31 de janeiro de 1991, aproximadamente as 22 horas, horário de Brasília, diversos moradores de distritos próximos a cidade de Campos Sales, estado do Ceará, Brasil, observaram um evento ao qual chamaram de “chuva de fogo”, na realidade testemunharam a queda de meteorito. Após a notícia ter sido veiculada nas mídias locais, os professores Vicente Walmick Almeida Vieira e José de Araújo Nogueira Neto, respectivamente dos Departamentos de Física e Geologia da Universidade Federal do Ceará, foram ao local e conseguiram resgatar aproximadamente 21 kg, e denominaram-no por Campos Sales. Corresponde a um meteorito composto por côndrulos, em sua maioria, de hiperstênio, olivina e clinoenstatita. A matriz exhibe grãos daqueles minerais e plagioclásio, com dimensões que variam de 10 a 200  $\mu\text{m}$ . O clinopiroxênio é representado pelo diopsídio, pode ser identificado em poucos côndrulos microcristalinos associados ao ortopiroxênio e ao plagioclásio. Os côndrulos de olivinas são barrados, com granulação grossa e fina, os quais apresentam diâmetros de até 50  $\mu\text{m}$ . O plagioclásio, está disposto em cristais com tamanhos de 10  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ , possuem composição sódica, e por vezes, estão associados à cromita, junto aos interstícios do contato entre matriz e côndrulos. A troilita, cromita e liga Fe-Ni estão distribuídos de forma homogênea no conjunto da rocha, e constituem cerca de 10% do total dos minerais. A apatita e merrillita ocorrem como cristais dispersos, cuja dimensões em seus comprimentos maiores variam entre 50  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ . Além das análises petrográficas e de química mineral (microsonda eletrônica) efetuadas, em parte apresentadas anteriormente, foram também realizadas análises químicas para elementos maiores, traços (Fluorescência de Raios-X) e elementos terras raras-ETR (ICP-MS), em amostras do meteorito Campos Sales (CS). Os óxidos normativos, resultaram nos seguintes valores:  $\text{SiO}_2$  (41,89%),  $\text{TiO}_2$  (0,13%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,80%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (27,68%), MnO (0,28%), MgO (23,35%), CaO (1,98),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,81%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,22%), LOI (-4,1%), S (2,26%), C (0,16%),  $\Sigma$  (100,56%). O valor negativo de perda ao fogo (LOI), reflete oxidação de parte do ferro metálico quando do processo de calcinação. Os valores de traços em mg/kg, correspondem a: V (92), Cr (7.107), Co (139), Ni (2.696), Cu (29), Zn (77), Ga (6), Hf (0,32), Ta (0,29), Ba (9,99), Rb (11), Sr (20), Zr (9). Os ETRs obtidos em ppm, são: La (2,4), Ce (1,69), Pr (0,181), Nd (0,878), Sm (0,289), Eu (0,110), Gd (0,404), Tb (77), Dy (0,504), Ho (0,111), Er (0,324), Tm (0,050), Tb (0,313) e Lu (0,052). Os elementos traços mesurados exibem comportamento similar ao do Condrito C de Taylor e MacLennan de 1985. Os ETRs também exibem comportamento similar, exceto o La, o qual exhibe um enriquecimento. O meteorito Campos Sales, por suas características mineralógicas, texturais e químicas pode ser classificado como um Condrito do Grupo L5.

**Palavras-chave:** Condrito; Grupo L5; Campos Sales



## Geochemistry analyses in terrestrial planetary analog environments

Amy C. McAdam<sup>1</sup>, Cherie N. Achilles<sup>1</sup>, Christine A. Knudson<sup>1,2,3</sup>, Dina M. Bower<sup>2</sup>, Maëva Millan<sup>4</sup>, Sarah S. Johnson<sup>5</sup>, Slavka Andrejkovičová<sup>6</sup>

<sup>1</sup> NASA/GSFC, Greenbelt, MD 20771, USA

<sup>2</sup> University of Maryland, College Park, MD 20742, USA

<sup>3</sup> CRESST, NASA/GSFC, Greenbelt, MD 20771, USA

<sup>4</sup> Laboratoire Atmosphères, Observations Spatiales (LATMOS), Guyancourt, France

<sup>5</sup> Georgetown University, Washington, DC 20007, USA

<sup>6</sup> Geosciences Department, Aveiro University, 3810-193 Portugal

### Abstract

Field campaigns in terrestrial planetary analog environments enable researchers to study natural materials and processes relevant to understanding materials and processes on other planetary bodies. They also enable testing of instrumentation and operations concepts comparable to those which are, or will be, used by robotic and crewed missions to planetary surfaces. Here I will discuss field and laboratory geochemistry analyses carried out in support of studies of analog sites in New Mexico, Hawaii, Iceland, and Antarctica.

Field studies in New Mexico took place at Kilbourne Hole as part of the Solar System Exploration Virtual Institute RISE2 (Remote, In situ, and Synchrotron Studies for Science and Exploration 2) team. Kilbourne Hole features explosive volcanic deposits similar to those in the Moon's Taurus Littrow Valley, and the RISE2 team has investigated the eruptive and alteration history of the deposits as well as tested field-portable instruments and mission concepts of operations. Field investigations in Hawaii took place during Goddard Instrument Field Team (GIFT) expeditions to lava tubes on Mauna Loa volcano, and Goddard's Fundamental Laboratory Research (FLaRe) program funded laboratory analyses of samples returned from the field site. The lava tubes contain a variety of alteration minerals derived from basalt-water interactions, and likely lava tubes have been imaged on Mars. Studies of the mineralogy and microbiology of these subsurface environments can have implications for martian habitability and astrobiology. For example, our studies of the tube's microbial communities indicated extreme niche partitioning associated with cm-scale differences in mineralogy or environmental conditions (e.g., dark vs. some light availability). Field investigations in Iceland were carried out during a GIFT expedition to Holuhraun, a recent (2014-2015) flood basalt eruption. Our team's goal was to assess early basalt alteration products associated with fumaroles and meteoric water at this very young basaltic lava field and we found that Na and Na,Mg-sulfates were particularly abundant. These minerals are very soluble, consistent with them being early alteration products, and they may occur on Mars in volcanic settings sheltered from later fluid interactions relatively late in Mars history. Finally, Antarctic field samples were several soils obtained from the Davis-Ward region of the Central Transantarctic Mountains. These soils were developed from Mars-analog basaltic materials in a cold, dry Mars-like environment. The soils contained several highly soluble salts also observed during in situ analyses of Martian soils, as well as silicate alteration products including smectite clay minerals. This may indicate that the low water-to-rock soil environments that preserved soluble salt-bearing soils on Mars could still be sufficient to alter basaltic primary materials to produce smectite clay minerals.

Though the field investigations described here spanned a range of goals and results, overall the geochemical analyses at the analog field sites, together with laboratory analyses of samples from those sites, helped to answer science questions relevant to studies of the geologic and environmental history of Mars and the Moon. The results of these field studies can also inform the development and use of in situ geochemistry instruments during robotic and crewed missions to other planetary bodies.

**Keywords:** Alteration; Mars; Mineralogy; Planetary; Instruments

# Geochemical synthesis of West African Craton carbonatites

Mamadou Diallo<sup>1</sup>, Nasrrdine Youbi<sup>1</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>2</sup>, Hassan Ibouh<sup>3</sup>, João Mata<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences-Semlalia, Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

<sup>2</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Geoessources, Geoenvironment and Civil Engineering (L3G) Laboratory, Faculty of Sciences and Techniques Cadi Ayyad University Marrakesh, Morocco

## Abstract

Carbonatites are mantle-derived igneous rocks, consisting mostly of carbonate minerals, that occur mainly in continental rifts and are usually associated to minerals deposits (e.g., Berger et al., 2009), with particular relevance metallogenic systems including strategic or critical raw elements (Li, Be, Ti, Zr, Nb, Ta, Th and U) and REE.

The West African Craton (WAC) carbonatites have received considerable attention during these last two decades, but are still in the early stage of petrogenetic studies and their geological exploration. In WAC these carbonatites are reported in Algeria, Ghana, Mali, Mauritania and Morocco with most occurrences being located on the border of the Archean to Paleoproterozoic basement of the WAC. Their ages range over a considerable time span from Archaean (Ihouhaouene, Algeria) to sub-recent (Taourirt, Morocco) and are commonly associated with igneous alkaline rocks being genetically related with them. This work reports a geochemical synthesis of these carbonatites in order to provide better constraints on their metallogenesis and petrogenesis implications regarding both space and time.

Significant amount of data on trace elements and isotope geochemistry has been published, which can help to better understand the genesis of these occurrences and their diverse geodynamic setting. In terms of the chemical composition, these carbonatites vary from markedly Ca-carbonatites (e.g. Twihinate, Morocco) to Ca-Mg-carbonatites (e.g. Richat, Mauritania) and Ca-Mg-Fe carbonatite (e.g. Tekawelt, Mali)). They are generally enriched in total iron and  $P_2O_5$ , Sr and Ba with Sr/Ba ratios (14.9 – 31.5). They commonly show very high REE<sub>T</sub> with LREE enrichment and HREE depletion. They commonly exhibit elevated La/Yb<sub>N</sub> characteristic of carbonatite magmas derived from mantle sources enriched in LREEs, while specific La/Yb<sub>N</sub> values for WAC carbonatites may vary.

Stable ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$ ) and radiogenic (Sr, Nd and Pb) isotopes clearly indicate their mantle origin and also the diverse sourcing (HIMU, EM 1 and EM 2). Petrogenetic considerations support three genetic types of carbonatites, namely direct partial melts from metasomatised mantle (e.g. Amesmassa Massif, Algeria), liquid immiscibility from a carbonatite-nephelinite association (e.g. Kpong complex, Ghana) and through extreme fractionation of ultra-alkaline ultramafic and mafic association (e.g. Gleibat Lahfouda, Morocco).

Several WAC carbonatites host significant metal resources, including Gleibat Lahfouda (Fe, Nb, Ta, U, REE), Twihinate (Nb, U, Fe, REE), Tamazert (Cs, Rb, Ba, U, Th) Amesmassa (REE), Kpong (P, Nb, REE, Fe) and Richat (U, Th, REE, Nb, Ta), which is a good indicator of the relevance of these rocks regarding metallogenic potential.

**Keywords:** Carbonatites; West African Craton; Geochemistry; REE



## Petrology and geochemistry of carbonatites and associated mafic intrusive rocks in the “Eye of Africa” structure (Northern Mauritania)

Mamadou Diallo<sup>1</sup>, Nasrrdine Youbi<sup>1</sup>, Harouna Tanimoune<sup>1</sup>, El Hossain Abdeina<sup>1</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>2</sup>, Hassan Ibouh<sup>3</sup>, Joao Mata<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences-Semlalia, Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco

<sup>2</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Geosources, Geoenvironment and Civil Engineering (L3G) Laboratory, Faculty of Sciences and Techniques Cadi Ayyad University Marrakesh, Morocco

### Abstract

Carbonatites are a distinct type of igneous rock rich in carbonate minerals, notably calcite, dolomite, ankerite and siderite, which account for more than 50% of its composition. In addition to carbonate minerals, carbonatites may contain phosphates, silicate minerals, sulphides, oxides, and occasionally fluorite.

The Richat Structure commonly known as "the Eye of Africa" is a 50 km diameter fascinating circular structure emplaced during the Cretaceous period as a dome through magmatic intrusion processes in the northwestern part of the Taoudeni basin in the middle of the Mauritanian Adrar plateaus. It had been proposed as an impact structure but subsequent work has not supported this interpretation and it is now viewed as a structural dome above an igneous intrusive complex which caused the uplift of the underlying rocks with the concentric pattern being a result of differential erosion of various rock layers. (Fudali, 1969, Dietz et al., 1969; Matton et al., 2005c).

More than sixty carbonatite dykes have been identified in the Tin Jouker and Doyet el Mesrane areas. The uplift and cracks of the sedimentary strata during the structure's formation most likely determined the orientation of these dykes. Tin Jouker dykes have low silica contents (~7%) and high MgO (14%) and FeO<sub>t</sub> (5.76 to 8.82%). These rocks are classified as magnesiocarbonatites (carbonatites with dolomite) due to their mineralogy. In terms of geochemistry, the Tin Jouker dykes exhibit an enrichment in HREE and a negative anomaly in Zr and Hf when compared to the Moroccan Sahara. Doyet el Mesrane dykes are unlike typical carbonatites, as they show a high silica content (35.4 to 76%), CaO from 1.03 to 15.27%, K<sub>2</sub>O = 0.2 – 2.3%, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from 0.08 to 0.18%. The presence of enclaves of sedimentary rocks and detrital quartz explains these high SiO<sub>2</sub> contents. The high Th contents are probably related to the hydrothermal alteration of the central zone. Their trace element spectra are very close to the analcimolites or intermediate between the analcimolites and the Tin Jouker carbonatites. They underwent heavy mixing with sandstone during emplacement.

Similar petrographic and geochemical characteristics are present in the two annular, subvertical gabbroic dyke rings, located ~2.5 km and ~7-8 km, respectively from the centre of the structure. Clinopyroxenes have higher concentrations of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the outer (0 to 0.89%) compared to the inner (0 to 0.04%) area. Trace element ratios indicate that these gabbros have an enriched mantle source. The geochemical similarity between the Richat gabbros and the igneous rocks of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP), as well as the position of Richat surrounded by CAMP, raises the possibility of a genetic link between these two magmatic events. However, there is still a clear uncertainty due to the absence of direct dating of the gabbros

**Keywords:** Carbonatites; Geochemistry; Richat structure; Gabbros dykes; Mauritania

## Petrografia, e geoquímica do plutonito granítico de Pedrógão Grande (centro de Portugal)

Leandro Andrade, Paula Cristina Simões de Carvalho, José Francisco Santos

GeoBioTec—Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

O plutonito de Pedrógão Grande localiza-se a cerca de 50 Km a sul de Coimbra, na região Centro de Portugal, aflorando na Zona Centro-Ibérica (ZCI) do Maciço Ibérico, e intrui o Complexo Xisto-Grauváquico do Neoproterozoico/Câmbrico.

O plutonito, no qual foram colhidas sete amostras, é constituído por litologias graníticas na sua maioria de grão médio a grosseiro, localmente porfiróide, ou com granularidade fina a média. Mineralogicamente, contém quartzo, feldspato potássico, plagioclase, moscovite, rara biotite (frequentemente cloritizada), apatite, zircão, rútilo e turmalina. Apresenta textura hipidiomórfica a xenomórfica.

Geoquimicamente, o granito de Pedrógão Grande é peraluminoso ( $A/CNK$  varia entre 1,26 e 1,63) e rico em sílica ( $SiO_2 > 71\%$ ). De acordo com os diagramas de Frost et al. (2001), tem características de leucogranito ferrífero, com assinatura calco-alcálica a alcali-cálcica. Recorrendo aos diagramas de discriminação tectónica propostos por Pearce et al. (1984), os dados de oligoelementos revelam características de granitos sin-colisionais. As REE têm concentrações baixas, enquanto os perfis normalizados relativamente ao manto primitivo revelam um ligeiro enriquecimento relativo das LREE ( $LaN/LuN$  varia entre 2,95 a 5,23) e uma forte anomalia negativa de Eu ( $Eu/Eu^*$  varia entre 0,11 a 0,26), indicando fracionamento de feldspatos, biotite e fases acessórias ricas de REE.

Cinco amostras de rocha total de diferentes fácies do plutonito foram analisadas para a obtenção de dados isotópicos do sistema Rb-Sr. A correlação  $^{87}Sr/^{86}Sr$  vs  $^{87}Rb/^{86}Sr$  permitiu obter uma “isócrona” correspondendo a idade cadomiana ( $542 \pm 59$  Ma), embora o valor elevado de MSWD (30) e a grande margem de erro possam criar dúvidas quanto ao significado geocronológico do resultado obtido. No entanto, trabalhos anteriores (Sheperd e Oliveira, 1990; Silva et al., 1996; Pereira e Macedo, 1983) baseados nos métodos Rb-Sr e K-Ar, tiveram resultados semelhantes. O valor inicial de  $^{87}Sr/^{86}Sr$  (0,719) da “isócrona” agora obtida é compatível com um magma resultante da anatexia de fonte metassedimentar.

Com os dados referidos, conclui-se que o plutonito de Pedrógão Grande é composto por granitos fortemente peraluminosos, de tipo S, muito diferenciados. A instalação poderá ter ocorrido durante a orogenia cadomiana, embora ainda não tenha sido possível obter um resultado geocronológico inequívoco.

**Palavras-chave:** Petrografia; Geoquímica; Rb-Sr; Leucogranito tipo-S; Cadomiano

## Perfil de alteração no Monte Barro, Ilha do Fogo (Cabo Verde) – geoquímica, mineralogia e cristaloquímica

Rosa Marques<sup>1,2</sup>, Fernando Rocha<sup>3</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>3</sup>, Maria Isabel Prudêncio<sup>1</sup>, Dulce Russo<sup>1,2</sup>, Ana Luísa Rodrigues<sup>1,2</sup>, Bruno José Cardoso Vieira<sup>1,2</sup>, João Carlos Waerenborgh<sup>1</sup>, Maria Isabel Dias<sup>1,2</sup>, Andrés Cardenas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, E.N. 10 (km 139.7), 2695-066 Bobadela, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares (DECN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, E.N. 10 (km 139.7), 2695-066 Bobadela, Portugal

<sup>3</sup> GeoBioTec e Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

A ilha do Fogo, com uma área de 476 km<sup>2</sup>, corresponde essencialmente a um cone vulcânico com uma altitude máxima de 2829 m. As rochas vulcânicas da ilha estão divididas em três unidades estratigráficas principais: i) carbonatitos; ii) nefelinitos e lavas associadas, com níveis de escórias e tufos (pré-caldeira); e iii) limburgitos, basanitos e lavas afins (pós-caldeira). Neste trabalho, estudou-se um perfil de alteração (com  $\approx 2$  m) de lavas sub-aéreas, a meia encosta do Monte Barro, correspondendo à unidade estratigráfica de nefelinitos e lavas associadas. Foram recolhidas duas amostras na base do perfil que correspondem à rocha sã e à rocha alterada preservando a textura da lava. Para o topo do perfil esta textura já não é visível, tendo-se recolhido três amostras com um aspeto terrígeno. A caracterização detalhada das amostras foi efetuada com recurso à análise por ativação com neutrões, fluorescência de raios-X, difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de Mössbauer, visando: i) a evolução química e cristaloquímica da base para o topo; e ii) a distribuição dos elementos químicos nas diferentes amostras, e a sua correlação com a mineralogia.

Os resultados da análise química apontam para um aumento da concentração da maioria dos elementos químicos da base para o topo do perfil. Verifica-se ainda um teor mais elevado dos elementos químicos estudados no perfil, quando comparados com a rocha sã, com exceção para o Na. Os perfis de distribuição de terras raras são semelhantes ao longo do perfil, existindo uma anomalia negativa de Ce ( $Ce/Ce^* = 0.80$ ) na amostra recolhida no topo do perfil.

A composição mineralógica da rocha sã e da amostra recolhida na base do perfil é semelhante, sendo constituídas essencialmente por piroxenas e óxidos de ferro. Note-se que nas amostras colhidas em níveis superiores não foram detetadas piroxenas, sendo estas constituídas essencialmente por óxidos de ferro e fosfatos.

A especiação do ferro evidenciou a sua presença em diferentes fases minerais, tais como silicatos (em especial na base do perfil), magnetite, maghemite e nano-óxidos de ferro. O grau de oxidação das amostras recolhidas em perfil é significativamente maior quando comparado com a rocha sã, aumentando da base para o topo do perfil. Verificam-se ainda variações das quantidades de silicatos e magnetite, que diminuem para o topo ao mesmo tempo que aumenta a concentração da maghemite e de nano-óxidos de ferro.

**Palavras-chave:** Geoquímica; Meteorização; Cabo Verde; Especiação do ferro; Mineralogia

# The Juncas late-post-kinematic Variscan granite (Central Iberian Zone): emplacement age, zircon inheritance and provenance

Luís Portela<sup>1</sup>, Maria Rosário Azevedo<sup>1</sup>, Jorge Medina<sup>1</sup>, Beatriz Valle Aguado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, GeoBioTec, 3810-193 Aveiro, Portugal

## Abstract

The Juncas late-post-kinematic biotite-muscovite granite occurring in the southern sector of the Fornos de Algodres region (Central Iberian Zone) is a highly peraluminous S-type granite ( $A/CNK = 1.1-1.3$ ) with high  $SiO_2$  and  $K_2O$  contents ( $SiO_2 = 71-74\%$ ;  $K_2O = 4.8-5.8\%$ ), low to moderate  $CaO$  and  $\Sigma REE$  abundances ( $CaO = 0.7-1.1\%$ ;  $\Sigma REE = 173-240\text{ ppm}$ ) and low  $MgO$  concentrations ( $0.3-0.6\%$ ). Whole-rock major and trace element geochemical data for the studied granite support a derivation by partial melting of a metasedimentary source.

Magmatic zircon grains extracted from one sample of the Juncas granite were analysed by LA-ICP-MS and yielded a concordant  $^{206}Pb/^{238}U$  age of  $303 \pm 3\text{ Ma}$  ( $MSWD = 1.2$ ;  $p = 0.30$ ;  $n = 6$ ), interpreted here as the time of pluton emplacement. Sr-Nd isotopic compositions recalculated for the presumed crystallisation age of the granite (ca. 300 Ma) reveal that the Juncas granite is characterised by highly radiogenic  $^{87}Sr/^{86}Sr_{300}$  ratios ( $0.710-0.713$ ) and negative, but variable,  $\epsilon Nd_{300}$  values ( $-6.1$  to  $-3.9$ ). The initial Sr-Nd isotope compositions and TDM ages ( $1.22-1.40\text{ Ga}$ ) for the Juncas granite closely overlap the field defined by the Neoproterozoic metasediments of the Beiras Group from the Schist-Greywacke Complex (SGC) ( $^{87}Sr/^{86}Sr_{300} = 0.710-0.731$ ;  $\epsilon Nd_{300} = -7.8$  to  $-3.3$ ; TDM =  $1.12$  to  $1.47\text{ Ga}$ ). Therefore, it is suggested that these materials could represent a suitable protolith for the Juncas magma.

Inherited zircon cores from the Juncas granite exhibit ages ranging from  $524-654\text{ Ma}$  ( $n = 19$ ) with a main cluster at Ediacaran age ( $540-614\text{ Ma}$ ;  $n = 16$ ;  $84\%$ ). The published detrital zircon age distribution for the Ediacaran supracrustal metasedimentary rocks from the Beiras Group reveals that the youngest zircon populations have ages of ca.  $546 - 589\text{ Ma}$  (e.g. Teixeira et al., 2011; Pereira et al. 2012; Talavera et al. 2012; Crispim et al., 2021) providing further evidence in favour of an origin by crustal melting of heterogeneous metasediments of the Beiras Group for the genesis of the Juncas granite.

Zircon saturation temperatures (TZr) calculated from bulk-rock compositions of the Juncas granite range from  $734-814\text{ }^\circ\text{C}$  ( $782 \pm 17\text{ }^\circ\text{C}$ ). Titanium-in-zircon thermometry (TiZT) using only igneous zircon grains gives temperatures varying between  $657-843\text{ }^\circ\text{C}$  ( $TiZT_{med} = 734\text{ }^\circ\text{C}$ ), pointing to metamorphic temperatures in excess of  $750\text{ }^\circ\text{C}$  at the onset of partial melting and reinforcing the hypotheses that this granite could have derived from deeper crustal equivalents of the Beiras Group metasedimentary sequence.

**Keywords:** Variscan orogeny; S-type late-post-kinematic granite; LA-ICP-MS U-Pb zircon age; Zircon inheritance

## A água mineral natural de São Pedro do Sul: análises e reflexões sobre o seu quimismo no contributo do seu modelo hidrogeológico

Luís M. Ferreira Gomes<sup>1,2</sup>, Solange M. Soares Almeida<sup>1</sup>, Alcino de Sousa Oliveira<sup>3</sup>, Ana I. S. Tavares Jorge<sup>2</sup>, Liliana F. Gonçalves<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade da Beira Interior, GeoBioTec, Termalístur - Termas de São Pedro do Sul, Portugal

<sup>2</sup> Termalístur - Termas de São Pedro do Sul, S.A., Portugal

<sup>3</sup> Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Centro CGeo, Portugal

### Resumo

As Termas de São Pedro do Sul, na região centro-interior de Portugal, funcionam como uma alavanca ao desenvolvimento daquele território. A atividade das mesmas baseia-se no recurso água mineral natural (AMN), que é uma água subterrânea de quimismo especial e naturalmente quente. Devido às características daquela água há uma experiência no seu uso que é milenar. Aquelas águas foram já usadas pelos romanos, situação atestada pela existência no local do balneário romano, e que sofreu imensas alterações ao longo do tempo, inclusive as impostas pelo primeiro rei de Portugal, D. Afonso Henriques, sendo relevante enfatizar, a recente recuperação desse edifício, inaugurado em 2019/08/07, com a sua transformação num museu com laivos arquitetónicos e construtivos com cerca de 2000 anos de história.

As aplicações clássicas daquela AMN são no termalismo com tratamentos terapêuticos e também de bem-estar. Entretanto, devido ao facto da AMN ser naturalmente quente, com cerca de 67°C nas captações, aquele recurso foi também licenciado como geotérmico, sendo usado o seu geocalor (energia térmica) para climatizar edifícios, aquecer águas sanitárias, e climatizar estufas para produção de frutos tropicais. Desde a época em que isso aconteceu com a aprovação superior do Contrato de Exploração em 1998/12/14, pelo estado português, passou-se a usar a designação do Campo Hidromineral e Geotérmico de São Pedro do Sul (CHGSPS), integrando não só a Estância Termal como o território associado, tendo portanto por base, uma água natural, classificada oficialmente como dois recursos: hidromineral para termalismo e geotérmico para aproveitamentos energéticos.

Naquele enquadramento, aquele recurso deve ser explorado rigorosamente dentro das boas regras técnicas e científicas, e para que isso aconteça, há necessidade absoluta do conhecimento, mais perfeito possível, do seu modelo hidrogeológico, nomeadamente para sustentar a implantação de novas captações e otimização do seu perímetro de proteção, que permite regar a ocupação daquele território. Alguns investigadores, com base essencialmente na geologia e tectónica, avançaram com o modelo hidrogeológico conceptual, com a água de origem meteórica a infiltrar-se em profundidade a SE das ressurgências de AMN, e assim, evoluir de SE para NW. Estudos mais recentes baseados em isótopos, orientam que afinal a água terá origem em zonas a NW e depois evoluir para SE, ou seja, aproximadamente numa situação oposta à anteriormente sustentada na geologia estrutural. Há o entendimento que o quimismo destas águas poderá dar alguns contributos na otimização do modelo hidrogeológico real, e por isso se propõe neste trabalho apresentar uma análise exaustiva dos resultados existentes que começaram por ser realizados em 1903 por Charles Lepierre, e de um modo sistemático a partir de 1985 até à atualidade. Será analisada a evolução ao longo do tempo dos parâmetros físico-químicos globais (pH, condutividade, sulfuração, sílica não iónica, de entre outros), dos aniões e catiões maioritários e dar-se-á particular atenção às espécies vestigiárias. Estes últimos elementos poderão contribuir para afinar os “caminhos subterrâneos” que aquelas águas percolam, mas muitas vezes eles aparecem devido a atividades antrópicas, pelo que será um assunto a considerar, além dos vários cruzamentos e interpretações com os meios geológicos da região.

**Palavras-chave:** Água mineral natural; Termas de São Pedro do Sul; Quimismo; Modelo hidrogeológico concetual

## Granitos peraluminosos da região de Mondim de Basto, Portugal. Uma possível fonte de metais raros?

Rui José dos Santos Teixeira<sup>1</sup>, Sílvia Catarina Coelho Gomes<sup>2</sup>, Maria Elisa Preto Gomes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD) e Pólo da UTAD do CGeo – Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Quinta de Prados, 5000-801 Vila Real, Portugal

<sup>2</sup> Agrupamento de Escolas D. Sancho II, Alijó, Portugal

### Resumo

Na região de Mondim de Basto, Portugal, aflora um complexo granítico que se instalou durante os estágios sin-cinemáticos da Orogenia Varisca, no período compreendido entre 321,5 Ma e 319 Ma. Este complexo é intrusivo em metassedimentos das Unidades de Canadelo e Mouquim, do Silúrico superior – Devónico inferior e da Unidade de Vila Nune, do Silúrico inferior, pertencentes à Zona da Galiza – Trás-os-Montes, sendo constituído por dois granitos principais (Senhora da Graça – SG e Paradaña – PD), um granito de ocorrência muito restrita (Vilar de Viando – VV) e abundantes filões de aplito e quartzo na zona de Paradaña. Todos os granitos são constituídos por quartzo, microclina micropertítica, plagioclase, biotite, moscovite, zircão, apatite, monazite e ilmenite. Os granitos SG e VV contêm ainda turmalina. Os granitos SG e VV são moscovítico > biotíticos, enquanto o granito PD é predominantemente moscovítico. O aplito contém quartzo, microclina, albite, moscovite, apatite e zircão. Os granitos estudados são peraluminosos, com  $ASI \geq 1.28$ , e correspondem a pulsações magmáticas distintas que evoluíram por cristalização fraccionada. No diagrama normativo Qtz-Or-Ab, os granitos e aplito projectam-se próximo do ponto mínimo do sistema haplogranítico, determinado para 730 °C e 100 MPa, mas apresentam uma tendência evolutiva em direcção a condições de temperatura mais baixas, que provavelmente estará relacionada com o aumento de concentração de elementos fundentes e voláteis durante o processo de cristalização. Uma das amostras de aplito sobrepõe-se praticamente à composição do ponto mínimo do sistema haplogranítico, determinado para 680 °C e 200 MPa. O aumento do grau de diferenciação nos granitos da região de Mondim de Basto não é acompanhado por um decréscimo da razão Nb/Ta, o que seria expectável numa evolução puramente magmática. Este facto poderá ser explicado pela ocorrência de interacções entre magmas residuais e fluidos hidrotermais, que podem ser reconhecidas por graus do efeito tétrada TE<sub>13</sub> nas terras raras com valores superiores a 1,13 em SG, 1,12 em PD, 1,11 em VV e 1,29 no aplito, e pela predominância de amostras destas rochas com razões Nb/Ta < 5. Por outro lado, no diagrama Nb/Ta vs. Zr/Hf os granitos SG, PD e VV e o aplito PD projectam-se ao lado (mas próximo) dos campos dos granitos relacionados com mineralizações de metais raros (Ta-Cs-Li-Nb-Be-Sn-W) e dos granitos relacionados com mineralizações de Sn-W-(U), ficando afastados do campo dos granitos estéreis. Os elementos metálicos mencionados têm uma grande importância estratégica e económica para a tecnologia industrial, sendo também cruciais para responder aos desafios da transição ecológica. Deste modo, num momento em que os processos de reciclagem ainda são insuficientes para cobrir as necessidades da indústria actual, o aproveitamento de rejeitados de explorações de granitos com essas características pode começar a ser equacionado, contribuindo para a remediação de áreas de exploração como as existentes no Monte Farinha (Mondim de Basto), onde aflora o granito SG.

**Palavras-chave:** Granitos; Metais raros; Cristalização fraccionada; Fluidos hidrotermais

**Agradecimentos:** Este estudo foi apoiado por fundos portugueses da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P. no âmbito dos projetos UIDB/00073/2020 e UIDP/00073/2020 da unidade de I&D do Centro de Geociências (CGeo).



## Materiais fósseis sob influência de atividade vulcânica: potenciais limitações para reconstrução paleoambiental e datação

Marta Campos<sup>1</sup>, Rute Coimbra<sup>2</sup>, Sérgio Ávila<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências e Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Geobiotec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> CIBIO-Açores, Centro de Investigação em Biodiversidade e Recursos Genéticos, Pólo dos Açores e Departamento de Biologia, Universidade dos Açores

### Resumo

Para reconstrução paleoambiental baseada em indicadores geoquímicos, a presença de intervalos fossilíferos alternados com materiais de origem vulcânica constitui um registo invulgar, mas precioso. Porém, a interpretação deste acervo geológico nem sempre é direta, sendo que pode ocorrer incorporação de elementos químicos como resultado da influência vulcânica envolvente: durante o processo de biomineralização e durante e/ou após o processo de fossilização. Pretende-se analisar o potencial impacto de processos vulcânicos nas composições elementares e isotópicas; avaliar o estado de conservação e alteração de materiais fossilizados (carbonatos marinhos sob influência vulcânica); e perceber se uma datação relativa é possível e de que forma, bem como as limitações destas metodologias neste processo. Para tal, foram estudados dois afloramentos no sul da ilha de Santa Maria (Açores, Portugal), pertencentes ao denominado Complexo do Touril, onde esta intercalação rara ocorre. Analisaram-se amostras de fósseis destes locais e de sedimentos encaixantes relativamente à composição elementar de Ca, Fe, Mg, Mn, Sr e às relações isotópicas de  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . O bom estado de conservação dos materiais fossilizados é apoiado pelos valores quase inalterados de Ca nas conchas (próximos de 400.000 ppm); pela relação Fe/Mn que permitiu perceber a baixa incorporação destes elementos pelas conchas; e pela relação Ca/Mg que também permitiu constatar a baixa incorporação de Mg resultante de potenciais emissões hidrotermais (vulcanismo). A obtenção de valores elevados de Fe (4.159 a 21.280 ppm) no sedimento encaixante relativamente às conchas (300 a 400 ppm), mostra também que a influência da atividade vulcânica local não terá sido significativa durante ou após o processo de biomineralização. Deste modo, é então promissor efetuar reconstruções/interpretações paleoambientais e datações com o auxílio (respetivamente) das relações isotópicas de oxigénio e de carbono, e de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Foi ainda possível estabelecer relações que sustentam estudos passados de datação da ilha, baseadas em datações nos basaltos adjacentes.

**Palavras-chave:** Carbonatos marinhos; Geoquímica; Influência vulcânica; Datações

# Unravelling the impact of (micro-)plastics in agricultural soils in the Euroregion Galicia and Minho: preliminary results

Paula Marinho-Reis<sup>1,2</sup>, Luís Gonçalves<sup>1</sup>, Andrés Rodríguez Seijo<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo Minho, Universidade do Minho, Campus de Gualtar 4710-057 Braga, Portugal

<sup>2</sup> Geobiotec, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> Área de Edafología, Departamento de Biología Vexetal e Ciencia Do Solo, Facultade de Ciencias, Universidade de Vigo, 32004, Ourense, Spain

<sup>4</sup> Agroecology and Food Institute (IAA), University of Vigo – Campus Auga, 32004, Ourense, Spain

## Abstract

Plastic has become an essential component of modern agriculture, being used in various farming practices such as coated seeds, mulch film, and biosolid fertilizer. However, studies have shown that plastic waste can have adverse effects on soil health and biodiversity, eventually leading to reduced productivity and threatening long-term food security. As the demand for agricultural land continues to increase and resources become scarce, it is pivotal to prevent further degradation of agricultural soils. Once in the environment, plastics break down into smaller particles due to physical, chemical, or biological factors. These smaller particles, less than 1mm in size and known as microplastics (MP), are an environmental concern because they are spread in all ecosystems. While plastic pollution in marine ecosystems has been studied for over forty years, there has been less focus on microplastic pollution in terrestrial ecosystems.

Few studies were conducted in the NW of the Iberian Peninsula on the potential distribution of plastics in agricultural soils or their role as carriers of contaminants. Therefore, it is urgent to understand how plastics can impact different agricultural soils in the Euroregion of Galicia and Minho - North of Portugal. This region is home to nearly 6.5 million people who share similar cultural practices and grow similar crops due to the region's soils and climate. However, there are some differences in terms of management, agricultural intensity, and industrial activities, especially when comparing the NUT III regions of Ourense Province (Galicia) and the Cávado region (Minho Province). The Portuguese area is more inhabited, industrialized, and has more intensive agriculture than Ourense Province.

The broad objective of the study is to develop a harmonized methodology for evaluating the state of agricultural soils in terms of degradation and preservation caused by the extensive use of plastic materials. The proposed plan focuses on examining the contamination of MP in different types of agricultural land using advanced analytical techniques for extracting plastics from complex mixtures, including agricultural soils. Additionally, the study will investigate the potential sources of plastic in the soil system.

Three different types of agriculture were identified in the study areas: urban vegetable gardens and urban farming, farm greenhouses, and intensive corn and wheat production. For the Minho region, communication established with relevant stakeholders allowed the selection of the sampling locations.

A harmonized methodology for the routine analysis of (micro)plastics in soils is currently under development.

**Keywords:** Agricultural practices; Topsoil; Soil health; Contaminants; North Iberia

**Acknowledgment:** The authors thank Universidade do Minho and Universidad de Vigo for funding the EnvAgro project (XG-IDI24-05/04). The work was further supported by the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT), with the projects UIDB/04683/2020, DOI: 10.54499/UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020, DOI: 10.54499/UIDP/04683/2020 – ICT (Institute of Earth Sciences)



## Unveiling sulfide and oxide mineralization processes in the Beja Layered Gabbroic Sequence using magnetite trace element composition

Ana Jesus<sup>1</sup>, António Oliveira<sup>1</sup>, Bruno Bartolomeu, Mário Gonçalves<sup>1,2</sup>, António Mateus<sup>1,2</sup>, Mafalda Costa<sup>3,4</sup>, André Cravinho<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), edifício C1, 1º piso, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Geologia, FCUL, edifício C6, 4º piso, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologias da Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-761 Évora, Portugal

<sup>4</sup> Laboratório HERCULES, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal

### Abstract

Magnetite trace element signatures can be used as petrogenetic indicators and pathfinders for different mineral deposit types. Under high-temperature, magmatic conditions, the main factors influencing the incorporation of trace elements into magnetite are melt composition, oxygen fugacity and coexisting mineral assemblage. Here, we report preliminary trace element data for magnetite from the Beja Layered Gabbroic Sequence (LGS). Particular attention was given to oxide gabbros devoid of sulfides (e.g. Odivelas), oxide gabbros with cogenetic sulfides and magnetite accessory to sulfide mineralisation. A dataset of 178 analyses was built from 47 primary magnetite grains in 15 samples. Measurements were conducted at the HERCULES Laboratory (University of Évora). Calibration was performed using the NIST 610 and GSE-1G reference glasses, which were analyzed four times every 30 sample spots. Multielement spidergrams normalized to the Bulk Continental Crust reveal negative W, Zr, Hf, Nb, Ta and Mg anomalies typical of magnetite formed from mafic magmas. Subtle increases in Zr-Hf-Nb-Ta are evident from the most primitive to the more evolved samples within each series due to their incompatible behaviour, while the Mg anomalies become less pronounced. Other metal associations tend to generically increase (Ti-V) or decrease (Ni-Cr-Co), respectively, with the degree of fractionation of the melts at the timing of magnetite saturation. However, there are substantial variations depending on the cogenetic phases. Because sulfide solubility in mafic magmas increases sharply with Fe in the melt, the onset of magnetite formation leads to a decrease in Fe activity, eventually triggering passive sulfide saturation. Several LGS oxide gabbros have abundant oxide-sulfide mixed grains, indicating that sulfide and oxide saturation were achieved nearly simultaneously. These Ti-magnetites are enriched in selected chalcophile elements, such as Cu and Ni, whereas Zn is strongly depleted relative to either (sulfide-free) oxide-rich or barren gabbros. Accessory magnetite occurring in magmatic sulfide mineralizations systematically displays a Ti-poor composition. Other trace elements vary significantly depending on the metal endowment of the sulfides. Magnetite coexisting with Ni-Cu-rich sulfides shows chalcophile depletion due to the competing effect of sulfide fractionation, while magnetite associated with Fe-rich, Ni-Cu-poor sulfides has similar chalcophile enrichment as those in oxide-sulfide occurrences. At Odivelas, ton-sized massive Ti-magnetite-ilmenite ores are enveloped by heterogeneously enriched ferrogabbros enabling to trace magnetite composition throughout extended oxide formation. The most Ti-V-rich magnetites occur within the massive ores and adjoining gabbros. Subsequently formed magnetite records decreasing Ti, Cr, Ni and V reflecting the onset of V depletion in the melt during ongoing oxide fractionation, also recorded in clinopyroxene. In contrast, oxide-sulfide rich gabbros of other Series bear only V-rich magnetite reflecting the comparatively ephemeral oxide forming events. In the Ga+Co versus Ge diagram, all magnetites fall in the field for magnetite from layered intrusions. The fingerprints discussed herein provide refinements that may be used as exploration tools to discriminate sulfide, sulfide-oxide, and oxide associations.

**Keywords:** Magnetite; Fingerprinting; Beja Layered Gabbroic Sequence; Oxide-sulfide mineralization

**Acknowledgment:** Co-funded by the European Union (SEMCRET, Grant Agreement no. 101057741) and UKRI (UK Research and Innovation) and <https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>

## Geochemical and ages of plutonic suites (Cryogenian-Ediacaran) in the Macururé geologic domain, Southern Borborema Province, Northeastern Brazil

Maria Lourdes Silva Rosa<sup>1</sup>, Fabio Santos Pereira<sup>1</sup>, Joane Almeida Conceição<sup>2</sup>, Asayuki Rodrigues Menezes<sup>3</sup>, Vinícius Anselmo Carvalho Lisboa<sup>4</sup>, Herbet Conceição<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Sergipe, Pós-Graduação em Geociências e Análise de Bacias. São Cristóvão - SE, 49107-230, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal do Oeste da Bahia, Centro das Ciências Exatas de das Tecnologias. Barreiras - BA, 47810-047, Brasil

<sup>3</sup> Universidade Federal da Bahia, Pós-Graduação em Geologia. Salvador - BA, 40170-290, Brasil

<sup>4</sup> Instituto Federal da Paraíba, Campus Picuí. Picuí - PB, 58187-000, Brasil

### Abstract

Seeped oil-to-source correlation requires sophisticated geochemical fingerprinting techniques and an understanding of their limitations. Through the past several decades, studies have used EOM composition, biomarkers, diamondoids, and multi-elemental analyses to correlate oils in reservoir studies. Yet, only EOM composition and biomarkers are routinely used to correlate seeped oils. Thus, in the current study, seven seeped oils (Soxhlet-extracted, mainly Type III (terrestrial origin) and Type II/III (mixed) of organic matter in the source rock, API values = 35 - 40°) from a single basin (consisting of five Blocks: A, B, D, E, and F) and EOM from a background sample (from Block C) were analyzed using the aforementioned techniques and data therein was correlated to investigate the utility of these as advanced geochemical seep hunting tools. The extracted oils (from Blocks A, B, D, and E) varied between light condensates and black oils. Variations on the seeped oils may be attributed to oil fractionation, thermal maturation, chemical interactions during the upward migration of hydrocarbons, and biodegradation. Biomarkers results confirmed a Tertiary to Late Cretaceous Type III, low hydrogen kerogen source, and Type II/III consisting of high 18 $\alpha$ (H)-oleanane (average Ol/H<sub>30</sub>=0.50), Gammacerane, a high (C<sub>29</sub>)/(C<sub>28</sub>+C<sub>27</sub>) sterane ratio, and low abundance of C<sub>30</sub> steranes. Diamondoid analysis complemented these findings by targeting light hydrocarbon compounds, which are biodegraded in areas of passive or microseepage. High adamantane:diamantane ratios were consistently observed across the basin's seeped oil extracts, suggestive of light condensate oil. According to the results, diamondoids are a better indicator of maturity than biomarker parameters, especially for biodegraded hydrocarbons. The study also helped to find relations among elements, which could be interesting in correlating oils from similar/different sources when looking at seeps. Lastly, a logical workflow strategy is provided that can be used to determine which fingerprinting techniques are merited for seeped oil samples.

**Keywords:** Oil correlation; Oil seep; Biomarkers; Diamondoids; Multi-elemental analysis

# **tema 2**

## **recursos minerais e energéticos e aplicações inovadoras para um futuro sustentável**

## Geologia, mineralogia e química mineral do depósito sulfetação intermediária Santa Maria, Minas do Camaquã - RS - Brasil

André Sampaio Mexias<sup>1</sup>, Márcia Elisa Boscato Gomes<sup>1</sup>, Julio Cezar Souza Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Brasil

<sup>2</sup> NEXA RESOURCES, Brasil

### Resumo

O distrito Minas do Camaquã (MC) é composto por duas minas de cobre exauridas (Uruguai e São Luís) além de três depósitos de Pb-Zn, agrupados sob o nome de Jazida Santa Maria (JSM). O endowment combinado do distrito é de 513.4Kt Pb, 275,3Kt Zn, 193.7 Kt Cu, 883 t Ag e 4,5t Au. O presente trabalho foca-se na JSM de Pb-Zn-Cu-Ag (Au), através de extenso levantamento de superfície e testemunhos de sondagem para mapeamento dos principais controles da mineralização, como alteração hidrotermal, estruturas e controles estratigráficos ou litológicos, além de petrografia, MEV e química mineral. As seqüências paragenéticas indicam estado de sulfetação intermediário (IS) com galena, esfalerita de baixo Fe e calcopirita, associadas à alteração filica que grada externamente para argílica intermediária, ambas afetadas por propilitização sutil nos estágios finais do processo mineralizante. As mineralizações IS epitermais estão encaixadas em rochas sedimentares siliciclásticas da bacia strike-slip Camaquã, de contexto pós-colisional, relacionada ao estágio de amalgamação do Gondwana. O estágio inicial de alteração hidrolítica gera um extenso halo argílico intermediário pervasivo na JSM, com strike superior a 3 km, representado pela dissolução de limonita e calcita diagenéticas e também pela alteração moderada de feldspatos detríticos em ilita + Ca-Fe carbonatos + pirita. A zona argílica intermediária grada internamente para a zona fílica, representada por mineralização stockwork com disseminações restritas à vizinhança dos veios e é representada por muscovita + fengita + ilita + quartzo + apatita + carbonatos concomitantes à deposição de galena + esfalerita com baixo conteúdo de ferro e % FeS mol entre 0,12 e 1,2%. A presença de um estágio de migração da zona do cobre para a periferia do sistema é representada pela substituição de galena e esfalerita por calcopirita, estas por bornita + pirita, com destruição parcial dos corpos de Pb-Zn na zona inferior da Santa Maria. A migração da zona de cobre também indica flutuação no estado de sulfetação dos fluidos para alto e muito alto nas zonas externa e interna do distrito, respectivamente. A Calcocita (+/- acantita) ocorre como última fase de mineralização de metais base, em substituição às fases de sulfeto anteriores em todos os corpos do distrito, e indica um retorno ao estado intermediário de sulfetação, próximo ao limite com o campo de baixa sulfetação. O estágio propílitico é incipiente no JSM, marcado por clorita + pirita, além de veios de hematita +/- pirita (Au) e barita +/- carbonato, que truncam todo o distrito, em distribuição mais ampla do que o envelope das mineralizações conhecidas. A sequência paragenética do depósito de Santa Maria em diagrama  $\log fS_2 - 1000 / T$ , mimetiza a de depósitos IS de ambiente cálcio-alcálico conectados espacialmente às mineralizações do tipo Cu-porfírio, embora ainda não encontrado.

**Palavras-chave:** Sulfetação intermediária; Epitermal; Minas do Camaquã; Polimetálico; Ilitan

# Ocorrências de ouro no NW Moçambique: um estudo petrográfico e químico para o ensaio do modelo de mineralização

Michael Virgínia Mário· Daúd Liace Jamal

Departamento de Geologia da Universidade Eduardo Mondlane, Moçambique

## Resumo

Desde o século transato o ouro tem sido explorado em pequenas operações subterrâneas à céu aberto no noroeste da província de Tete, em Moçambique. Nas últimas décadas, uma produção considerável de ouro provém da mineração informal, da qual foi relatado ouro de alto teor. Realizámos estudos petrográficos e de SEM em amostras da principal operação a céu aberto de pequena escala de Mussenguedzi, da Mina da Machava e dos arredores, a fim de compreender a paragénese do minério e os principais tipos de alteração.

Na área predominam unidades meta-vulcânicas e meta-sedimentares do Grupo Mualadzi e o granito mesoproterozóico Desaranhama da Suíte Furancungo ( $1041 \pm 4$  Ma). Estes granitos fazem parte dos terrenos do Irumide Sul. Em geral, as rochas apresentam metamorfismo de alto grau, posteriormente afectado pela alteração hidrotermal. Zonas de Cizalhamento do tipo transcorrente pan-africanas de tendências NW-SE a WNW-ESE sobõem-se aos padrões estruturais de Kibariaono

A mineralização de ouro está hospedada em unidades metavulcânicas e metassedimentares do Grupo Mualadzi, próximas ao contato com o granito Desaranhama, dentro dos terrenos mesoproterozóicos do Cinturão Irumida Sul

Na mina de Mussenreguedzi, as mineralizações de ouro ocorrem em veios de quartzo e de carbonatos hospedados em micaxistos de baixo-grau compostos principalmente por biotite, quartzo e plagioclase e com quantidades subordinadas de epidoto e anfíbolos

A paragénese do minério inclui pirrotite (fase principal), calcopirite, pirite associados a quantidades reduzidas de esfalerita, arsenopirite, bismuto, maldonite, bismutinite, teluretos e ouro nativo. Nesta mina, as rochas são fracamente alteradas. Os principais tipos de alteração incluem sericitização, biotitização, carbonatização e epidotização, sendo esta última a mais dominante.

Na Mina de Machava, uma das operações de pequena escala na área, veios mineralizados de quartzo-feldspato são colocados em xisto verde compostos de albita, epidoto, actinolite gnaisse hornblenda.

A mineralização consiste de arsenopirite, bismuto, teluretos, bismutinita e ouro nativo. As alterações minerais compreendem principalmente sericitização e epidotização intensas, localmente disseminadas, com obliteração das características texturais e mineralógicas primárias.

A associação entre as fases ricas em ouro e bismuto sugere fortemente o modelo de captura e deposição de ouro de bismuto (gold scavenging), possivelmente desencadeado pelo calor e fluido dos granitos, como sugerido pela alteração hidrotermal variável. Mais estudos sobre a composição e temperaturas dos fluidos, bem como a determinação da idade, são necessários para restringir ainda mais o modelo metalogenético.

**Palavras-chave:** Mineralizações de ouro; Alteração hidrotermal

## Alterações mineralógicas e geoquímicas de argilas esmectíticas do Alentejo por maturação

André Valente, Fernando Rocha, Denise Terroso, Cristina Sequeira, Eduardo Ferreira da Silva

GeoBioTec – Geobiociências, Geoengenharia e Geotecnologias, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

O peloide é um produto natural desenvolvido durante um processo de maturação entre um material argiloso e uma água, com o propósito de beneficiar as características geoquímicas. Este trabalho de investigação apresenta os resultados mineralógicos e físico-químicos de três amostras argilosas (BEJA, BENA e MONTA) provenientes de depósitos de solos residuais no Alentejo, sul de Portugal, dos peloides obtidos após maturação das três amostras referidas com água sulfúrea de Cabeço de Vide (JIDE, NIDE e MIDE) e com água do mar (JAR, NAR e MAR). Este estudo pretende ainda evidenciar as principais alterações mineralógicas e geoquímicas após o processo de maturação e em que medida as diferentes águas contribuíram para a beneficiação e desenvolvimento dos peloides. A pré e pós-maturação foi caracterizada conforme as seguintes análises: mineralogia por difração de raios X (DRX) e microscópio eletrónico de varrimento (MEV); físico-química por fluorescência de raios X (FRX), pH, condutividade (CE), potencial zeta (PZ), capacidade de troca catiónica (CTC) e iões de troca (IT).

A caracterização das amostras indicou composições mineralógicas predominantemente esmectíticas (53%-73%), bem como a presença de calcite, caulinite, feldspatos, magnetite/maghemite e quartzo. A composição química das amostras é coerente com o predomínio dos filossilicatos, bem como dos restantes minerais identificados:  $\text{SiO}_2$  (48%-53%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15%-20%),  $\text{CaO}$  (4%-6%),  $\text{MgO}$  (4%-6%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3%-11%). As amostras apresentam valores alcalinos de pH (8,3-9,2) e CE (0,3-0,5 mS/cm) expectável para as esmectites. Em relação aos valores de CTC, estes variam entre 38 meq/100g e 70 meq/100g. Finalmente, os valores de PZ encontram-se entre -14,67 e -18,70 mV. Após o processo de maturação, constata-se que do ponto de vista mineralógico o predomínio de filossilicatos manteve-se nos peloides maturados pela água sulfúrea (64%-71%), contudo, nos peloides maturados com água do mar, para além dos filossilicatos (43%-57%) e outros minerais acessórios, verifica-se a presença de novas fases minerais: halite (22%-27%) e gesso (1%). Quimicamente, o enriquecimento em  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,15%-3,66%),  $\text{SO}_3$  (0,03%-2,30%) e  $\text{Cl}$  (0,10%-8,77%), associado às composições iónicas das águas, não provocou alterações mineralógicas no caso dos peloides JIDE, NIDE e MIDE, no entanto, nos peloides JAR, NAR e MAR, estes teores justificam a presença dos novos minerais. Relativamente às análises físico-químicas, foi possível concluir que o pH dos peloides maturados pela água hiperalcalina é ligeiramente superior (7,9-8,5) em relação aos maturados por água do mar (7,1-7,9). Por outro lado, os valores de condutividade são notavelmente superiores nos peloides marinhos (68,0 a 73,8 mS/cm). Os valores de CTC no JIDE, NIDE e MIDE (55,2 a 86,6 meq/100g) são superiores ao JAR, NAR e MAR (31,4 - 53,6 meq/100g) bem como às amostras prematuração. Por fim, os valores do PZ nos peloides JIDE, NIDE e MIDE mantiveram-se mais estáveis (-5,4 a -17,4 mV) ao longo do período de maturação relativamente às restantes (-2 a -23,5 mV).

A água sulfúrea de Cabeço de Vide foi a que melhor beneficiou as propriedades físico-químicas dos peloides sendo um excelente recurso em tratamentos terapêuticos (artrites, tendinites e reumatismo) e na dermocosmética (psoríase e acne).

**Palavras-chave:** Peloides; Maturação; Geoquímica; Termalismo; Dermocosmética

## **Mineralogia e geoquímica do carbonatito do Xiluvo (Moçambique): contribuição para a avaliação do seu potencial económico**

Fernando Rocha<sup>1</sup>, Fernando Massora Pedro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Universidade do Licungo, Beira, Moçambique

### **Resumo**

O carbonatito do Xiluvo localiza-se no distrito de Nhamatanda, Província de Sofala, Moçambique, e enquadra-se no Complexo de Bárue que se divide nos Grupos Supracrustais de Macossa e Chimoio ambos intruídos por rochas plutónicas de várias composições. A área foi estudada em termos de prospeção e pesquisa geoquímica bem como geocronologia, litogeoquímica e geoquímica isotópica (Mellusso et al., 2004; Chauque, 2008). O complexo carbonatítico do Monte Xiluvo é constituído por calcio-carbonatitos, lamprófiros e sienitos.

Em Xiluvo tem crescido a exploração do carbonatito que é usado para construção de obras de engenharia, estradas, pontes, casas para habitação, entre outros. Os seus agregados são indispensáveis para a construção de obras de engenharia da região, sendo cada vez mais imperioso realizar análise criteriosa e cuidada das características do agregado. Por outro lado, vários autores já assinalaram a ocorrência de concentrações de Elementos de Terras Raras e outros elementos traço, como é caso de nióbio, urânio, tório, cobre, ferro, titânio, bário, flúor, zircônio, entre outros.

Pretende-se estudar as características geotécnicas do Carbonatito do Xiluvo, analisando o seu potencial e aplicabilidade em Grandes Obras de Engenharia, e avaliar o potencial associado à ocorrência de Terras Raras. Na presente fase foram colhidas 14 amostras que foram analisadas mineralogicamente por Difração de Raios X (DRX), e geoquimicamente por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e por Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os resultados obtidos permitem identificar mais do que uma tipologia mineral e geoquímica de carbonatitos, com diferentes conteúdos em Elementos da Terras Raras.

**Palavras-chave:** Carbonatito do Xiluvo; Mineralogia e Geoquímica; Elementos das Terras Raras; Potencial económico



## Integrating nature-based technologies for eco-friendly dye removal in textile wastewater treatment

Hadj Boumedien Rahmoun<sup>1</sup>, Maamar Boumediene<sup>2</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>3</sup>, João Labrincha<sup>4</sup>, Abderahmane Nekkache Ghenim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Tlemcen, Faculty of Technology, Department of Hydraulic, Water and Structures in their Environment Laboratory (EOLE), BP 230 Tlemcen 13000, Algeria

<sup>2</sup> University of Tlemcen, Faculty of Technology, Department of Hydraulic, , Laboratory for the Promotion of Water, Mining and Soil Resources: Environmental Legislation and Technological Choices, BP 230 Tlemcen 13000 Algeria

<sup>3</sup> University of Aveiro, Department of Geosciences, GeoBioTec Research Unit, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>4</sup> University of Aveiro, Department of Material Engineering and Ceramics, Associate Laboratory CICECO – Aveiro Institute of Materials, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Abstract

The removal of dyes from textile wastewater presents a significant challenge due to the diverse and hazardous components present. Our study aims to address this challenge by coupling the coagulation-flocculation method with adsorption on corncob for effective colour removal. Synthetic solutions representing disperse and acid dye classes were utilised, with pH and reagent concentration significantly influencing coagulation-flocculation efficacy.

Two synthetic dyes, Bemacron Blue RS 01 (BB-RS01) and Bemacid Marine N-5R (BM-N5R), representing different dye classes, were selected for experimentation. The optimal dosages of the coagulant (aluminum sulfate) and flocculant (Superfloc 8396) were determined, resulting in robust solid-liquid separation. pH adjustment notably enhanced color removal, with peak clearance achieved at pH 8 for BB-RS01 and pH 4 for BM-N5R. The absorption capacity of corncob was found to vary with solution pH, reaching a peak at pH 6 for BB-RS01 and pH 2 for BM-N5R. It was also observed that temperature played a role in this process, with increased temperature enhancing dye adsorption, indicating an endothermic process. Comprehensive characterization of corncob using various analytical techniques revealed its potential as an effective adsorbent for dye removal. The Langmuir and Freundlich isotherm models demonstrated that the Langmuir model exhibited superior fit, with sorption capacities of 99.01 mg/g for BB-RS01 and 46.08 mg/g for BM-N5R. Coagulation-flocculation achieved significant reduction rates for BB-RS01 and BM-N5R, particularly when coupled with adsorption on corncob.

This research offers tangible guidance for industries engaged in sustainable wastewater treatment, underscoring the pivotal role of integrating nature-based technologies. The paper advocates for approaches that efficiently remove dyes and prioritize environmental friendliness by emphasizing the integration of such methodologies. The implementation of nature-based solutions represents a paradigm shift towards more environmentally conscious practices aligned with the overarching goal of sustainability. This approach assists in meeting regulatory requirements and contributes to the broader objective of environmental conservation and resource management. In essence, this research serves as a beacon for industries seeking to adopt sustainable practices in wastewater treatment, guiding them toward solutions that meet operational needs and promote ecological balance and long-term sustainability.

This research provides practical guidance for industries seeking sustainable wastewater treatment solutions, emphasizing the importance of integrating nature-based technologies for effective and eco-friendly dye removal.

**Keywords:** Dye removal; Coagulation-flocculation method; Corncob adsorption; Nature-based technologies; Sustainable wastewater treatment



## **Avaliação do impacto ambiental devido a um derramamento de óleo a partir de experimento controlado utilizando isótopos ambientais e radiocarbono**

Maria do Rosário Zucchi<sup>1</sup>, Rayssa de Jesus Prazeres<sup>2</sup>, Jéssica Sarpa<sup>2</sup>, Alexandre Barreto Costa<sup>1</sup>, José Roberto Bispo de Souza<sup>2</sup>, Rafael Reis Cabral<sup>1</sup>, Renata Magalhães Jou<sup>3</sup>, Kita Chaves Damasio Macario<sup>3</sup>, Fabiana Monteiro de Oliveira<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente - Universidade Federal da Bahia, Brasil

<sup>2</sup> LAPA14C, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, R. Barão de Jeremoabo Salvador, 40301-110, BA, Brasil

<sup>3</sup> LAC, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Av. Gal. Milton Tavares de Souza s/n, Niterói, 24210-346, RJ, Brasil

### **Resumo**

O estudo em questão tem como objetivo avaliar a contaminação em sedimentos em ambientes de manguezal através de biomarcadores geoquímicos, caracterização isotópica e técnicas de medição da composição sedimentar, resíduos de óleo e conteúdo de carbono. A pesquisa busca discriminar a composição dos contaminantes, considerando propriedades como valores de isótopos em massa, teor de hidrocarbonetos e composição em termos de frações saturadas e aromáticas, além de analisar como os processos sedimentares influenciam na deposição do resíduo. Os sedimentos desempenham um papel crucial na avaliação da contaminação dos ecossistemas aquáticos, acumulando elementos traço e transportando compostos poluentes. A análise de parâmetros físicos e isotópicos pode fornecer informações sobre a taxa de biodegradação e a origem dos contaminantes em ambientes impactados por poluentes fósseis.

Nesse estudo foi coletado, liofilizado e homogeneizado sedimentos de uma área sem atividade antropogênica. Os sedimentos foram coletados no estuário de Serinhaém no território da Área de Proteção Ambiental (APA) do Pratigi no município de Ituberá no baixo sul da Bahia. Dessa forma, foi iniciado o pré-tratamento físico das amostras com a tamisação e liofilização do solo. Foram realizados, no LEPETRO processos analíticos de granulometria, extração da fração orgânica e cromatografia com hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), em ordem de estabelecer parâmetros físico-químicos das frações do substrato. Após a preparação citada esses sedimentos foram caracterizados utilizando isótopos ambientais e radiocarbono. Após caracterizações iniciais necessárias para foi utilizada para fornecer dados sobre a origem dos compostos no ambiente pristino, foi realizado testes envolvendo adição de frações de óleos em diferentes proporções. Após esse procedimento foram amostrados os sedimentos e verificado analisados utilizando os isótopos ambientais e radiocarbono, procurando-se distinguir entre vazamentos e fontes naturais.

O estudo é relevante por destacar a importância da compreensão dos processos geoquímicos e do uso de metodologias analíticas de decaimento de isótopos instáveis para rastrear fontes contaminantes, especialmente em ambientes como os manguezais, sujeitos a impactos intermitentes do petróleo. Com o aumento da exploração de petróleo no Brasil, os impactos socioambientais têm se intensificado, afetando ecossistemas sensíveis como os manguezais. A análise de radiocarbono é uma ferramenta útil para distinguir entre origens biogênicas e antropogênicas de contaminantes, baseada na presença ou ausência de carbono-14.

**Palavras-chave:** Petróleo; Manguezal; Marcadores geoquímicos;; Contaminação;  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\text{F}^{14}\text{C}$

## Geological aspects and characterization of the kaolin in the region of Equador / RN - Brazil

Joel Pedrosa de Sousa<sup>1</sup>, Irani Clezar Mattos<sup>2</sup>, José de Araújo Nogueira Neto<sup>1</sup>, Nathalia Germana Costa Barbosa<sup>1</sup>, Alice Sandra Carvalho Trindade<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Campus do Pici – Bloco 912, CEP 60455-760 Fortaleza, CE – Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Campus do Pici - CEP 60455-760 Fortaleza, CE – Brasil

### Abstract

O município do Equador, localizado ao sul do Rio Grande do Norte e inserido na Província Pegmatítica Borborema (PPB), é a região mais importante no que diz respeito à extração e beneficiamento de caulim no nordeste do Brasil. Sua formação é influenciada pela tectônica, principalmente pela zona de cisalhamento dextral transcorrente Picuí-João Câmara e por agentes intemperistas. Este trabalho aborda aspectos geológicos e caracterização física, química e mineralógica dos caulins associados aos pegmatitos na região do Equador, RN. Para tanto, foram realizados ensaios de Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (PL), dos quais foram obtidos o Índice de Plasticidade (IP) e o Índice de Consistência (CI). Além disso, foram realizadas Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acopladas a análises de EDS.

No mapeamento geológico foram identificadas as três Formações do Grupo Seridó: Jucurutu, Equador e Seridó. Os pegmatitos são classificados como homogêneos, no entanto, na área de estudo apresentam zoneamento composicional. Foram observadas duas gerações de pegmatitos, uma em que ocorrem os depósitos de caulim e a outra em um contato brusco perfeitamente preservado. Na análise petrográfica, foram identificados plagioclásio, feldspato, quartzo e muscovita. As estruturas geradas nas rochas foram submetidas a processos de deformação dúctil, responsáveis pela formação de estruturas bandadas, marcadas pela orientação e recristalização dos minerais, foliações, estiramento e dobras. As deformações rúpteis são marcadas por fraturas, veios preenchidos por materiais quartzo feldspáticos e argilosos. As ocorrências de caulim estão associadas à alteração dos feldspatos que compõem os pegmatitos, apresentando detritos de quartzo e muscovitas junto ao caulim.

Os resultados obtidos nas amostras processadas indicam que a grande quantidade de muscovita no material influencia na sua plasticidade e pureza, o que pode tornar o produto limitante para a indústria. Picos finos e de alta intensidade na análise de DRX indicam caulinitas com boa cristalinidade. Caulinita, muscovita, espodumênio, gibbsita, quartzo, plagioclásio e óxidos de ferro também foram encontrados nas amostras brutas, conforme atestado pela análise MEV/EDS. Nas amostras processadas, as imagens de MEV mostram a morfologia típica das placas pseudo-hexagonais da caulinita, com alto grau de ordem estrutural. Os resultados físicos mostram a importância de processos de separação mais precisos na purificação do produto final, uma vez que contaminantes, como a muscovita, influenciam a plasticidade, tornando seu uso limitado na indústria.

**Palavras-chave:** Caulinita; Difração de Raio X; Microscopia Eletrônica

# Application of mining waste from the Tinoca Mine (Portugal) in geopolymer-based construction materials

Andreia Santos<sup>1</sup>, Slavka Andrejkovičová<sup>1</sup>, Fernando Almeida<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Geosciences Department, GeoBioTec, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193, Aveiro, Portugal

## Abstract

In recent years, there has been an increased awareness of environmental preservation. One critical sector is the mining industry, where waste production can pose serious challenges to surrounding ecosystems, including soil and water acidification. Conversely, the construction sector, particularly the production of Ordinary Portland Cement (OPC), is associated with environmental drawbacks. Therefore, developing more sustainable and environmentally friendly building materials that do not compromise mechanical properties and can replace OPC is important.

One possible solution is incorporating mining waste into materials activated with alkaline activators, commonly called geopolymers. Geopolymer is a term used to describe inorganic polymers formed through the chemical reaction between aluminosilicates and alkaline solutions. Geopolymers have been studied due to their excellent mechanical properties and ecological characteristics.

This work focuses on characterizing waste from an old copper and iron mine. Samples were collected from strategic points in the Tinoca mine in Campo Maior, Portugal. Four different sites were utilized: the Waste dump (W), the Leaching area (L), the Sedimentation Dam (SD), and the Iron Hat (gossan) area (IH). The aluminosilicates were sourced from calcined kaolin from São Vicente de Pereira in Aveiro, Portugal. Various methods, including X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), granulometry, and pH analysis, were employed to characterize these residues, which are crucial for their incorporation into geopolymers. Additionally, mechanical and chemical analyses, such as simple compressive strength, XRD, and XRF, were conducted to verify the viability of these geopolymers.

The waste exhibits a high percentage by weight of  $\text{SiO}_2$ , reaching between 30 wt.% and 42 wt.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  between 13 wt.% and 25 wt.%, and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with values between 13 wt.% and 28 wt.%. Harmful oxides/elements such as  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Cu, Pb, and Zn are present in significant proportions. According to the XRD patterns and after a semi-quantification, the predominant minerals are quartz, followed by phyllosilicates (illite and kaolinite), with smaller but notable quantities of jarosite and magnetite. Some samples also contain chalcopyrite, hematite, and goethite. pH is a critical factor as it can affect the alkaline environment of the geopolymer paste, with pH values ranging from 6.07 in W to 3.29 in the SD.

Geopolymerization was successfully achieved, and approximately 20% of the mining waste could be incorporated. Analyzing the results of simple compression tests after 90 days of curing, values of 37 MPa were observed for the SD, 34 MPa for the W, 33 MPa for the L, and the IH. Compression values higher 35 MPa can be applied for more advanced purposes, such as corrosion protection for concrete reinforcements.

**Keywords:** Mining Waste; X-ray diffraction; X-ray fluorescence; Kaolin; Geopolymer

## **Estruvita e analcima derivadas de resíduos minerais amazônicos combinadas com Mg-bentonita para reposição de nutrientes nos solos altamente intemperizados**

Andreia Oliveira Rodrigues<sup>1</sup>, Simone Patricia Aranha da Paz<sup>1</sup>, Romulo Simoes Angelica<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Brasil

### **Resumo**

O Brasil tem-se destacado como um grande importador de fertilizantes fosfatados, nitrogenados e potássicos, ocupando a quarta posição, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos. Isso ocorre devido à crescente demanda por alimentos, expansão do agronegócio brasileiro e às características dos solos altamente intemperizados, principalmente na Amazônia. Esses solos tendem a apresentar uma baixa disponibilidade de nutrientes, com predominância de oxi-hidróxidos de Fe e Al, além de argilominerais 1:1, principalmente caulinita. Uma alternativa sustentável para fertilização de solos amazônicos seria a recuperação de nutrientes N, P e Mg a partir de água residual de piscicultura por meio da precipitação química de estruvita. Essa prática pode ser combinada com o uso de uma argila Mg-bentonita e zeólita analcima, derivada de resíduos minerais, sendo proveniente do rejeito argiloso do beneficiamento de bauxita. A prática de cultivo de peixes destaca-se como uma atividade impactante para o meio ambiente, pois, quando esses efluentes, enriquecidos com matéria orgânica (MO), nitrogênio (N) e fósforo (P), são liberados em altas concentrações e sem tratamento nos corpos hídricos, geram a eutrofização, o que pode resultar na morte dos organismos aquáticos. A reutilização desse resíduo, a partir da reciclagem de seus nutrientes, passa a ser uma alternativa sustentável. Dessa forma, ao considerar uma economia circular, com atenção à mitigação do problema dos resíduos gerados, como, por exemplo, utilizar o rejeito para o uso de fertilizante por meio da sua transformação em um produto de valor econômico para a própria cultura local, assim como reaproveitar o próprio recurso hídrico, resultará no fechamento do ciclo da produção aquícola. Dentre as principais vantagens da aplicação de estruvita em solos, destacam-se a sua capacidade de fornecer nutrientes cruciais, como P, N e Mg, para o desenvolvimento e crescimento das plantas. Além disso, devido à sua baixa solubilidade, a estruvita é considerada um fertilizante de liberação lenta, conferindo-lhe uma vantagem quando comparada a outros fertilizantes comerciais solúveis. Nesse viés, considerando um dos grandes desafios da região amazônica relacionado ao manejo sustentável de resíduos e a crescente demanda por fertilizantes para atender à expansão da fronteira agrícola em larga escala, o presente projeto de tese tem como objetivo: avaliar o potencial agrônomo da estruvita, considerando os seus efeitos na fertilidade de um solo ácido, com especial atenção aos nutrientes P, N e Mg; combinar a Mg-bentonita e analcima com a estruvita para a formulação de um fertilizante de liberação lenta. Para tal serão utilizados: 1) estruvita precipitada a partir de resíduos gerados pela prática aquícola; 2) Mg-bentonita do município Formosa, Estado do Maranhão; 3) analcima sintetizada a partir de rejeitos da lavagem/desagregação do minério. Esses materiais foram submetidos à caracterização química e mineralógica, formulação do fertilizante para reposição de nutrientes e posteriores análises de fertilidade.

**Palavras-chave:** Estruvita; Economia circular; Fertilização sustentável; Solos amazônicos; Rejeitos minerais

# O Método de Rietveld aplicado ao refinamento de dolomitas da Margem Equatorial brasileira e do Pré-Sal da Bacia de Santos: uma estimativa da porosidade com base em parâmetros cristaloquímicos

Aldemir de Melo Sotero<sup>1</sup>, Cláudio Regis dos Santos Lucas<sup>2</sup>, Simone Patrícia Aranha da Paz<sup>1</sup>, Rômulo Simões Angélica<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Brasil

<sup>2</sup> LCPETRO, Campus Salinópolis, Universidade Federal do Pará

## Resumo

As bacias da Margem Equatorial se originaram no cretáceo durante os estágios riftes do paleocontinente Gondwana. Neste contexto estão inseridos os dolomitos da Formação Alcântara (DA) e calcários da Formação Jandaíra (FJ), que possuem idades próximas a Formação Barra Velha (Pré-Sal). Este estudo busca avaliar a relação cristaloquímica entre as fases de dolomita e a porosidade do DA, FJ e Pré-Sal (20D), com aplicação do Método de Rietveld, através de WDXRF combinada com DRX e método Rietveld. As principais técnicas utilizadas foram Difractometria (DRX) e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Porosimetria/Permeametria a gás. Os dados integrados relacionaram a quantidade de dolomita (wt%), razões dolomita/calcita (Dol/Cal), posição do pico principal d<sub>104</sub> (Å), volume da célula unitária (VCU Å<sup>3</sup>) e porosidade (Ø).

O DA contém valores médios de CaO (28,5 %), MgO (19,8 %) e CO<sub>2</sub> (44,0 %) consistentes com a quantidade de dolomita (95,0 %). A composição do FJ varia em torno de CaO (46,3 – 48,7 %), MgO (3,8 – 6,6 %) e CO<sub>2</sub> (42,0 – 43,1 %), com calcita (61,7 – 77 %) e dolomita (19,9 – 36,3 %). O Pré-Sal 20D apresenta concentrações de calcita (42,3 – 94,0 %) e dolomita (5,6 – 35,6 %) em diferentes profundidades de poço.

Os padrões de difração e o refinamento Rietveld, apoiados pela petrografia, permitiram caracterizar o DA como dolomita estequiométrica d<sub>104</sub> (2,88 Å) e volume de célula unitária VCU (321 Å<sup>3</sup>), que se correlaciona bem com porosidades inter cristalinas e fenestrais Ø (22,90 – 27,59 %). O Pré-Sal 20D contém dolomita desordenada com pico largo em d<sub>104</sub> (2,89 Å) e VCU (322,09 – 324,26 Å<sup>3</sup>) que se correlacionam com valores moderados de Ø (8,05 – 15,05%), atribuídos a espaços porosos inter cristalino. A FJ é cimentada por dolomita não estequiométrica d<sub>104</sub> (2,90 Å) com valores mais altos de VCU (325,85 – 326,23 Å<sup>3</sup>), a qual se correlaciona com a baixa Ø (0,36 – 1,27 %).

Os resultados apresentados confirmaram a forte relação entre parâmetros cristaloquímicos da dolomita e a distribuição da porosidade das rochas estudadas. Todas as interpretações são apoiadas por dados de petrografia e demonstram que estudos combinados de WDXRF, DRX e refinamento de Rietveld podem ser proeminentes para estimativas petrofísicas de reservatórios.

**Palavras-chave:** Dolomita; Rietveld; Cristaloquímica; Porosidade; Reservatórios

## Mineralogia e geoquímica dos “tailings” de uma antiga mina de Pb-Zn, centro de Portugal: avaliação dos teores de Pb, Zn e de REEs

Carolina Monteiro<sup>1</sup>, Paula Carvalho<sup>1</sup>, Slavka Andrejkovičová<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec—Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

Várzea (Pb-Zn), localizada na freguesia da Várzea dos Cavaleiros, distrito de Castelo Branco, foi explorada entre 1953 e 1967. No local foram deixadas duas escombreyras, uma delas constituída por “tailings”, que tem cerca de 13 m de comprimento e cerca de 2 a 3 m de altura. O teor de elementos das terras raras (REEs) dos “tailings” foi determinado após uma digestão total por metaborato/tetraborato de lítio e a mineralogia foi obtida por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Foram colhidas 6 amostras de “tailings” a profundidades de cerca de 20 cm da superfície, a várias alturas na escombreyra. Os valores de pH variam entre 3,33 e 4,16, a condutividade elétrica (CE) entre 172 e 1789  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e capacidade de troca catiónica (CEC) entre 6,45 e 9,00 meq/100g. A escombreyra é constituída principalmente por quartzo, filossilicatos, jarosite, beudantite e caulinite. Os teores de Pb variam entre 252 mg/kg e 6040 mg/kg e os de Zn variam entre 70 mg/kg e 1930 mg/kg. Os “tailings” apresentam um  $\Sigma\text{REE}$  entre 120,71 mg/kg e 201,7 mg/kg. O  $\Sigma\text{LREE}$  (elementos de terras raras leves) varia entre 108,26 mg/kg e 181,51 mg/kg,  $\Sigma\text{MREE}$  (elementos de terras raras médias) entre 9,58 mg/kg e 15,97 mg/kg e  $\Sigma\text{HREE}$  (elementos de terras raras pesadas) entre 2,87 mg/kg e 4,63 mg/kg. O aumento dos  $\Sigma\text{LREE}$ ,  $\Sigma\text{MREE}$  e  $\Sigma\text{HREE}$  é acompanhado pelo aumento da CE e dos teores de Zn. Ocorre também um aumento de  $\Sigma\text{LREE}$ ,  $\Sigma\text{MREE}$  e  $\Sigma\text{HREE}$  com a ligeira diminuição de pH, que pode estar relacionado com a maior concentração de sulfuretos e sua oxidação e com o aumento de minerais argilosos que retêm as REEs. Os teores de REEs foram normalizados para os teores “North American Shale Composite” (NASC). Os “tailings” da antiga mina da Várzea são enriquecidos nos elementos terras raras leves (LREE) em relação às terras raras pesadas (HREE), verificando-se que  $\text{La}_N/\text{Lu}_N$  varia entre 1,97 e 2,59 com valor médio de 2,27. Apresentam uma pequena anomalia positiva de európio ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=1,02$ ). Os “tailings” da antiga mina da Várzea apresentam enriquecimento em LREE relativamente às concentrações de NASC, que poderão estar presentes em minerais primários ou retidos nos minerais de argila e outros minerais secundários da escombreyra. Estes “tailings” constituem uma possível fonte secundária de elementos críticos, nomeadamente de LREE (La, Ce, Pr e Nd).

**Palavras-chave:** Tailings; Pb-Zn; REEs; Elementos críticos; Economia circular

## Influence of water alternating gas on the compositional gradation of oil accumulations in pre-salt reservoirs by gc×gc-tofms

Darilly Erika Silva dos Reis<sup>1</sup>, Vinicius Barreto Pereira<sup>1</sup>, Dayane Magalhães Coutinho<sup>1</sup>, Mônica Cardoso dos Santos<sup>1</sup>, Michele Fabri de Resende<sup>1</sup>, Daniel Silva Dubois<sup>2</sup>, Joelma Pimentel Lopes<sup>2</sup>, Gabriela Vanini Costa<sup>1</sup>, Juliana Melo de Godoy<sup>1</sup>, Luiz Antonio Freitas Trindade<sup>1</sup>, Celeste Yara dos Santos Siqueira<sup>1</sup>, Francisco Radler de Aquino Neto<sup>1</sup>, Débora de Almeida Azevedo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química (IQ-UFRJ), LAGEQUIM-LADETEC, Avenida Horácio Macedo, 1281, 21941-598, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>2</sup> Petrobras/CENPES/PDIEP/GEOQ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ 21941-915, Brazil

### Abstract

Water alternating gas (WAG) is an enhanced technique used to increase the recovery factor in oil fields. It is important to understand the influence of this advanced recovery process in petroleum, especially, concerning the miscibility between CO<sub>2</sub> and oil, in addition to the influence of the water phase on potential composition changes during the application of this method. This work aims to investigate potential compositional variations of accumulations under the influence of WAG and thus enable a more refined assessment for monitoring the efficiency of this enhanced recovery method. Eight oil samples from the same well were analyzed. One sample presents the original composition of the field fluid, without influence from WAG (reference To), and seven samples of production fluids, were collected in the alternating injection phases of water and gas. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) was used to characterize in detail the light hydrocarbons (LHs) present in pre-salt oils, ranging n-C<sub>4</sub> to n-C<sub>15</sub>. The data processing, with the compound identification and quantification, was carried out using the ChromTOF™ software. Based on the n-alkane elution order, the structured chromatogram, and the use of deuterated and non-deuterated standards, 800 substances were identified in each oil sample. The GC×GC analysis allowed greater identification and quantification. The analytes were classified as n-alkanes, iso-alkanes, mono- and bicyclic naphthenic hydrocarbons, and mono- and diaromatic hydrocarbons. Concerning sample To, all classes (naphthenic monocyclics, n-alkanes, iso-alkanes, and aromatics) showed an increase in the concentration of compounds in the range of n-C<sub>5</sub> to n-C<sub>15</sub> in the gas phase (CO<sub>2</sub>). During water injection, a decrease in the concentration of compounds in the range of n-C<sub>5</sub> to n-C<sub>15</sub> was observed. The injection fluids (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) used in this enhanced process have different affinities, because water is a polar solvent and therefore has greater affinity with more polar structures. The most soluble compounds such as n-alkanes have a greater affinity for CO<sub>2</sub>, as it is a "nonpolar" solvent, as a supercritical fluid. Therefore, a higher concentration of n-alkanes can be observed in this injection phase. If we consider the maximum carbon concentration (Cmax) (n-C<sub>8</sub>, n-C<sub>9</sub>, and n-C<sub>10</sub>, respectively for aromatics and monocyclic naphthenics, n-C<sub>9</sub> for n-alkanes, and n-C<sub>10</sub> for isoalkanes) all classes showed an increase in the concentration of compounds of around 30% in the CO<sub>2</sub> phase, compared with the To (as reference).

**Keywords:** Oil recovery; Miscibility; Solubility; Water; CO<sub>2</sub>



## Evaluation of drilling fluids in chemical and geochemical characteristics of crude oils

Celeste Yara dos Santos Siqueira<sup>1</sup>, Darlly Erika Silva dos Reis<sup>1</sup>, Luiz Antonio Freitas Trindade<sup>1</sup>, Daniel Silva Dubois<sup>2</sup>, Joelma Pimentel Lopes<sup>2</sup>, Francisco Radler de Aquino Neto<sup>1</sup>, Débora de Almeida Azevedo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química (IQ-UFRJ), LADETEC. Avenida Horácio Macedo, 1281, 21941-598, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

<sup>2</sup> Petrobras/CENPES/PDIEP/GEOQ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ 21941-915, Brazil

### Abstract

Drilling fluids are complex mixtures of solid, liquid, and gaseous chemical products. The lack of detailed molecular composition knowledge of drilling fluids has motivated the current work to provide a comprehensive coverage of Brazilian oil-based muds by using two-dimensional gas chromatography (GC×GC) coupled with time-of-flight mass spectrometry (TOFMS), a powerful and promising analytical tool in drilling scenario. The comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) used in this study was a Pegasus 4D (Leco, St. Joseph, MI, USA), applying a mid-polar/polar column set to improve separation of saturated and unsaturated aliphatic compounds. Two drilling fluids were analyzed, BR-MUL-1 and OLE-1, which are used in deepwater operations and contain additives such as “paraffin n-C14” that may impact fluid and rock geochemistry interpretation due to the coelution with compounds from the original oil. Branched alkanes, n-alkanes (n-C11 - n-C17), cycloalkenes, bicyclic compounds, extended tricyclic terpanes, 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopanes, molecular markers, commonly found in petroleum and were detected in BR-MUL. In the OLE-1 drilling fluid, cycloalkanes, n-alkanes (n-C12 - n-C16), branched alkenes, and alkene homologous series from (n-C12 - n-C18) were identified. This drilling fluid based on olefins in gas chromatograph with flame ionization detector (GC-FID) present the same retention time (tR) as some cycloalkanes and iso-alkanes, but are easily separated by GC×GC-TOFMS using the mid-polar/polar configuration. These compound series and other organic compounds are often significant components of drilling fluids, they may affect the geochemical signature of fluids and rocks and alter fluid properties. The additive “Paraffin n-C14” and a reference oil (absent of drilling fluid contamination) were also analyzed by GC-FID, and it was identified and quantified in the reference oil (n-C13 = 10.56 mg/g, n-C14 = 8.45 mg/g, n-C15 = 6.53mg/g) and in the paraffin additive nC14 (n-C13 = 40.33 mg/g, n-C14 = 668.43 mg/g, n-C15 = 293.30mg/g). The n-C13 linear paraffin was 4 times greater in the additive than in the oil and the nC14 was 80 times greater in the additive than in petroleum while the n-C15 was 44 times greater in the additive than in the reference oil. Conclusion: (1) Interference at the molecular level was demonstrated; (2) The method developed was adequate; (3) The characterization of the fluids to control the quality of the material to be used and establish the expected level of interference is being carried out; (4) Quantification initiated to allow studies to remove fluid interference with geochemical indicators; (5) Rock analyses may not be affected by the presence of drilling fluid due to previous cleaning process but the detailed compositional characterization of the drilling fluid to choose chemical agents for cleaning it was detailed.

**Keywords:** Oil mud; Olefins; Contamination; BR-MUL; GC×GC



## Geochemical mapping of the Beja Layered Gabbroic Sequence based on pXRF data: implications for petrogenesis and mineral exploration

António Oliveira<sup>1</sup>, Ana Jesus<sup>1</sup>, Bruno Bartolomeu<sup>1</sup>, Mário Gonçalves<sup>1,2</sup>, António Mateus<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Dom Luiz, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), edifício C1, 1º piso, 1749-016 Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Geologia, FCUL, edifício C6, 4º piso, 1749-016 Lisboa, Portugal

### Abstract

The Beja Layered Gabbroic Sequence (LGS) is a ca. 260 km<sup>2</sup> and 350 Ma mafic layered intrusion located on the southwestern border of the Ossa-Morena Zone (OMZ). LGS represents the mafic unit of the Beja Igneous Complex that was emplaced during the early stages of the Variscan Orogeny. Here, we present results from regional geochemical mapping of LGS using a portable X-Ray Fluorescence (pXRF) that provides a layer for mineral prospectivity modelling and insights into the compositional variations of the complex, particularly in the eastern compartment of the Messejana fault zone, currently under investigation. A set of 490 billets of gabbroic, mesocratic, and mineralized samples were analyzed with a Thermo Scientific pXRF Niton Ultra XL3t. Measurements (lasting two minutes each) were made twice on three faces, in the Soils and Mining modes, which encompass different sets of elements. The average of the three measurements per sample in both modes were considered. Calibration was performed with ten samples (billets and powders) for which whole-rock ICP-MS geochemical data was available. Calibration factors were calculated by linear regression between the raw average concentrations from pXRF and corresponding ICP data. For geochemical mapping, only the elements yielding R<sup>2</sup> between [0.6-0.9], namely Co, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Ni, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V, and Zr were selected. The data was processed in GIS software to generate spatial distribution maps using deterministic and stochastic interpolation techniques. These maps provide a regional overview of element distribution where geochemical anomalies are oriented subparallel to the WNW-ESE magmatic layering, supporting strong structural control on the emplacement of the LGS gabbroic magmas. The geochemical maps for SiO<sub>2</sub> and #Mg trace the distribution of the most evolved lithologies, namely anorthosites and marginal diorites, as well as primitive troctolites. Most gabbroic rocks have very low Zr contents. High Zr anomalies are related to the late intrusive anorthosite-tonalite-trondhjemite (ATT) suite, as well as gabbroic patches, representing segregations of intercumulus material, which become more frequent eastwards of Beringel. Higher Zr in the Serpa block reflects the increase in primary amphibole and biotite in the gabbros. High Ni-Co anomalies might be related to anomalous sulfide concentrations, such as those known in the Ferreira-Beringel sector, but usually reflect the primitive nature and olivine abundance of the host lithologies. Copper-rich domains in Odivelas are associated with rocks carrying cogenetic oxide and sulfide assemblages. Besides the known sulfide mineralizations in the Ventoso and Ferreira-Beringel sectors, high Cu anomalies in the Beringel-Serpa strip and Serpa block might be related to new sulfide occurrences. The most significant Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and V contents are ascribed to oxide-rich gabbros, located in the Odivelas sector, Beringel-Serpa strip, and Serpa block. The V-rich domains in the Serpa block show comparatively higher Ni and lower Ti concentrations relative to well-studied oxide-rich domains of Odivelas. This suggests that the oxide gabbros at Serpa are related to more primitive magmas, where V-rich, Ti-poor oxides likely formed under different fO<sub>2</sub> conditions.

**Keywords:** Portable XRF; Beja Layered Gabbroic Sequence (LGS); Prospectivity Modelling, Geochemical Mapping; Mineral Exploration

**Acknowledgment:** Co-funded by the European Union (SEMCRET, Grant Agreement no. 101057741) and UKRI (UK Research and Innovation) and <https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>.

## Organophilized palygorskite applied for herbicide removal from wastewater

Tainara C. Assis<sup>1,2</sup>, Luiz Carlos Bertolino<sup>2,4</sup>, Francisco M. S. Garrido<sup>1,3</sup>, Fernanda A. G. N. Arruda<sup>1</sup>, Ana Valéria F. A. Bertolino<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEMM, Brasil

<sup>2</sup> Centro de Tecnologia Mineral, Brasil

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro -IQ, Brasil

<sup>4</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

### Abstract

Palygorskite is a clay mineral classified as a 2:1 type of phyllosilicate with fibrous habit, in which an octahedral layer of aluminum oxide is surrounded by two tetrahedral layers of silicon oxide. The mineral has properties such as high surface area ( $120 - 210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), cation exchange capacity ( $20 - 50 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ ), and negative surface charge ( $-10 - -30 \text{ mV}$ ). It can be applied as an adsorbent of contaminants in aqueous effluents. To be applied for adsorption of anionic contaminants, palygorskite needs to undergo an organophyllization process, which involves physical-chemical interactions between the clay mineral and a surfactant, such as cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), making it cationic.

Glyphosate is the most widely used herbicide in the world, including Brazil. It is an organophosphorus compound with high solubility in water and is predominantly anionic in solution. Despite being absorbed by plants and soil, it can leach, causing contamination of groundwater and riverbeds. Studies have proven the occurrences of environmental damage at various aquatic trophic levels caused by exposure to glyphosate. Long-term human exposure is associated with the development of various clinical conditions, such as respiratory and dermatological diseases, Alzheimer's, Parkinson's, and non-Hodgkin's lymphoma. This scenario has led organizations such as the USEPA and WHO to limit the level of the glyphosate in water to  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  and  $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively.

Due to the widespread application of glyphosate and the direct relationship between it and the occurrence of diseases and environmental contamination, the development of studies aiming at remediation of the contaminant in aqueous effluents is of great importance. The present work kinetically and thermodynamically evaluated the application of palygorskite (from the state of Piauí, Brazil) organophilized with the cationic surfactant CTAB for adsorption of the herbicide glyphosate.

The kinetic study by the batch adsorption process showed a good correlation with the pseudo-second-order model (PSO), and an equilibrium time of 16 hours was determined. The adsorption isotherm study showed that the process has a favorable profile, with good correlation with the Freundlich model, for which heterogeneity constant (N) values of 2.5-3.5 were determined, indicating a strong interaction between the adsorbate and adsorbent, with a maximum adsorption capacity (Q) of  $10.46 \text{ mg g}^{-1}$ . In addition, the determination of the thermodynamic parameters of the process showed that it occurs spontaneously with Gibbs free energy variation ( $\Delta G$ ) of  $-7.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enthalpy variation ( $\Delta H$ ) of  $33.67 \text{ KJ mol}^{-1}$ , and entropy variation ( $\Delta S$ ) of  $0.055 \text{ JK}^{-1}$ . As observed in the theoretical results, applying palygorskite efficiently removes glyphosate from a real effluent sample. Therefore, it can be concluded that the application of organophilic palygorskite as an adsorbent of anionic contaminants was efficient and can be used in effluents from various agricultural crops.

**Keywords:** Palygorskite; Organophyllization; Glyphosate; Adsorption; Environmental remediation

# Influence of the earthen material properties in KOH alkali-stabilized adobes

Deborah Arduin<sup>1</sup>, Slávka Andrejkovičová<sup>1</sup>, Lucas Rosse Caldas<sup>2</sup>, Cristiana Costa Claro<sup>3</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências. GeoBioTec, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> GeoBioTec, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Portugal

## Abstract

Adobes are earthen bricks made without firing or compaction. Their simplicity, versatility, and sustainability enable their use in ancient and contemporary buildings worldwide. Once the earth is the main raw material, local soil is the limiting factor for the use of adobe bricks. When the soil is unsuitable for the technique, it can be stabilized to modify its characteristics. More often, the earthen materials are first corrected for particle size, and then stabilized with cement, lime, and other binders. In this regard, alkaline activation can be defined as a chemical stabilization technique that involves the addition of cations or hydroxides of alkali metals to a solid aluminosilicate precursor, resulting in a hardened binder.

This work aims to assess the use of potassium hydroxide to produce alkali-activated adobes cured at room temperature with two different substrates. The adobes mix was inspired by the traditional adobes of Aveiro (Portugal), based on previous works on its composition. The mix design prioritized a low environmental impact based on Life Cycle Assessment (LCA) methodology, by reducing the transportation distances of raw materials, incorporating waste bio-based raw materials, using excavated local soil, and testing lower alkaline activator concentrations.

The mixes were prepared with 80 wt. % of substrate, 10 wt. % of crushed oyster shells under 425  $\mu\text{m}$ , 10 wt. % of calcined clays, and 10 vol. % of chopped wheat straw. The stabilization with KOH considered that the calcined clay is the only reactive aluminum source for the chemical reaction, calculated to 1 and 0.8 ratios of  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . The used substrates were: lagoon mud (traditional adobe raw material in the Aveiro region) and excavated soil from Aveiro city.

The raw materials were physically, chemically, and mineralogically characterized. Changes in mineralogy and microstructure of the stabilized adobes after 28, 90, and 180 days of curing were determined by combining the X-ray fluorescence (XRF) and mineralogical analysis (XRD) with the Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyses. The mechanical behavior along the curing time was assessed through compressive strength tests.

The room-temperature alkaline activation resulted in more resistant adobes only in lagoon mud adobes. The compressive strength increased from 0.76 MPa without stabilization to 2.43 MPa and 4.36 MPa at 0.8 and 1  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios, respectively. XRD and ATR-FTIR results revealed evidence of polycondensation reactions and the formation of zeolites during the curing time. Few efflorescence was detected, mostly in the outside part of the bricks. The study revealed that KOH alkaline activation as a stabilization technique is successful for adobe mixes with a kaolinitic-illitic clay content of over 30% wt.

**Keywords:** Adobes; Earthen construction; Alkaline-activation; LCA

# Incorporação do fosfogesso em argilas para produção de tijolos cerâmicos e avaliação de sua resistência mecânica: uma proposta sustentável

Bruna Marcela S. Araújo<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>2</sup>, Alcides José Sousa Castilho Pereira<sup>1</sup>, Deborah Arduin<sup>1</sup>, Denise Terroso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, Portugal

<sup>2</sup> GeoBioTec, Universidade de Aveiro, Portugal

## Resumo

A incorporação de resíduos gerados pela indústria está cada vez mais em evidência já que o seu volume segue em ritmo crescente pelo mundo. O setor produtor de fertilizantes fosfatados produz ácido fosfórico para abastecer sua cadeia, o que resulta num resíduo chamado fosfogesso. A cada tonelada de ácido fosfórico são produzidas 5 toneladas de fosfogesso. A composição deste resíduo conta com muitos contaminantes, sendo necessária intensa caracterização para que sua aplicação aconteça de modo seguro. Dois caminhos podem ser adequados para a recirculação industrial do fosfogesso: processos que reduzam suas impurezas ou que aprisionem este resíduo de maneira que os contaminantes sejam encapsulados na estrutura dos materiais. Esta pesquisa elegeu incorporar o fosfogesso em material cerâmico e avaliar as condições mecânicas deste material, distribuindo o fosfogesso em diferentes formulações de 5, 7,5 e 10% utilizando duas argilas, uma caulinitica e outra bentonítica, misturando os 3 componentes em percentagens variadas e submetendo-os à queimas em três temperaturas distintas (950, 1050 e 1150°C) para produção dos provetes. A origem das argilas utilizadas nesta pesquisa é a região de Oliveira do Bairro – Bustos (Aveiro) e o fosfogesso foi coletado num aterro localizado no município do Barreiro, localizado nos arredores de Lisboa, próximo ao rio Tejo. O principal objetivo deste estudo é avaliar a influência da incorporação do fosfogesso em massas compostas por duas argilas, na melhoria ou manutenção das condições de resistência mecânica à flexão dos provetes formulados com diferentes percentagens destes 3 materiais. As 3 matérias-primas e as formulações foram caracterizadas química e mineralogicamente através da combinação das técnicas de fluorescência de raio x e difração de raio x. As formulações com maiores percentuais da argila caulinitica, apresentaram resultados de resistência mecânica mais estáveis nas temperaturas mais baixas. Ambas as argilas são muito plásticas, contudo as formulações com maior quantitativo de argila bentonítica, apresentaram resultados bons, entretanto muito variáveis com uma das formulações com provetes muito frágeis. As formulações com maior quantitativo de fosfogesso (10%) e quantitativo de 83% de bentonítica e 87% de caulinitica foram aquelas com melhores desempenhos nos testes de resistência mecânica à flexão, nas três temperaturas, em especial na de 950°C. Os resultados apontam valores, em alguns provetes, acima daqueles encontrados normalmente na literatura de referência, o que expressa o efeito do fosfogesso no aumento da resistência mecânica das peças ensaiadas. É necessário enfatizar que existem outros testes importantes para avaliação da qualidade de uma peça de cerâmica estrutural, cujos parâmetros também precisam ser avaliados dentro das normativas. Nesta pesquisa, serão discutidos os resultados dos ensaios de resistência mecânica à flexão isoladamente. Uma segunda proposta deste estudo é demonstrar que a recirculação de resíduos através da incorporação do fosfogesso na estrutura de peças cerâmicas, em conformidade com os conceitos da economia circular e da mineração urbana, contribui para a redução dos impactos negativos causados ao meio ambiente pelo seu descarte e acúmulo em locais indevidos, tais como aterros a céu aberto que favorecem de muitas maneiras para problemas ambientais nas regiões do seu entorno.

**Palavras-chave:** Fosfogesso; Argilas; Cerâmica; Resistência mecânica à flexão; Reincorporação de resíduos

## Caracterização geoquímica do depósito de ouro de Tchiquele (Angola): resultados preliminares

António Kumoleha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Pólo Minho, Universidade do Minho, Portugal

### Resumo

O presente estudo apresenta os resultados preliminares da caracterização geoquímica do depósito de ouro de Tchiquele, Angola. São apresentados e discutidos os valores de geoquímica de rocha total de amostras recolhidas na área da mina, e dos rejeitados depositados em tanques de decantação.

O depósito de Tchiquele, encontra-se situado na região de Chipindo, província da Huíla, zona centro-sul de Angola. A Sociedade Mineira de Chicumone (SMC) é a empresa detentora da área de estudo e dedica-se à extração de ouro primário, em exploração a céu aberto, espacialmente associado a tufos vulcânicos, leucogranitos e filões de quartzo.

Para apoio à amostragem foi efetuado um levantamento preliminar da geologia do local a uma escala 1/1250. Este esboço deriva de observações realizadas em campo, de um estudo de fotointerpretação efetuado a partir de fotografias aéreas e da leitura da carta geológica à escala 1:250.000, folha D-33/J de Caconda e respetiva nota explicativa.

Visando a caracterização geoquímica e mineralógica do depósito foram colhidas, em duas campanhas de campo, um total de 63 amostras de rochas e minerais na mina, bem como 14 amostras de rejeitados nos tanques de decantação. Na primeira campanha de amostragem, foram colhidas 21 amostras de rochas e minerais na região da mina e 8 amostras nos tanques. Na segunda campanha de amostragem, foram colhidas 42 amostras de rochas e minerais na mina e 6 amostras nos tanques. As amostras recolhidas na mina incluem os seguintes litótipos: i) Tufos vulcânicos muito alterados; ii) Laterites; iii) Leucogranitos caulinizados; iv) Rochas básicas doleríticas muito alteradas; v) Quartzo em filões; vi) Quartzo em bolsadas; vii) Pegmatitos em filões.

As amostras da primeira campanha de amostragem na mina e nos tanques foram secas em estufa e moídas até uma granulometria aproximada de 100 µm. Cerca de 15 g de amostra foram sujeitos a digestão ácida com Aqua Regia e analisadas por ICP-MS num laboratório internacional acreditado (Actalbs).

A geoquímica de rocha total do depósito revelou a presença de ouro, com os teores mais elevados observados em duas amostras de quartzo filoniano. Os valores são muito variáveis e podem atingir valores superiores a 10 g/ton.

Os resultados da geoquímica dos rejeitados indicaram concentrações de ouro a variarem entre 89 e 1950 µg/kg, o que sugere a possibilidade de melhoria nos processos da lavaria.

Neste momento, encontra-se em curso a preparação física das amostras da segunda campanha de amostragem para posteriores estudos mineralógicos, geoquímicos, petrográficos e metalográficos do depósito.

**Palavras-chave:** Geoquímica de rocha total; Rejeitados de lavaria; Ouro

**Agradecimentos:** Este trabalho foi financiado pela Fundação Portuguesa para a Ciência e a Tecnologia projetos UIDB/04683/2020, DOI: 10.54499/UIDB/04683/2020, e UIDP/04683/2020 DOI: 10.54499/UIDP/04683/2020. O primeiro autor agradece ao Instituto Nacional de Gestão de Bolsas de Estudo pela atribuição da bolsa de doutoramento. Os autores agradecem à Empresa Sociedade Mineira de Chicumone a contribuição inestimável na concretização deste estudo

## Mineralogical, geochemical and technological characterization of Halloysite formed by chemical weathering of pegmatites located in southeastern Brazil

Aurélio Fagundes Silva<sup>1</sup>, Luiz Carlos Bertolino<sup>1</sup>, Ernesto Adler Licursi<sup>1</sup>, Victor Matheus Joaquim Salgado Campos<sup>2</sup>

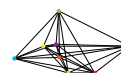
<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ e Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Brazil

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense – UFFI, Brazil

### Abstract

Around the 1990s, a clay mineral that had been known for decades came to be of economic interest in the nanotechnology sector, leading to studies and publications, as well as searches for new deposits. This clay mineral is Halloysite, a 1:1 dioctahedral polymorph of Kaolinite. It differs from kaolinite in its tubular morphology and the possible presence of water molecules in its interlamellar region. According to the literature, the genesis of Halloysite is possible in two ways, by hydrothermal and weathering processes. Brazil has several kaolin deposits and is one of the world's largest producers of processed kaolin. Many of these kaolin deposits are of primary origin, formed by the weathering of pegmatites with large volumes of feldspar minerals. The constituent clay mineral in these kaolins tends to be kaolinite, although some may also contain halloysite. Therefore, prospecting studies on kaolins in southeastern Brazil are aimed at collecting samples for mineralogical and geochemical characterization. These studies are based on the integrated applications and interpretations of various analytical methods and techniques, such as X-Ray Diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence (XRF), Infrared (FTIR), Granulometric Classification, Thermal Analysis (DTA and DTG), Cation Exchange Capacity (CEC) and Zeta Potential, among others. This study aims to recognize kaolins that contain Halloysite minerals, develop genesis studies, evaluate the deposit as a mineral resource and establish some technological applications. Preliminary studies show that some kaolins contain Halloysite minerals, sometimes appearing to originate from the alteration of kaolinite minerals, and sometimes appearing to be the direct primary alteration of feldspar into Halloysite. The latter form of alteration is the most desirable to define a deposit of Halloysitic Kaolin due to the absence of kaolinite, and likewise to define it as resources or reserves of this mineral good in Brazil, as well as to understand in which technological applications it can be applied.

**Keywords:** Kaolin; Halloysite; Nano-clay; Nanotechnology; Mineral resource



XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa  
Universidade de Aveiro  
29 julho a 2 de Agosto 2024

# **tema 3**

## **geoquímica, sociedade, ambiente e saúde**



## Elementos potencialmente tóxicos em solos de um antigo complexo industrial inserido numa área protegida (Cabo Mondego, Portugal)

Fernando Michels<sup>1</sup>, Joana Ribeiro<sup>2</sup>, Maria Helena Henriques<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra & Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Portugal

<sup>2</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, Portugal

<sup>3</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra & Centro de Geociências da Universidade de Coimbra, Portugal

### Resumo

A presença de elementos potencialmente tóxicos (EPT) em solos de áreas que incluem fontes antropogénicas como, por exemplo, indústrias de cimento e cal, emerge como uma preocupação ambiental significativa devido, entre outros fatores, à persistência destes elementos no ambiente. Num local relevante do ponto de vista ambiental como o Cabo Mondego (centro litoral de Portugal), a investigação de EPT nos solos adjacentes ao complexo industrial desativado (que incluiu uma mina de carvão e indústrias de cimento e cal) ganha particular importância por se tratar de um território classificado como Monumento Natural de âmbito nacional. O presente estudo teve como objetivos: (i) analisar as concentrações de um conjunto de EPT em solos do antigo complexo industrial no Cabo Mondego; e, (ii) identificar as possíveis fontes de EPT contaminantes, uma vez que estes elementos podem estar presentes nas matérias-primas para o fabrico do cimento e cal, incluindo os materiais utilizados como fonte de energia para os fornos. Para isso, 50 amostras de solo foram coletadas em áreas próximas ao complexo industrial e analisadas através de espectrometria de massas acoplada a plasma indutivo para determinação da composição química. Dado que o Cabo Mondego integra a Rede Nacional de Áreas Protegidas, as concentrações de EPT foram comparadas com valores de referência da Agência Portuguesa do Ambiente (APA) para solos em áreas ambientalmente sensíveis. Os valores para solos de uso agrícola, considerados os mais restritivos, mostraram que o As apresenta concentrações acima dos referenciais em mais da metade das amostras, seguido pelo U num número menor de amostras dispersas em vários setores da área de estudo. Os valores de Se excedem o padrão de referência em oito amostras das imediações do complexo industrial, sendo que algumas destas amostras também apresentam valores de Cr, Ni e V acima dos estipulados. O Pb apresenta valores anómalos em três amostras que ultrapassam os referenciais, o que pode indicar fontes contaminantes pontuais. Nenhum valor medido para o Cd, Cu e Zn está acima dos valores de referência; quanto ao Mn, a APA não estabelece valores de referência. As concentrações médias de EPT também foram comparadas com dados de valores médios de solos recolhidos na bacia hidrográfica do rio Mondego. Os valores medidos de Cr, Mn, V e Zn no Cabo Mondego apresentaram médias elevadas quando comparadas com as médias dos solos da bacia hidrográfica do rio Mondego. Os resultados obtidos relativos à caracterização química dos EPT na área do Cabo Mondego contribuem para o aprofundamento do conhecimento sobre vulnerabilidades associadas ao Monumento Natural que serão úteis na identificação de potenciais problemas ambientais decorrentes da atividade industrial do passado. Tal investigação servirá como contributo no âmbito do projeto Geoparque Atlântico, atualmente em curso.

**Palavras-chave:** Monumento Natural; Composição química elementar; Contaminação; Indústria de cimento e cal

## Determinação de elementos terras raras (ETR) em águas do Distrito Federal (Brasil Central)

João L. L. Oliveira<sup>1</sup>, Poliana Dutra-Maia<sup>2</sup>, Artur M. Amorim<sup>1</sup>, Luciano S. Cunha<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasil

<sup>2</sup> Universidade de Brasília, Faculdade Planaltina (FUP), Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Geologia, Universidade de Brasília, Brasil

### Resumo

Dentre os vários constituintes das águas, os elementos terras raras (ETR) podem ser traçadores de processos geoquímicos ligados à formação e deposição de rochas sedimentares, e de fluxos hidrológicos. Um dos principais marcadores antrópicos é o elemento químico gadolínio (Gd), que é muito utilizado como agente de contraste em exames de ressonância magnética, e que chega nos corpos d'água por meio do esgoto. O objetivo da pesquisa foi avaliar a ocorrência de ETR em amostras de água subterrânea (poço fraturado e poroso) e de torneira (abastecidos por diferentes lagos: Paranoá e Descoberto) coletados em período chuvoso e seco no Distrito Federal, Brasil Central. As amostras foram filtradas, pré-concentradas e quantificadas por espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado. Os resultados mostram que a água do poço poroso apresentou as maiores concentrações dos somatórios de ETR leves (incluindo o Y), médios e pesados em ambos os períodos, principalmente, no período chuvoso ( $852,349 \pm 96,27$ ;  $60,407 \pm 7,68$  e  $31,304 \pm 4,505$  ng/L, respectivamente) com predominância dos LREY. Observando as razões de enriquecimento de ETR, a água de torneira, abastecida pelo Lago Paranoá, apresentou enriquecimento de ETR pesado em relação a leves e médios ( $Dy_{SN}/Pr_{SN} = 1,42$ ;  $Yb_{SN}/Pr_{SN} = 5,43$ ;  $Dy_{SN}/Yb_{SN} = 0,26$ ) sem variação temporal. Para as demais amostras, registrou-se enriquecimento de ETR leves em relação aos médios e pesados. Para avaliar a ocorrência de anomalias, e identificar as origens geoquímicas e antrópicas dos ETR, as concentrações destes foram normalizadas com os valores da abundância do PAAS. Observou-se anomalia negativa de Ce em todas as águas, exceto na água de torneira abastecida pelo Lago Descoberto. Este comportamento é comum em rios e lagos, pois uma fração significativa de Ce se liga aos óxidos e hidróxidos de Fe-Mn característica de ambiente oxidativo, ou ainda indica lixiviação de Ce proveniente de insumos agrícolas. Em ambos os períodos, registrou-se anomalia positiva de Gd, porém essa foi mais significativa na água da torneira abastecida pelo Lago Paranoá. Para entender a intensidade da anomalia de Gd em relação ao Gd natural ( $Gd^*$ ), utilizou-se a equação:  $\text{Log } Gd^*_{SN} = (4 \text{ log } Eu_{SN} - \text{log } Nd_{SN}) / 3$ . Na maioria das amostras, obteve-se valores inferiores a 1,5, caracterizando uma contribuição natural de Gd. Entretanto, na amostra de água da torneira abastecida pela água do Lago Paranoá este valor foi de 30,4 e 21,11, na chuva e seca, respectivamente. Estes valores foram altos conforme os valores registrados na água do Lago Paranoá (~42) que recebe afluentes de estação de tratamento de esgoto, e portanto, indica uma contribuição antropogênica de Gd. Diante deste estudo, observou-se uma contribuição antropogênica de ETR somente na água da torneira que é abastecida pelo Lago Paranoá, enquanto nas demais águas os ETR são provenientes da litologia.

**Palavras-chave:** Elementos terras raras; Gd antropogênico; Água subterrânea e superficial

## **Avaliação da remoção de elementos traços em sistemas wetlands construídos em escala piloto, operando com fluxo superficial e subsuperficial.**

Luciano Rodrigo Gomes Santos<sup>1</sup>, Gabriel Rodrigues Vasconcellos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Geoenviron Consultoria e Projetos. R. Ituiutaba, 191 bairro - Prado, Belo Horizonte - MG, 30411-023, Brasil

<sup>2</sup> Wetlands Construídos. Edifício BHTEC - Rua Professor José Vieira de Mendonça, 770 - Sala S51 - Engenho Nogueira, Belo Horizonte - MG, 31310-260, Brasil

### **Resumo**

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de elementos traços em sistemas de wetlands construídos, operando com diferentes regimes de fluxo (fluxo superficial e subsuperficial). Ambos os sistemas foram alimentados com efluente sintético simulado de mineração, e foram construídos com 3,6 m<sup>2</sup> e operados com sistema hidráulico com tempo de detenção de 1 dia. Em ambos os sistemas, o calcário foi utilizado para aumentar o pH da água e favorecer a precipitação de metais, além de neutralizar os ácidos orgânicos formados durante a decomposição de matéria orgânica nos sistemas. A matéria orgânica utilizada na composição do meio suporte do sistema subsuperficial era composta por cavaco de madeira, bagaço de cana e estrume de gado. Os resultados mostram que o sistema subsuperficial teve maior remoção de Sulfato, Cu e Zn, enquanto o superficial apresentou melhores resultados para Fe e Mn. Em geral, o sistema subsuperficial apresentou melhor desempenho que o superficial, apresentando maior eficiência de remoção e menores concentrações finais de elementos traços no efluente liberado.

A remoção de Pb ocorreu com alta eficiência em ambos sistemas (superior a 90%), mas foi superior em sistemas subsuperficiais. Este elemento pode reagir com íon SO<sub>4</sub> ou carbonato sob condições anaeróbicas, além de ser um metal com baixa mobilidade. A remoção de Cr foi expressiva em ambos sistemas (superior a 90%), bem como Al, que mostrou expressiva remoção em ambas as unidades (superior a 80%).

As taxas de remoção obtidas em ambos os sistemas se diferenciam em relação às taxas médias de remoção obtidas na literatura sem, no entanto, apresentar uma tendência geral. Algumas taxas de remoção foram superiores às taxas de remoção médias da literatura, como por exemplo para arsênio, cobre e zinco nos sistemas subsuperficiais. Em contrapartida as taxas de remoção obtidas para Fe e Mn foram inferiores às da literatura para ambos os sistemas. Vários fatores podem explicar as diferenças obtidas, sendo os principais, a escala de operação do sistema, a utilização de efluente sintético, condições tropicais de operação em contraponto às condições temperadas da maioria das referências de taxas de remoção.

**Palavras-chave:** Wetlands Construídos; Metais traço; Efluentes da mineração

## **Avaliação da proposta de revisão da norma de gestão de resíduos sólidos brasileira em relação aos resíduos da mineração: Riscos associados a ausência de uma abordagem geoquímica de avaliação dos resíduos**

Luciano Rodrigo Gomes Santos<sup>1</sup>, Fernando Luiz Pantuzzo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Geoenviron Consultoria e Projetos.R. Ituiutaba, 191 bairro - Prado, Belo Horizonte - MG, 30411-023, Brasil

<sup>2</sup> SRK Consultores do Brasil. R. Gonçalves Dias, 89 - Funcionários, Belo Horizonte - MG, 30140-090, Brasil

### **Resumo**

A normatização referente a resíduos sólidos, no Brasil, teve início na década de 1970. A primeira edição das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) referentes a resíduos sólidos foi publicada em 1987, e baseou-se, fundamentalmente, no modelo norte-americano, mais especificamente no “Code of Federal Regulations CFR - Title 40 - Protection of Environment - Parts 260 - 265 - Hazardous Waste Management” e regulamentada pela agência ambiental americana a USEPA. A sistemática de classificação apresentada no novo texto proposto para norma técnica ABNT NBR 10.004, mantém elementos da norma anterior mas, basicamente, migra do modelo norte americano para o modelo europeu. O modelo Europeu está baseado na Lista Europeia de Resíduos (2014/955/UE) e é um catálogo de códigos atribuídos a qualquer tipo de resíduo. A proposição normativa relativa à classificação de resíduos perigosos, que está em fase de consulta pública no Brasil, é genérica para uma variedade de indústrias e não é adaptada especificamente à mineração. Qualquer lista que generalize o comportamento de material estéril ou rejeitos de mineração possui grande chance de apresentar severas distorções, visto que essa codificação deveria abranger o comportamento dos resíduos de diferentes tipologias minerais, diferentes processos de concentração, diferentes características geoquímicas etc. Todos esses aspectos são considerados em guias mundiais robustos, mas impossíveis de serem traduzidos em todas as suas nuances em um simples código de uma norma.

Vários desafios podem ser enfrentados ao aplicar o novo sistema de classificação de resíduos do Brasil ao setor de mineração. Se, por um lado, a nova legislação representa uma oportunidade de categorizar automaticamente um resíduo de mineração em relação aos seus riscos inerentes, é improvável que não existam desvios significativos nessa sistemática de classificação com potenciais prejuízos financeiros, sociais e de imagem ao setor minerário. Além disso, é necessária experiência relevante para conduzir um programa apropriado de testes, com avaliação dos parâmetros-chave e usando limites de quantificação adequados. Os requisitos mínimos não são sinalizados como parte da nova sistemática de classificação de resíduos, em proposição no Brasil.

A norma revisada em proposição, coloca muita ênfase nas concentrações de constituintes perigosos na composição dos resíduos sólidos, sem um foco mínimo no potencial para isso, de fato, represente um risco, consideradas as práticas de gerenciamento dos resíduos de mineração. A classificação de resíduos da mineração deve envolver uma abordagem holística que considere todos os aspectos da legislação, juntamente com um estudo geoquímico robusto e modelagem preditiva. A aplicação de uma abordagem de classificação simplista e dual entre resíduos perigosos e não perigosos tem potencial para resultar em riscos sendo subestimados ou questões superenfatizadas.

**Palavras-chave:** Resíduos; Geoquímica; Mineração

## Evaluation of potential contamination in graveyard topsoil: a case study in Viseu district (Portugal)

Lara Almeida<sup>1</sup>, Luís Portela<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>, Carla Candeias<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec Research Unit, Geosciences Department, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Abstract

In Portugal, the impact of graveyard processes on soils has been explored briefly. The present study aimed to characterize the geochemical and mineralogical composition of a cemetery topsoil, located in Viseu district, specifically, a village in Castro Daire. It was intended to assess potential sources of soil contamination caused by additives and degradation of urns. Twenty topsoil samples, twelve in the graveyard and eight in the surrounding environment were collected. Additionally, two complete autochthone plant samples (*Genista falcata* and *Adenocarpus hispanicus*) growing outside the graveyard and one urn hinge sample were sampled. The study area lies within a composite late-Variscan massif, intruded into metasedimentary formations of Precambrian-Cambrian to Lower Paleozoic age. Mineral phases and chemical composition of bulk (< 2 mm) and fine (< 63 µm) sample fractions were determined by XRD and XRF, respectively. Physicochemical parameters (i.e., pH, electrical conductivity (EC), organic matter (OM), moisture (M), color) of the < 2 mm fraction were determined. The texture was determined by sieving and Sedigraph (< 63 µm). Plants were separated into leaves, stems, and roots to assess chemical composition uptake and analyzed individually by OMNIAN Helio. Results showed that pH values were higher in the cemetery, while EC, OM and M were higher in the exterior soils. The color of the soils varied from light gray to brown, which is consistent with the OM content. Texture was similar in all soil samples, with an abundance of particles of larger diameter, contributing to increased liquid runoff to deeper areas and ascending gases. Mineralogically, samples revealed the presence of mineral phases typical of soils with origin in this type of geogenic environment (e.g., quartz, feldspars, phyllosilicates), with significant amounts of calcite, attributed to the degradation of the original mother rock in both sampling areas, and the historical contribution of lime added into the urns for bodies decomposition processes, in the cemetery soils. Neither plant samples nor the corresponding topsoils revealed high contents of potentially toxic elements (e.g., Cu, Ni, Pb). The urn hinge sample, as expected, was predominantly composed of Fe (~90 %) with accessory elements. In general, preliminary results suggested no significant differences between the cemetery and surrounding topsoil samples, with potentially toxic elements concentration below reference values. The chemical composition of the plants and corresponding topsoil were in line, suggesting no anthropogenic sources on plant uptake. In future studies, ground and stream water and deeper soil samples will be collected to assess potential contamination and evaluate the impact of necrochorume, a liquid derived from human decomposition.

**Keywords:** Graveyard; Topsoil; Contamination; PTEs



## Investigating contamination indexes and mobility processes in mine-stream sediments systems (Central Portugal)

Isabel Margarida H. R. Antunes<sup>1</sup>, Paula Cristina Simões de Carvalho<sup>2</sup>, Maria Teresa Durães Albuquerque<sup>3</sup>, António C. T. Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ICT | University of Minho, Campus de Gualtar, 4710 - 057 Braga, Portugal

<sup>2</sup> GeoBioTec-GeoBioSciences, GeoTechnologies and GeoEngineering Research Centre, Department of Geosciences, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> CERNAS/Polytechnic Institute of Castelo Branco, Av. Pedro Álvares Cabral, n° 12, 6000-084 Castelo Branco, Portugal; ICT| Universidade de Évora, Portugal

### Abstract

The mining industry plays a crucial role in today's society due to the growing demand for strategic materials. Nevertheless, it is essential to acknowledge the significant threats posed to the environment by mining operations. Striking a delicate balance between resource needs and environmental protection is imperative.

Long-term detrimental environmental impacts have been identified by old uranium and thorium mining exploitations, that took place in central Portugal, between 1908 and 2001. Those impacts were caused by the lack of a proper mine closure plan. The mine dumps left exposed on the surface are the main cause of environmental contamination by potentially toxic elements in these old mining areas. Additionally, ore treatments, and mine drainage leaching from open pits and underground mines going towards streams, stream sediments, and soils may also cause significant pollution and several risks to ecosystems and human health. Stream sediments are usually used as a tool for contamination evaluation in these old mining areas.

The old uranium mine of Ribeira de Bôco is located about 2.5 km SW from Arcozelo village (Gouveia, Central Portugal). The ore deposit is mainly of supergenic nature with dominant mineralization in autunite and torbernite (U-bearing minerals). The mine is abandoned, and a total of ten stream sediments and fifteen tailings samples were collected, and potentially toxic elements were analyzed by ICP-MS, at the Department of Earth Sciences, University of Coimbra (Portugal). Some contamination indexes were determined to assess the influence of old mine uranium mines on the mobilization of potentially toxic elements. Stream sediments contain higher As (up to 120.5 mg kg<sup>-1</sup>), U (up to 156.4 mg kg<sup>-1</sup>), Th (up to 332.5 mg kg<sup>-1</sup>), and Mn (up to 550.9 mg kg<sup>-1</sup>) contents. The stream sediments are moderately to heavily/extremely contaminated in Al, As, U, Th, and Zn. The contamination factor varies from low to very high for As, Cd, Cr, Pb, Th, U, and Zn. The degree of contamination is high. The contamination of stream sediments is mainly related to the erosion and leaching of the mine dumps located in the study area. Furthermore, the contaminant concentrations tend to decrease downstream of the source, due to hydrodynamic and chemical processes in fluvial systems influenced by the mine drainage.

**Keywords:** Geogenic contribution; Uranium mines; Contamination indexes; Stream sediments; Portugal

## Desafios na gestão da água em territórios indígenas – um exemplo na Amazónia (Brasil)

Isabel Margarida H. R. Antunes<sup>1</sup>, Correa H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICT | Instituto de Ciências da Terra, Pólo da Universidade do Minho. Campus de Gualtar. Braga, Portugal

### Resumo

A região do Brasil contém um dos maiores volumes de água doce do mundo, cerca de 12% da disponibilidade hídrica mundial. Contudo, os recursos hídricos estão ameaçados tanto pelos atuais cenários de alterações climáticas, como pelos níveis crescentes de poluição, constituindo um sério problema à escala global. A gestão de recursos hídricos em áreas mineiras é um importante desafio tanto pelos riscos ambientais, como efeitos na saúde humana, especialmente nas comunidades indígenas.

A bacia hidrográfica do Rio Itacaiúnas, localizada na região da Amazónia (Norte do Brasil), contém uma das áreas mineiras mais importantes do Brasil, com minas de Fe, Cu, Ni e Mn. O rio Cateté, na bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas, é o principal recetor dos efluentes mineiros desta região. Este rio atravessa a área ocupada pela Comunidade Indígena Xikrin-Cateté na Amazónia (Terra Indígena Xikrin-Cateté, XIL). A XIL é uma área de reserva nacional, tradicionalmente ocupada por comunidades indígenas, numa extensão de 438 mil ha e cerca de 1183 habitantes. O rio constitui um fator determinante na ocupação das comunidades indígenas e na prática da sua cultura, tanto através das atividades pesqueiras, produção local de alimentos, bem como, nas atividades lúdicas e recreativas. Na avaliação da qualidade da água, foram recolhidas 14 amostras de água no rio Cateté, nas imediações da aldeia indígena Xikrin. As propriedades físico-químicas da água e de elementos potencialmente tóxicos (PTE) foram determinados, duas vezes ao longo de um ano, para avaliar a sua variabilidade temporal e espacial.

A maioria das amostras de água é pouco mineralizada (Sólidos Totais Dissolvidos, TDS: 18 a 72 mg L<sup>-1</sup>), com pH neutro (pH: 6.0 a 8.0), classificada predominantemente como Ca-Na-HCO<sub>3</sub>. A relação entre os TDS e os iões principais da água revela que o processo de interação-rocha é o dominante na composição da água. A água do rio Cateté apresenta Cr ( $\leq 0.09$  mg L<sup>-1</sup>), Fe ( $\leq 13.3$  mg L<sup>-1</sup>), Mn ( $\leq 1.78$  mg L<sup>-1</sup>), Ni ( $\leq 0.04$  mg L<sup>-1</sup>), Zn ( $\leq 0.5$  mg L<sup>-1</sup>), Cu ( $\leq 0.13$  mg L<sup>-1</sup>), Al ( $\leq 0.39$  mg L<sup>-1</sup>) e Pb ( $\leq 0.05$  mg L<sup>-1</sup>). A análise temporal mostra que no período chuvoso, a água tende a registar quantidades mais elevadas de Cr, Mn, Ni, Zn e Cu do que no período seco, o que pode estar associado ao aumento do fluxo de água superficial e à mobilidade dos PTE dos sedimentos para a água. Alguns pontos de água estão contaminados em Fe, Mn, Ni, Cu, Cr e Zn, não podendo ser utilizados para consumo humano nem atividades agrícolas. A contaminação da água está principalmente associada às atividades mineiras, embora o Fe esteja também relacionado com o ambiente geológico e litologia da área. Este trabalho constitui uma importante ferramenta para as autoridades de gestão ambiental, em particular na avaliação do impacto ambiental das atividades mineiras, nos recursos hídricos, numa perspetiva dos desafios sociais e económicos da comunidade local e do setor mineiro nesta província metalogénica internacional.

**Palavras-chave:** Rio Cateté; Atividade mineira; Elementos potencialmente tóxicos; Contaminação; Saúde humana





## Bentonites for wines filtration

Fernando Rocha<sup>1</sup>, Sofia Catarino<sup>2</sup>, Cristina Sequeira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Geobiotec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> LEAF; Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Portugal

### Abstract

Bentonite is an absorbent clay consisting mostly of smectite, which can either be Na- or Ca-smectite, being a useful adsorbent of ions in solution, so they are used for clarifying wine, liquor, cider, beer, mead, and vinegar. Smectite group is divided into 2 subgroups, trioctahedral (octahedric sheet composed of divalent cations) and dioctahedral (octahedric sheet composed of trivalent cations). Most common belong dioctahedral group, in which the main mineral species are beidellites (the most octahedral Al-rich), montmorillonites and nontronites (the most octahedral Fe-rich).

Bentonite is a technological aid widely used in winemaking to remove or reduce the concentration of undesirable constituents. Bentonite nature, composition and structure influences the adsorption capacity. The effects of bentonite addition to wine have been mostly studied in order to assess the depletion of proteins, amino acids, bioamines, polyphenols, and aroma compounds. Previous study (Catarino et al., 2008) was carried out to evaluate the release of contaminant elements from several bentonites to wine, and to understand the effects of their physical and chemical characteristics. Six different bentonites (B1, B3, B4, B5, B8, and B9) supplied by four companies (in Portugal) were studied. Mineral constitution of bentonites (silt and clay fractions) was assessed by XRD. External specific surface area was determined by the indirect method BET. Chemical composition was assessed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

For the present work, same set of samples was studied to assess their crystallochemical features. Morphological and pseudototal chemical analysis of individual particles was assessed using a Tescan scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) VEGA LMU mode. Powder samples of clay fractions were also analyzed by XRD to compute  $d(060)$  values. All samples were finally studied by HRTEM, on a HR-TEM200-SE/EDS (HR-(EF)TEM JEOL 2200FS, EDS Oxford INCA Energy TEM 250).

XRD results show that smectites are mainly of dioctahedral type but on 2 samples (B3 and B4) trioctahedral ones are present. SEM results allowed to compute smectites structural formulas. There are significative differences between samples; beidellites are predominant followed by montmorillonites and nontronites. HRTEM results confirmed XRD and SEM data, namely the diversity of smectites speciation.

These results stress the importance of detailed assessment of physical and chemical characteristics of bentonites used on wine treatments, thus suggesting the need for more information about the trademark products.

**Keywords:** Bentonite; Wine filtration; Crystallochemistry; Mineral speciation

## Investigação geoquímica aplicada à caracterização de sítios contaminados

Erika von Zuben<sup>1</sup>, Paulo Sá Caetano<sup>2</sup>

<sup>1</sup> NOVA FCT, Universidade NOVA de Lisboa, Caparica, Portugal

<sup>2</sup> NOVA FCT, Geobiotec, Universidade NOVA de Lisboa, Caparica, Portugal

### Resumo

O papel central da investigação geoquímica aplicada à caracterização de sítios contaminados é o de dimensionar o dano ambiental causado por substâncias químicas. A questão principal é: como é que os métodos para determinar as propriedades físico-químicas dos solos podem ser utilizados em investigações ambientais, sabendo-se que existe uma grande diversidade, heterogeneidade e complexidade no meio, somada à presença de contaminantes antrópicos?

Quando o objetivo é avaliar a natureza e a origem da contaminação, é imprescindível que parâmetros específicos sejam estudados. Fatores abióticos como temperatura, humidade, disponibilidade de oxigénio, pH e potencial de oxirredução afetam o processo de degradação e alteração química e a migração desses compostos é afetada pelo tipo de solo, condutividade hidráulica, capacidade de adsorção, além das propriedades físico-químicas do próprio composto químico, dentre elas densidade, solubilidade, viscosidade e degradação.

As características geológicas desempenham um papel fundamental no controlo da distribuição de contaminantes em subsuperfície, sendo essenciais para compreender como ocorrem as transferências de massa. Compreender as propriedades físico-químicas do solo permite então avaliar o processo de migração e transferência de massa dos contaminantes e, portanto, dimensionar com maior precisão a magnitude da contaminação e propor ações de remediação eficientes.

A capacidade de imobilização ou de atenuação do contaminante está diretamente relacionada com as propriedades do solo, que atua como filtro podendo imobilizar e depurar contaminantes. O contaminante pode estar distribuído em diferentes fases, tanto na zona não saturada, como na zona saturada e, a depender da fase, o contaminante tem um comportamento e percolação até a superfície freática que será mais ou menos pronunciada, e as propriedades do solo são o que determinam as alternativas para remover esse contaminante. Partindo deste pressuposto, é necessário responder a questões como: (i) onde está predominantemente localizada a contaminação? (ii) por onde é transportada? (iii) a massa adsorvida ou residual em zonas de baixa permeabilidade está se dissolvendo ou difundindo-se em zonas mais permeáveis podendo gerar uma pluma expansiva ou persistente?

Os compostos orgânicos voláteis podem particionar em 5 fases distintas e o transporte desses contaminantes nessas fases pode ser agrupado em duas categorias: (i) processos de transporte: advecção, difusão e dispersão; e (ii) processos químicos de transferência de massa: volatilização, sorção e dissolução e biodegradação.

Conhecer o comportamento em cada uma das fases é fundamental para orientar a seleção de alternativas de remediação eficientes.

**Palavras-chave:** Contaminação; Dano ambiental; Transporte de contaminante

## Caracterização e avaliação do potencial de contaminação de resíduos mineiros da antiga Mina de Regoufe

Filipa Almeida<sup>1</sup>, Joana Ribeiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra, Portugal

<sup>2</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra, Instituto Dom Luiz, Portugal

### Resumo

A Mina de Regoufe, em Arouca, faz parte do legado ambiental que existe em Portugal devido à exploração mineira no passado. Esta mina desempenhou um papel importante na exploração de volfrâmio em Portugal durante a Segunda Guerra Mundial, tendo a exploração atingido o seu auge na década de 1940, e encerrado na década de 1970. Enquadrado na Zona Centro Ibérica, o depósito de W-Sn explorado na Mina de Regoufe está relacionado com a instalação do granito de Regoufe e posterior circulação de fluidos hidrotermais que conduziram à precipitação de filões de quartzo mineralizados (com volframite, cassiterite e arsenopirite, entre outros). Na área da Mina de Regoufe destacam-se as antigas infraestruturas de apoio à mina em ruínas e as escombreyas de resíduos mineiros e rejeitados. Alguns estudos recentes avaliaram a contaminação dos solos e águas nas imediações da antiga Mina de Regoufe e identificaram enriquecimento natural e problemas de contaminação relacionados com elementos potencialmente tóxicos, principalmente com As, Cd e Pb. Este estudo tem como objetivo a caracterização dos rejeitados mineiros depositados em escombreyas. Estes rejeitados foram depositados em encosta, no vale associado a uma linha de água. A caracterização dos rejeitados visa a identificação e potencial contribuição destes materiais como fonte de contaminação dos solos e águas na área envolvente à mina. Sabendo-se da existência de problemas de contaminação, a identificação da(s) fonte(s) de contaminantes é fundamental para a remediação. A caracterização de seis amostras de rejeitados mineiros incluiu a determinação da composição granulométrica, do pH, da condutividade elétrica e da composição química elementar. Os resultados da análise granulométrica mostram que os rejeitados mineiros classificam-se como cascalho arenoso, sendo as partículas de dimensão cascalho (>2 mm) os constituintes majoritários (37,1%-66,1%). As partículas de dimensão areia (63 µm - 2 mm) variam entre 32,9% e 62,0%, enquanto que os finos (<63 µm) são os constituintes minoritários (<3%). O pH e condutividade elétrica, medidos em solução na fração <2 mm, não apresentam uma variação muito expressiva. O pH varia entre 4,90 e 5,14 e a condutividade elétrica entre 6,6 e 7,9 µS cm<sup>-1</sup>. Da composição química elementar, determinada nas frações <2 mm e <0,63 µm, destaca-se a concentração de As que varia entre aproximadamente 300 e 1400 mg kg<sup>-1</sup> na fração < 2mm e entre 2700 e 6800 mg kg<sup>-1</sup> na fração <0,63 µm. Esta fração fina apresenta concentrações elementares mais elevadas, destacando-se o As, Pb, Th, U, W, e Zr, com concentrações três a dez vezes superiores. Os resultados evidenciam que os rejeitados mineiros depositados em escombreyas em Regoufe representam uma fonte de contaminantes, principalmente de As, para o meio envolvente, principalmente devido a mobilização a partir da fração fina

**Palavras-chave:** Regoufe; Rejeitados mineiros; Fonte de contaminação; Arsénio

**Agradecimentos:** este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) I.P./MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC) - UIDB/50019/2020, (<https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>), UIDP/50019/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/50019/2020>) e LA/P/0068/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0068/2020>)

## Impacte de um incêndio rural na Serra da Estrela: erosão do solo e transporte para linhas de água

Gonçalo Mendes<sup>1</sup>, Vitor Martins<sup>2</sup>, Jorge Espinha Marques<sup>2</sup>, Joana Ribeiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra, Portugal

<sup>2</sup> Instituto de Ciências da Terra, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal

<sup>3</sup> Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra & Instituto Dom Luiz, Portugal

### Resumo

Os países do Sul da Europa, especialmente na zona do Mediterrâneo, enfrentam, frequentemente, incêndios rurais devido ao clima, caracterizado por verões quentes e secos. No entanto, a sua extensão e severidade, e os consequentes impactes ambientais, também estão ligados à gestão das zonas rurais, das florestas e das medidas de prevenção e de mitigação que são implementadas. Os impactes causados pela ocorrência de incêndios rurais, incluem, entre outros, a alteração das propriedades dos solos e das águas de áreas afetadas. A queima de biomassa facilita a erosão do solo, principalmente devido à escorrência superficial, a qual promove o transporte para as linhas de água das partículas minerais e orgânicas mais finas dos solos, bem como resíduos da combustão. Este trabalho tem como objetivo caracterizar sedimentos recolhidos em linhas de água com escoamento intermitente existentes nas áreas afetadas pelo incêndio rural de agosto de 2022, que atingiu a Serra da Estrela. As amostras de sedimentos foram colhidas 9 meses depois do incêndio, após a época húmida. Foram ainda recolhidas amostras de solo nas áreas envolventes às linhas de água. A caracterização destas amostras permitiu comparar as partículas e resíduos da combustão existentes nos solos com as das linhas de água, identificando-se os materiais que são mais rapidamente mobilizados. Foram também recolhidas amostras de solo em áreas não afetadas pelo incêndio. As áreas amostradas compreendem substrato rochoso granítico e substrato rochoso xistento, o que confere aos solos características diferentes. Nas amostras de sedimentos de linhas de água e de solo determinou-se a composição química elementar através de fluorescência de raios-X portátil, e fez-se observação microscópica para a identificação dos constituintes inorgânicos e orgânicos, incluindo as partículas resultantes da combustão da biomassa. Relativamente à composição química elementar, os resultados evidenciam diferenças entre os solos das áreas com substrato granítico e xistento. De entre estas diferenças, destacam-se as concentrações mais elevadas de K, Rb, U e Th, nos solos graníticos, e de Fe, Mg, Mn, Cu e Ni, nos solos xistentos. Não se observam diferenças assinaláveis quando se comparam solos de áreas não queimadas e de áreas queimadas. Os sedimentos recolhidos em linhas de água apresentam uma assinatura geoquímica similar à dos solos. A análise petrográfica revela maior abundância de resíduos da combustão da biomassa nos sedimentos de linhas de água, evidenciando a mobilização de resíduos da combustão que tipicamente cobrem a camada mais superficial do solo após os incêndios rurais. Esta mobilização é principalmente devida a escorrência superficial após os incêndios.

**Palavras-chave:** Solo; Sedimentos; Composição química; Petrografia; Resíduos da combustão

**Agradecimentos:** este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) I.P./MCTES através de fundos nacionais (PIDDAC) - UIDB/50019/2020, (<https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>), UIDP/50019/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/50019/2020>) e LA/P/0068/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0068/2020>)

## Passivo ambiental da mineração no Vale do Ribeira (Brasil): uma análise da contaminação

Jacqueline Zanin Lima<sup>1,2</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>2</sup>, Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – EESC/USP, Brasil

<sup>2</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal

### Resumo

O Vale do Ribeira (Brasil) é caracterizado pelas mineralizações polimetálicas contendo Pb, Zn, Ag e Cu, hospedadas em rochas carbonáticas (calcita e dolomita). Essa região foi palco de intensa mineração, com extração de Pb, a partir da fundição de galena, com minas ativas de 1920 a 1995. Consequentemente, milhões de toneladas de resíduos foram gerados e, por não terem sido descartados adequadamente, extensas áreas, incluindo solo e o Rio Ribeira de Iguape, foram contaminadas. Neste estudo, amostras de escória e solo misturado com escória foram avaliados. Os resultados de concentração pseudo-total, obtidos por ataque ácido (água régia invertida, 1/3 ácido clorídrico/ácido nítrico), revelaram elevadas concentrações de contaminantes. Na escória destacaram-se os valores de As (1413,41 mg/kg), Cd (33,60 mg/kg), Cu (1685,15 mg/kg), Pb (13762,77 mg/kg) e Zn (124218,23 mg/kg). No solo contendo escória, estes mesmos contaminantes estiveram presentes, porém em menores concentrações: As (146,90 mg/kg), Cd (7,09 mg/kg), Cu (164,72 mg/kg), Pb (2965,76 mg/kg) e Zn (6478,55 mg/kg). Ensaio de lixiviação e solubilização realizados com escória confirmaram sua classificação como resíduo sólido Classe I (Perigoso), apresentando potenciais riscos para saúde humana e meio ambiente. As concentrações lixiviáveis para As, Cd, Cu, Pb e Zn, seguindo a metodologia TCLP, foram: 2,31; 0,14; 17,32; 150,03 e 126,32 mg/kg, respectivamente. Para a lixiviação SPLP, as concentrações foram: 2,42; 1,67; 4,97; 372,50 e 1656,36 mg/kg, respectivamente. Já as concentrações solubilizadas (EN 12457-2) foram: 1,15; 0,05; 6,38; 59,77 e 41,51 mg/kg, respectivamente. Testes de germinação foram conduzidos com milho (*Zea mays*), arroz (*Oryza sativa*), tomate (*Solanum lycopersicum*) e alface (*Lactuca sativa*). O milho e o arroz mostraram-se as espécies mais resilientes, com germinação > 80%. Os comprimentos médios aéreo e da raiz do milho foram de 3,5 e 2,3 cm, respectivamente, em escória, e 4,7 e 2,0 cm, em solo contaminado. Para o arroz, não foram observadas diferenças significativas em função do substrato de crescimento, com comprimentos médios de 3,0 cm para a parte aérea e 1,3 cm para a raiz. No caso do tomate, os comprimentos médios aéreo e da raiz foram de 2,6 e 1,7 cm, em escória (germinação de 64%), e 3,1 e 2,0 cm, em solo contaminado (germinação de 76%). Já a alface demonstrou ser a cultura mais sensível aos contaminantes inorgânicos, com germinação média de apenas 11%, em escória, e 2%, em solo contaminado. Esses resultados confirmaram os impactos negativos advindos da mineração no Vale do Ribeira, evidenciando altas concentrações de contaminantes que implicam na necessidade de estratégias de remediação para lidar com esse passivo ambiental. Essas medidas são essenciais para promoção da sustentabilidade ambiental e social na região estudada e em áreas com desafios similares em todo o mundo.

**Palavras-chave:** Escória; Fitotoxicidade; Lixiviação; Remediação; Solubilização

## **Avaliação do grau de degradação da Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro, Brasil) através de técnicas geoquímicas e organopetrográficas**

Luiz Guilherme Santos<sup>1</sup>, João Graciano Mendonça Filho<sup>1</sup>, Paula Gonçalves<sup>1</sup>, Ana Cristina Macêdo<sup>1</sup>, Maria Virginia Martins<sup>2</sup>, Fabricio Damasceno<sup>2</sup>, Noelia Franco<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ, Brasil

### **Resumo**

A Baía de Sepetiba localiza-se no Estado do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil, possuindo uma extensão em torno de 450 km<sup>2</sup>. Está situada na porção oeste do graben da Guanabara, sendo limitada ao sul pela Restinga da Marambaia e ao norte pela Serra do Mar. A zona oeste da Baía possui uma conexão com o oceano Atlântico, o que lhe confere um caráter semirrestrito com um regime intenso de correntes marítimas. Além disso, ela possui importância por ser uma região rica em biodiversidade e com grande potencial turístico, com centenas de ilhas e praias ao longo da costa. Contudo, as atividades antrópicas vêm agravando as condições ambientais, sendo os complexos industriais e as comunidades sem tratamento de esgoto alguns dos responsáveis pelo impacto negativo na região. Cabe destacar que a Baía de Sepetiba é uma rota logística de transporte e armazenamento de minério bem como de escoamento da produção de óleo e gás da Bacia de Campos, uma das maiores bacias produtoras de petróleo no Brasil. O objetivo principal deste estudo é a determinação do nível atual de degradação ambiental na Baía de Sepetiba, por meio da caracterização da matéria orgânica particulada e da matéria orgânica extraível. Para a caracterização geoquímica e organopetrográficas foram utilizadas 33 amostras coletadas na porção mais interna da Baía. A metodologia adotada neste estudo engloba uma variedade de técnicas analíticas, incluindo microscopia sob luz branca transmitida e ultravioleta/azul incidente (fluorescência), determinação do conteúdo de carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). As análises revelaram valores de COT entre 0,1% a 2,51%, evidenciando diferentes pontos de acumulação de matéria orgânica influenciados pela desembocadura de rios e padrões de correntes que concentraram ou diluíram a MO. Os resultados do pico S1 da pirólise (0,39-1,22 mgHC/gSedimento) expõem uma maior presença de hidrocarbonetos livres no sedimento na região mais rasa da Baía, próxima aos complexos industriais e às comunidades sem tratamento de esgoto. A caracterização da matéria orgânica particulada mostra o predomínio do grupo Amorfo, característico de áreas com baixa disponibilidade de oxigênio. A formação da matéria orgânica amorfa sugere estar associada às condições de poluição do sistema, devido ao aumento de condições anóxicas que contribuem para a transformação da MO por bactérias. Por outro lado, a presença de compostos orgânicos de configuração geológica, identificados nos biomarcadores terpanos e esteranos, demonstram características de contaminação por fontes antrópicas originadas de derivados do petróleo.

**Palavras-chave:** Ambiente estuarino; Geoquímica orgânica; Hidrocarbonetos do petróleo; Biomarcadores; Contaminação antrópica



## Remediação de areia oleosa usando agente de limpeza verde e responsivo à salinidade

Adriana Vieira dos Santos<sup>1,2,3</sup>, Virgínia Cruz Fernandes<sup>4</sup>, Sónia Adriana Ribeiro da Cunha Figueiredo<sup>4</sup>, Ana Clara Fortio Mourato Teixeira Grosso<sup>4</sup>, Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos<sup>4</sup>, George Simonelli<sup>1</sup>, Luiz Carlos Lobato dos Santos<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Pesquisa em Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Brasil

<sup>3</sup> Grupo de Pesquisa em Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Programa de Pós-Graduação em Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), Grupo de Estudos e Pesquisas Avançadas em Energia (GEPAE), Brasil

<sup>4</sup> REQUIMTE/LAQV, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Portugal

### Resumo

Acidentes com derramamento de petróleo têm sido relatados globalmente, causando danos à biota marinha e representando uma significativa fonte de poluição. Os processos de remediação convencionais possuem limitações. Métodos físicos, químicos e de biodegradação são muito utilizados para limpeza de sedimentos. As tecnologias de remediação citadas possuem limitações, seja em relação ao custo, tempo de degradação e/ou eficiência. A limpeza de sedimentos oleados em ambientes costeiros é um desafio complexo, exigindo tecnologias mais eficientes e ecologicamente corretas. As microemulsões (ME) formuladas com surfactantes aniônicos são empregadas no tratamento de sedimentos contaminados devido às suas características únicas de possuir uma tensão interfacial ultrabaixa, o que permite a separação eficiente de substâncias imiscíveis, e forte capacidade de solubilização de compostos orgânicos, além de demonstrarem maior estabilidade em relação às flutuações de temperatura. Neste estudo, propõe-se a remediação de areia oleosa usando um fluido de lavagem responsivo à salinidade composto por um surfactante aniônico biodegradável que foi sintetizado a partir de óleo vegetal de coco. A sua solubilidade em soluções salinas de NaCl (1%, 2% e 3,5% m/v) foi avaliada em condições ambientais para verificar a responsividade à salinidade. Foram realizados testes preliminares com ciclos de estresse térmico (-9 a 40°C) e centrifugação (10.000 RPM, 5 min) com a ME. A eficiência de remediação de areia impregnada e a tensão interfacial entre a ME e o petróleo (API 32,7°) foram avaliadas respetivamente usando um espectrofotómetro UV/vis e um tensiómetro (gota séssil). A ME formada por óleo de pinho (fase oleosa), água ultrapura (fase aquosa), óleo saponificado de coco (surfactante) e álcool isopropílico (co-surfactante) manteve-se monofásica mesmo transcorrido o período de 60 dias da data de preparo, no entanto, foram observados mudança de cor e aumento de turbidez para as ME que foram armazenadas sem proteção da luz. O surfactante apresentou alta solubilidade em soluções salinas de até 2% de NaCl, demonstrando tolerância aos ambientes salinos. Em concentração 3,5% de NaCl, verificou-se a precipitação do surfactante. A eficiência de remediação com a ME foi de 82,01%, significativamente superior aos 28,38% obtidos com o surfactante puro com concentração superior à concentração micelar crítica. A tensão interfacial entre agente de limpeza e o contaminante foi baixa ( $1,09 \pm 0,08$  mN/m), comparativamente às tensões entre solução de surfactante puro 800 ppm ( $10 \pm 1$  mN/m) e água salina 3,5% ( $10,2 \pm 0,4$  mN/m), permitindo a remoção eficiente do petróleo da areia. Após o processo de lavagem da areia contaminada, a separação eficiente do agente de limpeza do petróleo é fundamental para evitar a poluição secundária, o que pode ser feito a partir de furos de extração. No presente estudo, observou-se que o aumento da salinidade do efluente favoreceu a coalescência das gotículas de óleo, facilitando sua separação da fase aquosa. A composição do agente de limpeza, à base de fase oleosa e surfactante aniônico derivados de óleos vegetais, pode minimizar o impacto ambiental durante a remediação. Este estudo apresenta uma alternativa inovadora e ambientalmente amigável para a remediação de sedimentos oleosos em ambientes costeiros.

**Palavras-chave:** Derramamento de petróleo; Areia contaminada; Microemulsão; Surfactante aniônico biodegradável; Ambiente costeiro



# Impacte de um incêndio rural sobre a composição química da água superficial e subterrânea – Serra da Estrela (Centro de Portugal)

Vitor Martins<sup>1</sup>, Jorge Espinha Marques<sup>1</sup>, Catarina Mansilha<sup>2,3</sup>, Joana Ribeiro<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, Departamento de Saúde Ambiental, Rua Alexandre Herculano, 321, 4000-055, Portugal

<sup>3</sup> LAQV/REQUIMTE, Universidade do Porto, Praça do Coronel Pacheco, 15, 4050-083 453 Porto, Portugal

<sup>4</sup> Universidade de Coimbra, Instituto Dom Luiz, Departamento de Ciências da Terra, Rua Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal

## Resumo

As áreas montanhosas são globalmente consideradas importantes reservatórios naturais de água, já que desempenham um papel crucial no fornecimento de água para uso agrícola, industrial e doméstico.

A combustão de biomassa em resultado de incêndios rurais, de origem natural ou antropogénica, está identificada como sendo uma fonte significativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) para o ambiente, os quais uma vez introduzidos nos sistemas hidrológicos, contribuem para a deterioração da qualidade da água.

Na região da Serra da Estrela, localizada no Centro de Portugal, e integrada no setor ocidental da Cordilheira Central Ibérica, ocorreu um incêndio rural em agosto de 2022, o qual afetou uma área de cerca de 27000 ha. Este evento teve lugar durante um prolongado período de seca, o qual foi interrompido dois meses depois com ocorrência de chuvas intensas.

O objetivo deste estudo é avaliar, no setor de Manteigas, o impacto deste incêndio rural sobre a composição química da água superficial e subterrânea. Com os resultados analíticos obtidos, espera-se compreender a dinâmica local dos processos associados à contaminação das águas em resultado do incêndio. Foram selecionados oito pontos de amostragem, que incluem quatro nascentes (em áreas não ardidas (1), ardidas (1) e eventualmente afetadas pelo incêndio (2)), e quatro linhas de água (que circulam em áreas não afetadas (1) e afetadas pelo incêndio (3)). Realizaram-se sete campanhas de amostragem entre outubro de 2022 e outubro de 2023. No laboratório, determinaram-se diversos parâmetros como o pH, a condutividade elétrica, as concentrações de iões maiores e elementos potencialmente tóxicos (EPT). Foram também determinadas as concentrações dos dezasseis hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) considerados prioritários pela Environmental Protection Agency (EUA).

Com base nos resultados obtidos, não são perceptíveis variações significativas no pH e CE ao longo do tempo, embora se registre que a água subterrânea apresenta valores médios de pH e CE superiores aos da água superficial. Os iões maiores na água superficial têm variações médias ao longo do tempo que parecem estar associadas à precipitação, com concentrações mais elevadas nos períodos secos. Na água subterrânea, as variações ao longo do tempo são mais perceptíveis nos EPT do que nos iões maiores, podendo os valores extremos estar associados à precipitação, bem como aos diferentes percursos de recarga. A água subterrânea apresenta valores médios totais nos iões maiores e EPT, superiores aos da água superficial. No que respeita aos HAP, a água subterrânea apresenta valores totais de HAP superiores aos da água superficial. Os valores totais mais elevados de HAP observaram-se em julho de 2023, após um período de cerca de seis meses em que a precipitação foi muito menor do que o normal.

**Palavras-chave:** Incêndio rural; Água; Composição química; HAP; Serra da Estrela

**Agradecimentos:** Este trabalho enquadra-se nas atividades do Instituto de Ciências da Terra, sendo financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito dos projetos UIDB/04683/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/04683/2020>) e UIDP/04683/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/04683/2020>)

## **Novos dados para a caracterização geoquímica e petrográfica de biochar obtidos através de biomassa de diferentes origens: um contributo para a avaliação da estabilidade do carbono em contexto geológico**

Cândida Neto<sup>1</sup>, André Moreira<sup>1</sup>, Sarah Tavares<sup>1</sup>, João Filho<sup>2</sup>, Joana Araújo<sup>3</sup>, Sergio Alegre<sup>4</sup>, Deolinda Flores<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal

<sup>2</sup> Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Ciências da Terra, Laboratório AmbiTerra, Universidade de Évora, Largo dos Colegiais 2, Portugal

<sup>4</sup> MED – Instituto Mediterrâneo para a Agricultura, Ambiente e Desenvolvimento & CHANGE – Global Change and Sustainability Institute, Universidade de Évora, Núcleo da Mitra, Portugal

<sup>5</sup> Instituto de Ciências da Terra, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal

### **Resumo**

A produção de biochar resultante da pirólise de resíduos de biomassa e outros resíduos orgânicos é uma tecnologia promissora para reduzir as emissões de gases com efeito de estufa, convertendo o carbono do reservatório dinâmico da biosfera num reservatório de carbono estável com potencial de armazenamento a longo prazo no solo (captura biológica de carbono). A Petrologia e Geoquímica Orgânicas permitem avaliar a estabilidade do carbono no biochar por comparação com a estabilidade do carbono orgânico geológico (inertinite). Deste modo, apresentam-se novos dados geoquímicos e petrográficos de 7 amostras de biochar resultante da pirólise de acácia e restos de poda de vinha para comparar com a reflectância da inertinite como referência para a permanência geológica do carbono. As condições de pirólise são idênticas em 6 das amostras (temperatura 490-580°C e tempo de residência 11-12,5h) e numa delas a temperatura superior (750-850°C) e tempo de residência de 8h. Três amostras são de acácia incluindo a que foi pirolisada a temperatura superior. As restantes quatro amostras são de poda de vinha e engajo de uvas, sendo uma delas de 100% de poda de vinha outra de 100% de engajo de uva e duas misturas destes dois componentes na proporção de 25% engajo e 75% poda, e finalmente 50% poda e 50% engajo. A caracterização geoquímica foi realizada através do teor em carbono orgânico total (COT), enxofre total (St), resíduo insolúvel (RI) e rendimento em cinzas na base seco (Cz[s]), tendo sido determinada a reflectância da inertinite como parâmetro petrográfico para estabelecer a reatividade do carbono. As proporções de inertinite “reativa”, “de transição” e “não reativa”, baseada na reflectância, tem como valores de referência na literatura: <1,5% reactiva 1,5–2,0% de transição e >2,0% não reactiva. Os resultados obtidos indicam que o Cz[s] varia entre 17,99% e 3,18%, o COT entre 84,52% e 71,15%, o RI entre 94% e 82% e o St entre 0,040% e 0,025%. A reflectância média da inertinite varia entre 4,07% e 1,15%, sendo que no biochar de acácia os valores deste parâmetro são mais elevados (entre 4,07% e 3,16%). Para os biochar de poda e engajo de vinha a reflectância média da inertinite está entre 1,71% e 1,15%. Os biochar de acácia apresentam percentagens de inertinite não reactiva superiores a 80%, sendo o biochar que foi pirolisado a temperatura mais elevada o que mostra valor superior (98%). Por sua vez, o biochar de poda com mistura de engajo de uva é o que apresenta valores mais baixos de inertinite não reactiva (inferior a 2,5%), ocorrendo essencialmente na forma reactiva (entre 91% e 97%). No biochar resultante da pirólise de engajo de uva (100%) verificou-se as seguintes proporções: 33,5% de inertinite reactiva, 49,0% de transição e 17,5% não reactiva. Assim, o biochar de acácia é aquele que evidencia a maior estabilidade do carbono e por isso mais estável e com potencial de armazenamento a longo prazo no solo.

**Palavras-chave:** Biochar; Reatividade carbono; Reflectância inertinite; Acácia; Poda vinha

**Agradecimentos:** Uma amostra cedida pela Ibero Massa Florestal e as restantes pelo projeto SOLVO (<https://doi.org/10.54499/2022.06004.PTDC>). Trabalho financiado pela FCT-projetos UIDB/04683/2020 ([doi.org/10.54499/UIDB/04683/2020](https://doi.org/10.54499/UIDB/04683/2020)) e UIDP/04683/2020 ([doi.org/10.54499/UIDP/04683/2020](https://doi.org/10.54499/UIDP/04683/2020))

## Using elemental concentrations and dust loadings as metrics of human exposure to potentially toxic elements in kindergarten indoor dust

Paula Marinho-Reis<sup>1,2</sup>, Inês Afonso<sup>1</sup>, Vojtěch Ettler<sup>3</sup>, Siobhan Cox<sup>4</sup>, Martin Mihaljevič<sup>3</sup>, Manus Carey<sup>5</sup>, Yves Noack<sup>6</sup>, Isabel Margarida Antunes<sup>1</sup>, Marina Cabral-Pinto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo Minho, Universidade do Minho, Campus de Gualtar 4710-057 Braga, Portugal

<sup>2</sup> Geobiotec, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic

<sup>4</sup> School of the Natural and Built Environment, Queen's University Belfast, Belfast, UK

<sup>5</sup> Institute for Global Food Security, Queen's University Belfast, Belfast, UK

<sup>6</sup> Aix Marseille Université<sup>\*</sup>, CNRS, CEREGE UM34, 13545 Aix-en-Provence, France

### Abstract

Due to the hand-to-mouth activities frequently observed among the youngest children, they are likely to ingest higher amounts of indoor dust than adults. Since pre-schoolers are prone to exposure to potentially toxic elements (PTEs) through the ingestion route, characterizing human exposure within kindergarten microenvironments is paramount for children who spend considerable time in school. Ergo, a study encompassing five kindergartens in the industrial city of Estarreja was performed. Indoor dust samples were collected from the kindergartens. The present study reports dust metal(loid) concentrations and metal(loid) loadings to estimate indoor exposure to PTEs. Dust metal(loid) loadings are expressed in units of  $\mu\text{g m}^{-2}$ . Total concentrations of chromium (Cr), cobalt (Co), nickel (Ni), cadmium (Cd), arsenic (As), and lead (Pb) were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) in the  $<63 \mu\text{m}$  and  $<250 \mu\text{m}$  particle size fractions of the indoor dust. The results show that the elemental loadings vary widely among the different kindergartens but are consistently higher in the finer dust size fraction. Non-parametric analysis (Spearman's rank-order correlation) shows strong and significant ( $p < 0.001$ ) positive correlations between dust loading - dust elemental loading. Relatively strong correlations were also obtained between elemental loadings and elemental concentrations, but the relationship is only significant for Ni and Pb. The strong correlation ( $r_s = 0.73$ ) between Pb concentration and dust Pb loading suggests that dust loading, ranging from 54.6 to 978.7  $\text{mg m}^{-2}$  in the coarse fraction and 5.0 to 161.2  $\text{mg m}^{-2}$  in the finer particle size fraction, has a greater influence on dust Pb loading. The results suggest a negligible influence of dust mass over the dust elemental loading for elements such as Cd, Co, Cr and As.

**Keywords:** Elemental dust loading; Particle size; Lead, data analysis; Portugal

**Acknowledgment:** The work here described was funded by the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT) projects UIDB/04683/2020 - ICT (Institute of Earth Sciences) and UIDP/04683/2020 and co-funded by Labex DRIIHM, French programme "Investissements d'Avenir" (ANR-11-LABX-0010) which is managed by the ANR

## Predição de drenagem ácida de rochas (DAR): comparação entre os métodos cinéticos P387A (AMIRA, 2002) e D5744 (ASTM, 2018)

Luciano Santos<sup>1</sup>, Viviane Vieira<sup>1</sup>, Adilson Leite<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Brasil

### Resumo

O presente estudo teve como objetivo comparar métodos laboratoriais cinéticos preditivos de Drenagem Ácida de Rochas (DAR): Free Leach (AMIRA P387A, 2002) e Células de Umidade (ASTM-D5744, 2018).

Quatro amostras foram preparadas e submetidas a ensaios estáticos (ABA, MABA, NAG), caracterizações mineralógicas por Difração de Raios X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), além de ensaios cinéticos utilizando os métodos Free Leach e Células de Umidade.

Os ensaios estáticos e cinéticos foram realizados no laboratório SGS - Geosol, enquanto a caracterização mineralógica foi realizada no laboratório NANOLAB, pertencente ao Departamento de Metalurgia da UFOP. As análises dos ensaios cinéticos foram realizadas seguindo os períodos definidos pelas normas AMIRA P387A (2002) e ASTM-D5744 (2018).

Os resultados dos ensaios estáticos indicaram que as amostras 01 e 03 não apresentaram potencial de DAR, enquanto as Amostras 02 e 04 demonstraram potencial de DAR.

Na caracterização mineralógica, as amostras 01, 02 e 03 revelaram a presença de minerais das classes dos silicatos e sulfetos por DRX, e apenas minerais da classe dos silicatos por MEV/EDS. A Amostra 04 apresentou minerais das classes dos silicatos e sulfetos em ambas as análises.

Os resultados cinéticos mostraram que as amostras 01 e 03, identificadas como não apresentando potencial de DAR nos ensaios estáticos, mantiveram esse comportamento nos ensaios cinéticos de Free Leach e Células de Umidade ao longo de 24 semanas. A amostra 02, identificada com potencial de DAR nos ensaios estáticos, apresentou comportamento semelhante no ensaio cinético de Free Leach, com valores de pH final de 4.10 na 24<sup>a</sup> semana, mas não demonstrou potencial de DAR nos ensaios de Célula de Umidade, para o diâmetro da coluna de 10,2 cm, o pH final foi de 7.43, e para o diâmetro de 20,3 cm, o pH final foi de 7.69. A amostra 04 foi caracterizada pela mineralogia, através de DRX e MEV/EDS, com a presença de minerais de sulfetos, como a pirita, e nos testes estáticos demonstrou potencial de geração de drenagem ácida, com valores de pH NAG de 2.8, porcentagem de Sulfetos de 0.95 e PA de 29.59. No entanto, na 24<sup>a</sup> semana dos ensaios cinéticos, tanto nas Células de Umidade quanto nos Free Leach, todos os valores de pH obtidos foram maiores que 6

Conclui-se que um ponto importante é sobre a duração do teste cinético, que é um fator crucial a ser considerado. Os testes devem ser realizados até que os resultados sejam consistentes e definitivos, o que não ocorreu para as amostras 02 e 04. Dados os resultados obtidos neste estudo, os períodos de tempo definidos pelas normas AMIRA P387A (6 meses) e ASTM-D5744 (20 semanas) podem ser considerados curtos, visto que as Amostras 02 e 04 não apresentaram potencial de geração de DAR dentro desses prazos.

**Palavras-chave:** Drenagem Ácida de Rocha (DAR); Ensaios Cinéticos; Células de Umidade (ASTM-D5744); Free Leach (AMIRA P387A)

## Dispersão do chumbo proveniente da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, Boquira, Bahia (Brasil)

José Ângelo dos Anjos<sup>1</sup>, Aciel Ashantis<sup>1</sup>, Carla Candeias<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Brasil

<sup>2</sup> Centro de Investigação em Geobiociências, Geoengenharia e Geotecnologias (GeoBioTec) da Universidade de Aveiro, Portugal

### Resumo

O minério de chumbo lavrado das minas dos morros do Pelado, Sobrado, Cruzeiro e Maniçoba, localizados na cidade de Boquira, semiárido Baiano, eram compostos predominantemente por galena e esfarelita. Assim, durante séculos predominou a dispersão natural, oriunda do intemperismo químico do minério, e carreamento superficial para seu entorno. Com o advento das lavras a céu aberto e subterrânea no final da década de 50 do século passado, ocorre a dispersão antrópica, proveniente da disposição dos primeiros resíduos produzidos pela mineração, os estéreis, dispostos de forma inadequada, e promovendo o enriquecimento do chumbo (Pb), nos solos em seu entorno, e drenagens da bacia Hidrográfica do Rio Paramirim. Posteriormente, inicia-se a produção do concentrado e rejeito de chumbo, concebidos no beneficiamento, tendo a flotação como processo de concentração, até o abandono do empreendimento (1960-1992). Este estudo tem como objetivo avaliar a dispersão do chumbo proveniente da principal fonte de contaminação, a bacia de rejeito. A bacia de rejeito é composta por 5.7 toneladas de resíduos sólidos, disposta sem impermeabilização e controle das águas superficiais, além de construída imediatamente ao lado da Vila Operária e 100 (cem) metros da cidade de Boquira. Durante este período ocorreu grande dispersão atmosférica de particulados enriquecidos com metais tóxicos, especialmente, chumbo, oriundo do processo de flotação, predominantemente no período seco (março a novembro). Porém, a partir de 1992, o empreendimento foi abandonado, e durante este período ocorreram: a disposição dos resíduos sólidos domésticos e hospitalares da cidade de Boquira sobre a bacia de rejeito; a continuidade da dispersão atmosférica; além da expansão urbana da cidade em direção a bacia de rejeito. A bacia de rejeito apresenta concentrações de chumbo variando de 5.054 a 20.849 mg/kg de Pb. A partir desta fonte de contaminação foram avaliados: (a) os solos do entorno da bacia de rejeito, que apresentam valores de 300 a 1.000 mg/kg de Pb; (b) as águas subterrâneas próximo a bacia de rejeito coletadas em poços tubulares e cacimbas apresentam valores abaixo do estabelecido para consumo humano, 0,01 mg/L; (c) os sedimentos de rua da cidade de Boquira, que apresenta valores de chumbo variando de 0,3 a 1,2 mg/kg de Pb, especialmente na Vila Operária; (d) a poeira coletada nas casas apresentam valores variando de 0,2 até 9.020 mg/kg de Pb, especialmente na Vila Operária. Conclui-se que a dispersão proveniente da bacia de rejeito impacta significativamente as residências da cidade de Boquira, em especial a vila Operária, o que deve colocar em risco a saúde da população, além do solo do entorno encontra-se contaminado, enquanto as águas subterrâneas não apresentam valores acima do estabelecido para consumo humano.

**Palavras-chave:** Bacia de Rejeito; Boquira; Poeira de Casas; Chumbo; Solo

## **Disponibilidade do chumbo em sedimentos: da metalurgia de chumbo COBRAC/PLUMBUM, localizada em Santo Amaro, até à Baía de Todos os Santos, Bahia (Brasil)**

José Ângelo dos Anjos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Brasil

### **Resumo**

O processo metalúrgico para produção de ligas de chumbo da Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), posteriormente Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, localizada no município de Santo Amaro, Recôncavo Baiano, dispersou metais tóxicos, em especial chumbo (Pb), comprovadamente até a Baía de Todos os Santos (BTS). Este estudo tem como objetivo avaliar a migração do chumbo, a partir de diferentes sedimentos: sedimentos hidromórficos dentro da metalurgia; sedimentos de corrente do rio Subaé; sedimentos de mangue do estuário do rio Subaé; e sedimentos marinhos da BTS. Entretanto, torna-se necessário evidenciar que o fluxo de metais proveniente da metalurgia de chumbo teve dois períodos distintos: o primeiro, corresponde a trinta e dois anos da operação do empreendimento, 1960 a 1992; e posteriormente a fase de abandono, a partir de 1992. Durante a fase de operação do empreendimento, quando, possivelmente, a maior parte dos metais foram dispersos pelas fontes de poluição atuantes neste período: a chaminé; a bacia de rejeitos; e as escórias produzidas na metalurgia. Observou-se que as concentrações de metais no solo próximo a metalurgia, apresentaram valores para chumbo (Pb) extremamente alto, 107.268 mg/kg de Pb, colocando Santo Amaro como referência em contaminação de chumbo no mundo. Nesta pesquisa constata-se que as concentrações dos metais tóxicos eram elevadas nas proximidades da metalurgia e diminuía com o aumento da distância. O segundo estudo foi desenvolvido nos sedimentos da BTS, e apresentou valores até 301 mg/kg de Pb. Posteriormente ao abandono da metalurgia em 1992, predominou como única fonte de poluição as escórias, dispostas de forma inadequada, como sub base da pavimentação das ruas da cidade de Santo Amaro, e constituindo-se como uma fonte dispersa de poluição. A partir deste período estudos foram desenvolvidos avaliando os diferentes tipos de sedimentos encontrados dentro da metalurgia até a BTS, tais como: i) avaliação do potencial de disponibilidade do chumbo nos sedimentos hidromórficos dentro da metalurgia, com valor de chumbo variando até 12.363 mg/kg de Pb; ii) avaliação da concentração de Pb, em sedimentos de corrente da bacia do rio Subaé apresentando valor máximo de 4.148,2 mg/kg de Pb; iii) Avaliação do potencial de disponibilidade de metais tóxicos nas camadas superficiais dos sedimentos de manguezais do estuário do rio Subaé, apresentaram valor máximo de 86,39 mg/kg de Pb; e vi) a avaliação da concentração de metais tóxicos nos sedimentos superficiais marinhos da Baía de Todos os Santos, apresentando valor de 27,77  $\mu\text{g}^{-1}$  de Pb. Conclui-se que os metais tóxicos proveniente do processo metalúrgico, produziu resíduos que enriqueceram, inicialmente, os sedimentos hidromórficos localizados dentro da metalurgia, daí migrando via águas superficiais para os sedimentos de corrente do rio Subaé; em seguida para os sedimentos de mangue do estuário do rio Subaé, e posteriormente acumulando nos sedimentos da BTS.

**Palavras-chave:** Chumbo; Santo Amaro; Dispersão; Sedimentos



## Origens, distribuição espacial e potencial de contaminação por arsênio no Quadrilátero Ferrífero, Brasil: índices de qualidade aplicados à Bacia do Rio das Velhas

Raphael Vicq Ferreira da Costa<sup>1</sup>, Teresa Valente<sup>1</sup>, Lucas Leão<sup>2</sup>, Mariangela G. P. Leite<sup>2</sup>, Hermínio A. Nallini Júnior<sup>2</sup>, Rita Fonseca<sup>3</sup>, Isabel Margarida H. R. Antunes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Universidade do Minho, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade de Évora, Universidade de Évora, Portugal

### Resumo

O arsênio (As) é um elemento traço que apresenta teores médios na crosta terrestre oscilando entre 1 e 4,8 mg.kg<sup>-1</sup>. Sua ocorrência está associada a vários minerais, dentre os quais destacam-se a arsenopirita (FeAsS), loellingita (FeAs<sub>2</sub>), realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) e pirita arseniana (FeS<sub>2</sub>). Este elemento é extremamente tóxico podendo provocar sérios problemas de saúde, incluindo cancro de pele, cancro de pulmão, distúrbios no sistema nervoso, aumento da frequência de abortos espontâneos e outras doenças graves. O As pode ser disponibilizado nas águas, solos e sedimentos por processos de oxidação dos sulfetos e imobilizado por adsorção em óxidos e hidróxidos de ferro, de alumínio e manganês ou em argilominerais. A Bacia do Rio das Velhas, inserida na região do Quadrilátero Ferrífero (QF), no estado de Minas Gerais, é a bacia hidrográfica mais poluída do estado e apresenta uma longa história de mineração. Isto, juntamente com a sua complexidade geológica torna-a alvo de vários estudos geoquímicos. No entanto, estes têm sido dispersos e de baixa densidade, não existindo, até o momento, um estudo de alta densidade de amostragem que contemple toda a área da bacia e que relacione os resultados obtidos com a diversidade de litotipos existentes. Neste contexto, o objetivo deste estudo é determinar as concentrações de As em águas superficiais e sedimentos de corrente da Bacia do Rio das Velhas e aplicar índices geoquímicos de qualidade de sedimentos que permitam estimar os níveis de contaminação por As, bem como a sua distribuição espacial, através de um mapeamento de alta densidade. Para tal, 208 amostras de águas superficiais e sedimentos de corrente em trechos de bacias de 3<sup>a</sup> ordem foram coletadas em toda a área de estudo (3.200 km<sup>2</sup>), proporcionando uma densidade de 1 amostra a cada 15 km<sup>2</sup>. As amostras de água foram filtradas, acidificadas e lidas em ICP-OES, ao passo que as amostras de sedimentos foram previamente digeridas por água régia e em seguida encaminhadas para ICP-OES. A determinação de anomalias baseou-se na metodologia boxplot Upper Inner Fence (UIF). Para a representação dos mapas utilizou-se o software ArcGis, e foram calculados os seguintes índices: Índice de Geoacumulação, Fator de Contaminação, Fator de Enriquecimento e Risco Ecológico. Os resultados indicaram valores entre 1 e 1691 mg.kg<sup>-1</sup> nos sedimentos e de 57,7 a 414 µg.L<sup>-1</sup> nas águas superficiais. Verificou-se ainda que as maiores concentrações ocorreram em bacias que drenavam sobre as rochas xisto-quartzo-carbonatado do Grupo Nova Lima. A maioria da área (78%) apresentou teores até 20,6 mg.kg<sup>-1</sup> para os sedimentos e um segundo grupo que abrange 11% da bacia demonstrou concentrações até 49 mg.kg<sup>-1</sup>. Observaram-se ainda 35 pontos com concentrações de acima dos limites de intervenção estabelecidos pela legislação, na sua maioria localizados em localidades rurais, que geralmente abrigam uma população que não tem acesso a água e saneamento, e que não tem conhecimento do risco a que está sendo exposta. O cálculo dos índices indicou que a porção central da bacia apresenta forte poluição, especialmente nas cidades de Nova Lima e Rio Acima.

**Palavras-chave:** Sedimentos de corrente; Contaminação; Índice de geoacumulação; Boxplot Upper Inner Fence



## **Determinação de valores do background geoquímico em solos do entorno da área afetada pelo rompimento da Barragem de Rejeitos de Córrego do Feijão, Brumadinho, Província Mineira do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais (Brasil)**

Caroline Carvalho<sup>1</sup>, Vitor Pimenta<sup>1</sup>, Raphael Vicq<sup>2</sup>, Nathália Carmona<sup>3</sup>, Teresa Valente<sup>2</sup>, Gabriela Rodrigues<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Vale S.A - Diretoria de Reparação, Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Universidade do Minho, Portugal

<sup>3</sup> Arcadis, São Paulo, Brasil

### **Resumo**

A determinação de valores de baseline em extensas séries de dados geoquímicos tem sido um dos principais desafios da análise geoestatística e uma das questões mais discutidas nos estudos ambientais recentes. Esta definição é de grande importância pois a partir destes valores é possível detectar outliers e observar padrões comportamentais anômalos. O entendimento do valor de baseline assume especial relevância em áreas vizinhas às atividades mineiras, pois grandes depósitos mineiros estão sempre próximos a províncias geoquímicas e por isso é fundamental produzir ferramentas que permitam a separação das contribuições geogênicas daquelas de origem antrópica. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo estabelecer os valores de baseline em solos situados no entorno da área afetada pelo rompimento da barragem de rejeitos de Córrego do Feijão, em Brumadinho, na província Mineira do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil para que seja possível definir ações de recuperação dos solos na área. Em função da presença remanescente de rejeito nas planícies fluviais da sub-bacia, tornou-se necessário compreender o contexto geoquímico do solo local, não afetado por rejeitos, para isso realizou-se a coleta em 38 pontos amostrais de solo, que foram mapeados a partir da combinação de critérios pedológicos, geológicos e de uso e ocupação, dos quais as amostras foram submetidas à caracterização geoquímica pela metodologia EPA 3050B. Para determinar os valores de baseline de 14 elementos (Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Sb, Ti, e Zn) utilizaram-se cinco metodologias amplamente adotadas na literatura geoquímica: Percentil 75, média + 2x desvio padrão, mediana + 2x MAD, Box plot Upper Inner Fence (UIF) e Análise Fractal. Os resultados indicaram que o percentil 75 apresentou para a maioria dos elementos, os valores mais restritivos, subestimando a faixa de referência. A mediana + 2x MAD também demonstrou baixos valores em comparação às outras técnicas, proporcionando um elevado número de pontos anômalos para todos os elementos, entre 18% a 40% do total. A metodologia da Média + 2x desvio padrão, apresentou para grande parte dos elementos, os valores mais altos dentre todas as metodologias aplicadas, o que poderia superestimar o valor de baseline e caso fosse adotada, praticamente não seriam observadas anomalias. Verificou-se que as técnicas do Boxplot UIF e da Análise fractal demonstraram valores semelhantes, sugerindo uma faixa de convergência para a definição do valor de baseline. Contudo, para alguns elementos, a Análise Fractal apresentou valores inferiores, os quais estavam próximos daqueles encontrados pela técnica da Mediana + 2x MAD, e poderiam subestimar os valores de baseline. A adoção de valores obtidos por esta metodologia poderia induzir a interdição ou remediação de áreas sem que aqueles valores sejam realmente anômalos. Em contrapartida, a técnica do Boxplot UIF demonstrou, algumas vezes, valores mais altos em comparação às outras técnicas, os quais foram, semelhantes aos observados pela técnica da média + 2x desvio padrão. Entretanto, os valores de Boxplot UIF foram sempre inferiores aos calculados pela média + 2x DP, e por isso esta metodologia não superestimou os valores de baseline, sendo a mais adequada para a área estudada, pois é a mais condizente com a realidade do contexto geológico local, demonstrando um percentual de anomalias semelhante a outros trabalhos.

**Palavras-chave:** Determinação de Valores de baseline; Geoquímica de Solos; Impacte Mineiro; Quadrilátero Ferrífero; Anomalias Geoquímicas

## **Avaliação da contaminação por cromo na Província Mineira do Quadrilátero Ferrífero (Brasil) - aplicação de índices geoquímicos de qualidade**

Raphael Vicq Ferreira da Costa<sup>1</sup>, Lucas Leão<sup>2</sup>, Mariangela G. P. Leite<sup>2</sup>, Hermínio A. Nallini Júnior<sup>2</sup>, Ana Barroso<sup>1</sup>, Rita Fonseca<sup>3</sup>, Teresa Valente<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Universidade do Minho, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade de Évora, Universidade de Évora, Portugal

### **Resumo**

O cromo (Cr) é um metal de transição de coloração cinza, que apresenta alta resistência ao desgaste e à corrosão, podendo apresentar caráter tóxico e carcinogênico a depender da forma como se encontra nos reservatórios ambientais. Nas últimas décadas o número de casos de contaminação por cromo nas diversas matrizes ambientais tem aumentado, principalmente em regiões que desenvolvem atividades industriais e empregam esse metal em sua produção (indústrias siderúrgica, metalúrgica, mineira e curtumes). Neste sentido, a confecção de mapas geoquímicos e a aplicação de índices de qualidade de sedimentos têm especial relevância, pois permitem conhecer o panorama geoquímico regional, perceber a alocação espacial de áreas com concentrações anômalas, identificando as suas principais fontes. O Quadrilátero Ferrífero (QF) constitui-se em uma das mais importantes províncias mineiras do mundo, situado no estado de Minas Gerais, Sudeste do Brasil, sendo conhecido por sua variedade de tipos litológicos e tradição mineira. Entretanto, apesar desta relevância e da sua complexidade geológica, nenhum estudo tinha sido feito abrangendo todo o QF, contemplando os teores de Cr. Neste contexto, o objetivo deste estudo é determinar as concentrações de Cr em águas superficiais e sedimentos de corrente no QF e aplicar os índices de qualidade de sedimentos para fornecer uma ferramenta de avaliação da contaminação e apresentar também um inédito mapeamento geoquímico deste elemento na região. Para isso, um estudo regional coletou 541 amostras de águas superficiais e sedimentos de corrente em trechos de bacias de 3<sup>a</sup> ordem em todo o QF, promovendo uma densidade amostral de 1 amostra a cada 13 km<sup>2</sup>. As amostras de água foram filtradas, acidificadas e analisadas em ICP-OES. As amostras de sedimentos foram submetidas a digestão por água régia e em seguida encaminhadas para a análise no ICP-OES. A metodologia adotada para distinguir entre concentrações normais e anomalias foi a boxplot Upper Inner Fence (UIF). Para a representação dos mapas utilizou-se o software ArcGis®, e foram calculados os seguintes índices: (a) Índice de Geoacumulação, (b) Fator de Contaminação, e (c) Fator de Enriquecimento e Risco Ecológico (IR). Verificou-se que o Cr ocorre principalmente associado ao Ni, demonstrando valores entre 0,2 e 2580 mg/kg nos sedimentos de corrente e de 5,3 a 385 µg/L nas águas superficiais. Constatou-se ainda que os maiores valores ocorreram em bacias que drenavam sobre as rochas máficas e ultramáficas. A maioria da área (73%) apresentou teores até 128 mg/kg, um segundo grupo que abrange 22% do QF demonstrou concentrações entre 128 e 269 mg/kg; teve-se ainda um reduzido conjunto de pontos com teores entre 269 e 2580 mg/kg. Observaram-se ainda 160 pontos com concentrações acima dos limites de intervenção estabelecidos pela legislação em pontos dispersos por todo o QF, o que é preocupante, pois em muitas comunidades a água é utilizada diretamente há vários anos para consumo humano, o que provoca a exposição de um grande contingente populacional a riscos ambientais importantes. Os resultados dos índices geoquímicos indicaram que a porção central do Quadrilátero Ferrífero apresenta forte poluição, especialmente nas bacias do Rio das Velhas.

**Palavras-chave:** Mapeamento geoquímico; Anomalias; Sedimentos; Mineração; Risco ecológico



## **Avaliação do estado de qualidade ecológica da Baía de Sepetiba (SE Brasil) com base em indicadores geoquímicos e bióticos**

Maria Virgínia Alves Martins<sup>1</sup>, Fabrício Leandro Damasceno<sup>1</sup>, Luiz Guilherme Costa Santos<sup>2</sup>, João Graciano Mendonça Filho<sup>2</sup>, Thais M. Senez-Mello<sup>1</sup>, Wellen Fernanda Louzada Castelo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

### **Resumo**

Nos últimos anos, a região em torno da Baía de Sepetiba (BS; SE Brasil) tornou-se um centro de intensa expansão urbana e exploração económica em resposta ao transporte de minério e atividades industriais e portuárias. Como resultado, foram introduzidos na BS elementos químicos potencialmente tóxicos (PTEs) e poluída com metais e contaminantes levando a uma degradação geral da qualidade ambiental. O presente trabalho aplica, pela primeira vez, uma abordagem baseada na morfologia dos foraminíferos (M) e na sequenciação de metabarcoding baseada no eDNA (G), juntamente com dados texturais, geoquímicos (TOC, S, PTEs), e físico-químicos para avaliar o estado de qualidade ecológica (EcoQS) na BS. A análise de componentes principais mostra que o eDNA e a diversidade de morfoespécies, bem como a maior parte da abundância relativa dos taxa, diminuem em resposta ao gradiente de stress ambiental (ES) relacionado com o aumento de carbono orgânico total (TOC) e de concentrações de PTEs. Com base nos índices ecológicos, Exp(H'bc) (G), Exp(H'bc) (M), índice biótico marinho ATZI dos foraminíferos (Foram-AMBI), índice de stress dos foraminíferos (FSI) e índices geoquímicos (TOC e índice de risco ecológico potencial), os valores mais baixos de EcoQS (ou seja, mau a moderado) foram identificados na parte mais interna da SB. Apesar de pequenas discrepâncias entre os seis índices usados para estimar o EcoQS, foi encontrada uma concordância em 63% das estações. Para melhorar a concordância entre os índices ecológicos, é necessário preencher lacunas de conhecimentos ainda existentes em relação à ecologia das espécies; a informação sobre a ecologia de muitas espécies é ainda desconhecida. Este trabalho reforça a importância da análise molecular e dos métodos morfológicos nos estudos de impacto ambiental.

**Palavras-chave:** Metais; Matéria Orgânica; Poluição; eDNA; Foraminíferos; Índices Bióticos

## Avaliação da qualidade ambiental de sistemas costeiros: um estudo de caso na Baía de Guanabara (SE Brasil)

Maria Virgínia Alves Martins<sup>1</sup>, J. Hohenegger<sup>2</sup>, Thaise M. Senez-Mello<sup>1</sup>, Fabrício Leandro Damasceno<sup>1</sup>, Wellen Fernanda Louzada Castelo<sup>1</sup>, Rubens Figueira<sup>3</sup>, Fernando Rocha<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup> Universität Wien, Institut für Paläontologie, Áustria

<sup>3</sup> Universidade de São Paulo (IOUSP), Brasil

<sup>4</sup> Universidade de Aveiro, Portugal

### Resumo

Este trabalho pretende contribuir para: uma melhor definição dos programas de biomonitoramento de ambientes costeiros; o desenvolvimento do conhecimento sobre a ecologia de espécies costeiras de foraminíferos (meiofauna) e; a identificação dos fatores reguladores da evolução da sua biodiversidade face a mudanças ambientais, inferindo quais são decorrentes de processos naturais e quais foram consequência da ocupação antrópica. Os foraminíferos, considerados essencialmente consumidores primários, representam o primeiro alerta precoce de poluição. A Baía de Guanabara (BG), um dos maiores ecossistemas de transição do Estado do Rio de Janeiro (SE do Brasil), e mais impactado pelas inúmeras atividades antrópicas que têm lugar na região, foi selecionado para este estudo. Para o efeito, foi efetuada amostragem de sedimentos de fundo em 33 locais situados nas margens da BG, em 2018, após um evento de derramamento de óleo da Refinaria de Petróleo Reduc. Foi estudada a resposta dos foraminíferos bentónicos vivos (meiofauna) a gradientes de concentração de elementos químicos potencialmente tóxicos (PTEs) analisadas por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e: extração química sequencial em três fases sedimentares, na água (PTEW), adsorvidos pela matéria orgânica (PTEOM) e pelos hidróxidos de Mn (PTeMn); totais (PTET) e; fases sedimentares resistentes (PTER). Foram ainda estudadas relações dos foraminíferos com dados físico-químicos, texturais, carbono orgânico total (TOC), azoto total (N) e isótopos estáveis na matéria orgânica ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) e parâmetros de pirólise Rock-Eval. Foi encontrado risco ecológico moderado a considerável em 85% dos locais estudados. Os metais com potencial de causar o maior risco ecológico foram CdW, CdOM, PbOM e HgOM. Os resultados do Modelo Bayesiano de Mistura Isotópica Estável (SIMMR) e os parâmetros de pirólise Rock-Eval indicaram a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) num número considerável de locais principalmente na Região de Niterói, Marina de Botafogo, Marina da Glória, Ilhas Fiscal e do Fundão, com fontes difusas de MO, incluindo fitoplâncton marinho e material de origem continental proveniente de rios altamente poluídos e esgotos domésticos. O estado de qualidade ecológica (EcoQS) das águas da BG foram avaliadas também com o índice  $\exp(H'bc)$  e o Foram-AMBI, baseados na diversidade e na sensibilidade das espécies à poluição ambiental, respectivamente. Os resultados estatísticos evidenciaram que a resposta dos foraminíferos ao aumento das concentrações totais de PTEs (analisadas por digestão total do sedimento) e associados às fases mineralógicas resistentes dos sedimentos é insignificante. O  $\exp(H'bc)$  e o Foram-AMBI mostraram que estes organismos declinam significativamente quando aumentam o confinamento do meio, a poluição orgânica, e as concentrações de PTEs (em solução na água, na matéria orgânica e em hidróxidos de Mn). Os resultados sugerem que a análise das concentrações totais de metais (por digestão total dos sedimentos) não é a metodologia mais adequada em estudos ambientais baseados na resposta dos organismos vivos da meiofauna (foraminíferos) ao impacto da poluição. Para este efeito, devem ser analisadas as concentrações de metais em fases mais lábeis dos sedimentos.

**Palavras-chave:** Sedimentos; Foraminíferos; Metais; Poluição Orgânica; Impacto Antrópico

## Caracterização e distribuição de resíduos mineiros na antiga mina de São Domingos

Patrícia Gomes<sup>1</sup>, Mayara Cordeiro<sup>1</sup>, Teresa Maria Valente<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICT – Institute of Earth Sciences, pole of University of Minho, University of Minho, Braga, Portugal

### Resumo

A antiga mina de São Domingos, localizada no setor norte da Faixa Piritosa Ibérica e explorada na época moderna para a produção de pirite, cobre e enxofre (1857 – 1966), gerou consideráveis quantidades de resíduos ao longo de sua exploração, os quais provocam ainda hoje uma deterioração generalizada do ambiente circundante. A riqueza de sulfuretos nas acumulações de resíduos tem sido responsável pela degradação do ecossistema, pois na sequência da sua dissolução oxidativa há a geração e descarga de lixiviados extremamente ácidos com alto teor de sulfato, metais e metaloides, denominado como águas de drenagem ácida (AMD). Atualmente podem observar-se numerosas acumulações de resíduos de diferentes períodos da mineração (desde o período romano até o século XX), dispersos por todo o complexo mineiro. Sendo assim, verificou-se a necessidade de identificar, caracterizar e conhecer o estado e distribuição atuais dos diversos tipos de resíduos gerados durante a extração e tratamento do minério. Para tal procedeu-se à inventariação e caracterização dos diversos resíduos mineiros atendendo a propriedades mineralógicas, físico-químicas tais como composição, litologias e fases principais, granulometria e cor. Procurou-se sobretudo avaliar o grau de reatividade dos materiais através da aplicação de um índice expedito de reatividade e nalguns casos as suas propriedades dominantes. Assim sendo, elaborou-se um mapa de resíduos à escala 1:25.000. A identificação e caracterização dos resíduos em campo foi concomitante à cartografia. A atividade de levantamento em campo foi realizada com recurso a um GPS Garmin GPSMAP 76CSx, tendo como base de suporte topográfico a carta militar, folha 559-Santana de Cambas (1:25 000) e fotografias aéreas da zona de trabalho. Como complemento, utilizou-se o programa QGIS 2.12 para a produção do mapa final. Os locais de colheita de resíduos foram selecionados como forma de auxílio ao processo de cartografia. Os procedimentos laboratoriais englobaram difração de raios-X (DRX) na fração < 2 mm e ICP/MS para a composição química e análise da distribuição granulométrica por crivagem e Sedigraph. Os resultados revelaram que os resíduos estudados apresentam alta variabilidade em granulometria e composição litológica, as quais controlam a sua reatividade e consequentemente o seu potencial de contaminação. As acumulações foram divididas em dois grupos, contemplando-se as escombreyas propriamente ditas (com resíduos de extração e industriais) geralmente posicionadas nas proximidades das atividades de procedência; e os aterros, contendo resíduos que foram usados nalgum tipo de aplicação ao longo do ciclo de vida da mina, e que por isso se encontram deslocados da sua posição original. De acordo com o índice de reatividade estabelecido, cerca de 36% da área total (145,12 ha) ocupada por resíduos corresponde a materiais altamente reativos, logo com elevado potencial contaminante. As escombreyas têm aqui um papel mais relevante, correspondendo a 22% desta área mais contaminada, sendo a restante área ocupada por aterros com resíduos industriais. No que diz respeito à composição mineralógica, para além dos sulfuretos (principalmente pirite), minerais secundários como, goethite, jarosite, gesso, ferricopiapite e anglesite, foram alguns dos minerais identificados. Os resultados obtidos mostram que os resíduos mais reativos, como por exemplo as acumulações de minério lavado, ou seja, materiais altamente enriquecidos em sulfuretos de grão fino, apresentam um maior grau de impacto sobre o meio hídrico. Estes foram cartografados próximos da corta e na zona industrial da Achada do Gamo, zonas onde também se verifica maior grau de contaminação aquática. O trabalho apresentado vem da necessidade de caracterizar o estado e distribuição dos diversos tipos de resíduos, de forma a traçar meios de mitigação do impacto no meio ambiente e auxiliar as intervenções de reabilitação ambiental no complexo.

**Palavras-chave:** Faixa Piritosa Ibérica; Complexo mineiro; Mina São Domingos; Cartografia; Resíduos mineiros



## Temporal and seasonal variation of water geochemistry in an old Sn>W mining area, central Portugal

Paula Cristina Simões de Carvalho<sup>1</sup>, Manuela Vinha da Silva<sup>2</sup>, Isabel Margarida H. R. Antunes<sup>3</sup>, António Santos<sup>1</sup>, Ana Margarida Ribeiro Neiva<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec—Geobiociências, Geotecnologias e Geoengenharias, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> CITEUC, University of Coimbra, Faculty of Sciences and Technology, Department of Earth Sciences, 3030-790, Coimbra, Portugal

<sup>3</sup> ICT | University of Minho, Campus de Gualtar, 4710 - 057 Braga, Portugal

### Abstract

The Vale do Pião is an old Sn>W mining area, located about 40 km east of Coimbra (Central Portugal), including in the tin-tungsten sector of the Central Iberian Zone. In the area outcrops the Neoproterozoic metasedimentary sequences of Beiras Group (Schist Metagraywacke Complex) formed by black phylites, siltstones, mudstones and metagraywackes. The area has a rugged relief, densely forested. The abandoned mine of Vale do Pião (Sn>W) was exploited between 1946 and 1969, and 26 tons of Sn were produced between 1954 and 1958. The mine dumps were deposited in the area, and the material has been eroded and transported by surface water. The seasonal and temporal variation of water geochemistry was obtained using six water samples collected inside mine influence (four groundwaters and one surface water) and outside mine influence (one surface water) in eight campaigns during the hydrological years of 2010-2011 and 2016-2017. The pH value of water samples ranges from 3.0 to 8.0 during 2010-2011 campaigns, while in 2016-2017, the pH value varies from 5.66 to 7.09. The electrical conductivity decreased and varies from 33 to 499  $\mu\text{S}/\text{cm}$  in 2010-2011, and from 28 to 326  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , in 2016-2017. The As and Zn concentrations tend to be higher during the winter than in the summer. The As (4.9 – 113  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) and Zn (23.6 – 13872  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) concentration decreases from 2010-2011 to 2016-2017 (As: 2.8 - 86.4  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) and (Zn: 18.6 - 7273  $\mu\text{g}/\text{L}$ ). Therefore, it was observed an attenuation of the potentially toxic elements in waters from Vale do Pião mine area over the period of 2010-2017.

**Keywords:** Sn>W mineralization; Abandoned mine; Waters; Potentially toxic elements



## Road dust risk assessment of an urban area in Africa

Carla Candeias<sup>1</sup>, Bernardino Bernardo<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Abstract

Environmental pollution is a challenge worldwide, particularly the air quality of developing countries' urban areas, which are considerably influenced by traffic-related particles, re-suspended dust, and waste deposition. Road dust comprises a complex mixture of particles containing different organic and inorganic components, an important source of environmental pollutants. Road dust with high concentrations of potentially toxic elements (PTEs) is especially worrying for the environment and human health. The most harmful effects were reported in dry climate regions or during dry season, where road dust is often enriched with PTEs. Studies established a link between road dust and human health outcomes, with children and the elderly as the risk groups and people living in houses near road systems. Dust enriched in Ni and Pb, for example, when inhaled or ingested chronically, can cause bronchitis, abdominal pain, prolonged decrease of lung function, and even cancer. Prolonged inhalation of dust with high quartz content may induce, e.g., silicosis, pulmonary fibrosis, airway obstruction, and lung cancer.

In recent years, African countries have increased their road systems in urban centers. However, most of the asphalted roads and vehicles are relatively degraded. Increased vehicle flow has been linked to exhaust emissions, pavement surface resuspension, and brakes and tire-related materials release. For example, brake wear has been considered a major source of Cu in road dust due to braking and acceleration, which increase emissions and resuspension.

This study collected road dust samples in Maputo urban area (Mozambique). Samples were analyzed by XRD (mineralogy), and XRF (geochemical composition). Environmental and human health risk was assessed. Mineral phases were ranked quartz ( $\text{SiO}_2$ ) >> phyllosilicates (mainly micas and kaolinite) > K-feldspars ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) > plagioclase ( $((\text{Na,Ca})((\text{Si,Al})\text{AlSi}_2)\text{O}_8)$ ) > carbonates (calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) > sulphates (alunite ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ )). The contamination index, calculated with PTEs Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn, and Zr, showed that the content was above guidelines. The carcinogenic risk identified was related to road dust Ni and Pb concentration, while hazard quotient, or non-carcinogenic hazard, suggested that ingestion was the main exposure route for children, mostly due to, Cu, Fe, Ni and Pb content.

**Keywords:** Road dust; Mineralogy; Geochemistry; Risk assessment; Urban area



## Maritime and lagoon beaches sediments geochemistry and evaluation of microplastics retention

Joana Fortunato<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>, Sara Fateixa<sup>2</sup>, Carla Candeias<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> CICECO, Chemistry Department, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-199 Aveiro, Portugal

### Abstract

Natural processes and human activities impact coastal and lagoon environments worldwide, leading to visible changes such as the increase of potentially toxic elements (PTEs) and microplastics (MPs). These pollutants disrupt the terrestrial and aquatic ecosystems and risk human health. Since the 1940s, global plastic production has been continuously rising, reaching ~391 Mt in 2021. Over 150 Mt of plastic currently reside in oceans and sediments, with approximately 15 t/min entering the ocean annually. It was estimated that between 60 and 90% of marine litter is plastic, including fragments of plastic decomposition such as microplastics (MPs < 5 mm), the most prevalent type of marine debris in oceans and lagoons, with sediments serving as an ultimate repository.

The present study aimed to characterize the granulometry, mineralogy, geochemical composition, and particle morphology of sixteen sediment samples of beaches from maritime and Ria de Aveiro lagoon beaches. Additionally, the presence of Microplastics (MPs) in these sediments was accessed.

Results revealed that the sediments from both environments were predominantly classified as sandy, as expected. Mineralogical analysis showed that quartz was the dominant mineral, ranging ~70 to 90%, followed by feldspar and phyllosilicates. The physicochemical parameters did not show significant differences between both environments, with neutral conditions and pH between 6.16 and 7.05, which is typical of this type of setting. Slightly higher electrical conductivity (EC) was found in the samples from Ria de Aveiro, due to the higher amount of organic matter. Chemical analysis revealed that PTEs, As, Cr, and Zn had concentrations above sediment guidelines, suggesting anthropogenic contamination, particularly in one location, posing a risk for beach users. Contamination indices and toxicological assessment confirmed anthropogenic contamination, particularly by Cr on maritime beaches, highlighting pollution and toxicity risks. This may be linked to industrial, domestic, and agricultural activities, population density, traffic, traditional fishing practices, and deposited wastes. Microplastics were extracted from both environments using two density techniques: sodium chloride (NaCl;  $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$ ) for lower-density polymers and zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ;  $\rho = 1.70 \text{ g/cm}^3$ ) for higher-density polymers. After extraction, MPs were characterized using an optical microscope, Raman, and SEM-EDS, depending on their size and characteristics. MPs ranged from 38 to 958 MP/kg, with the more abundant ABS, PUR, and PE, mainly in filaments with different colors and sizes.

**Keywords:** Ria de Aveiro; Beach sediments; Geochemistry; Microplastics; Raman

## Tracing the origin of metal(loid)s in alluvial soils of Baixo Vouga Lagunar: assessing inputs from stream sediments

Luís Portela<sup>1</sup>, Mariana Gama<sup>1</sup>, Tiago Teixeira<sup>1</sup>, Carla Patinha<sup>1</sup>, Nuno Durães<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Abstract

The Baixo Vouga Lagunar (BVL) region is located on the northern extreme of the Western Meso-Cenozoic fringe, along the Atlantic margin of mainland Portugal. It is dominantly composed of Quaternary alluvial formations, deposited in a complex lagoon system formed by freshwater and brackish water environments. The BVL soils are notorious for their high productivity and have been extensively used for agricultural practices. Previous works on the BVL paddy soils demonstrated enrichment in several potential toxic elements (PTEs), particularly in As, Cu, Pb, and U. However, a geogenic or anthropogenic origin for these PTEs is still in need of clarification. This work aims to address this issue by analysing the physicochemical, mineralogical and geochemical signatures of river sediments collected along some of the main detritus providers of the BVL region (Antuã and Jardim rivers and the Fontão Stream). The silty-clay fractions (<63 µm) are mainly composed of weathering resistant detrital minerals (e.g., quartz, muscovite and K-feldspar), and minor proportions of secondary phases (e.g., chlorite and kaolinite). Major elemental compositions of bulk sediments (< 1 mm) closely mimic those of the crystalline basement rocks: (1) samples from the Jardim River and Fontão Stream (pelitic sediments) are compatible with an exclusively metasedimentary provenance – Arada metapelites; and (2) samples from the Antuã River (feldspathic sands) suggest a mixed origin, with contributions from both the Arada metapelites and evolved igneous rocks (Oliveira de Azeméis gneiss-granites). There is a considerable degree of overlap between PTEs concentrations of the studied sediment samples and those of cultivated paddy soils of the BVL region. These results suggest a geogenic origin for the elevated PTEs abundances in the paddy soils of the studied region.

**Keywords:** Stream sediments; Alluvial soils; Potential toxic elements; Geogenic origin

## Caracterização das águas termais e dos pelóides empregues nos programas terapêuticos das Termas de Vizela

Andreia Nunes<sup>1</sup>, Carina Oliveira<sup>1</sup>, Denise Terroso<sup>1</sup>, Cristina Sequeira<sup>1</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>1</sup>, Celso Gomes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, GeoBioTec, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

O sistema aquífero das Caldas de Vizela que está implantado em granito tardi-orogénico Hercínico, de grão grosseiro, porfíroide e biotítico (Folha Geológica 9-B, Guimarães, do mapa Geológico de Portugal) tem origem estimada a profundidades á volta de 3000 m de 3300 m, manifestado por permeabilidade fissural e artesianismo. Trinta e três nascentes de água termal (15°C a 63°C) ocorrem no Vale do Rio Vizela, consideradas associadas em grupos denominados Lameira, Banhos do Paulino, Velmenso, Médico, e Rio Mourisco, na base das suas distintas propriedades físicas, físico-químicas e químicas, distinção que comprova o remoto conceito de Plínio o Velho (23-79AD): “Assim são as águas, tais são as rochas por onde passam”, conceito que significa que, nos sistemas hidrogeológicos existe, em regra, uma íntima relação entre a composição das águas subterrâneas e a composição das rochas por onde circula e interage a água meteórica.

Neste estudo foram amostradas e analisadas águas de cinco captações das Termas de Vizela, concessão da empresa espanhola Tesal, que estão localizadas na cidade de Vizela, distrito de Braga. A água mineral-medicinal utilizada nos balneários das Termas de Vizela, no tratamento de afeções otorrinolaringológicas, dermatológicas e reumatológicas, é fornecida pela captação GO-01 (temperatura 70°C na emergência) localizada junto às termas. Estas águas são do tipo hipertermal (temperaturas até 66°C), sulfúreas bicarbonatadas sódicas, com valores médios de pH de 9,1. Estas águas estão indicadas nas patologias: (a) reumáticas e músculo-articulares (artrose, lombalgia, fibromialgia, dor ciática, artrite, (b) respiratórias (sinusite, rinite, bronquite, asma, alergias....) e (c) dermatológicas (psoríase, dermatites, rosácea, eczema....).

As Termas de Vizela, Centro Tesal, possuem a singularidade de serem entre as 41 Termas portuguesas, algumas como ela conhecidas desde a época romana, de aplicarem pelóides no tratamento de afeções músculo-esqueléticas. O peloide empregado é preparado misturando, em proporção predeterminada, argila de origem espanhola rica em Mg, da marca comercial Berkent CEC®, fornecida por Tolsa S.A, Madrid, com a água mineral-medicinal utilizada nos balneários num processo de maturação de 6 meses. A fase sólida do peloide utilizado nas Termas de Vizela é composta, quase exclusivamente, por saponite, esmectite trioctaédrica muito rica em Mg. Os resultados mostraram tratar-se de bentonite sedimentar autigénica, de precipitação química, formada em meio lacustre, na Bacia Sedimentar do Tejo Central, e extraída em pedreiras entre Madrid e Toledo, mais precisamente entre Esquivias e Magán. A composição química das amostras analisadas: SiO<sub>2</sub> (53%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,7%), CaO (1,7%), MgO (22%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,3%-11%). Este peloide apresenta concentrações baixas em elementos potencialmente tóxicos.

**Palavras-chave:** Termas de Vizela; Águas bicarbonatadas sódicas; Pelóides; Tratamentos de patologias

**Agradecimentos:** Os autores desejam agradecer às Termas de Vizela e ao Centro Tesal, nas pessoas do Dr. Pereira Mendes, Dr. Luís Filipe Gonçalves e Dr. Manuel Antunes da Silva, e ao Conselho de Administração da Concessionária da Concessão Hidromineral de Caldas de Vizela, Companhia dos Banhos de Vizela, SA pela possibilidade de realização deste trabalho, facilitando o acesso às captações, aos pelóides e à informação que possibilitaram a concretização deste trabalhos

## Caracterização de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos numa escombreira afetada por autocombustão no Complexo Mineiro do Pejão

Patrícia Santos<sup>1</sup>, Aracelis Narayan<sup>1</sup>, Jorge Espinha Marques<sup>1</sup>, Joana Ribeiro<sup>2</sup>, Catarina Mansilha<sup>3</sup>, Armindo Melo<sup>3</sup>, Deolinda Flores<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra (ICT), Departamento de Geociências Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre s/n, 4169-007 Porto, Portugal

<sup>2</sup> Instituto Dom Luís (IDL), Universidade de Coimbra, Departamento de Ciências da Terra, Rua Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal

<sup>3</sup> LAQV/REQUIMTE, Departamento de Saúde Ambiental, Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge, 4000-055 Porto, Portugal

### Resumo

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), devido às suas características potencialmente tóxicas e cancerígenas para os seres humanos, representam uma preocupação ambiental e de saúde humana. Os carvões constituem uma potencial fonte petrogenética de HAP no meio ambiente e a sua concentração pode ser condicionada por atividades antrópicas como a extração de carvão. Por outro lado, no seu processo de combustão pode resultar a produção de HAP de elevada massa molecular, com 4 a 6 anéis aromáticos, de origem pirogenética. Este estudo visa a determinação de 16 HAP, definidos como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), na escombreira da antiga Mina do Fojo que explorou Antracite A até 1994, integrada no Complexo Mineiro do Pejão. Os resíduos mineiros depositados nesta escombreira entraram em ignição em 2017, mantendo-se em auto-combustão até 2019. A proximidade à população obrigou à intervenção técnica por parte da Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) para a extinção do foco em combustão, recorrendo à remobilização dos resíduos depositados na escombreira, combinada com a aplicação de um fluido de arrefecimento. Com vista à determinação dos HAP nos resíduos mineiros depositados na escombreira e na sua envolvente foram analisadas 4 amostras de resíduos mineiros afectados por combustão, 2 amostras representativas dos resíduos que não sofreram combustão, 2 amostras que contêm material remobilizado, e por isso uma mistura de material afetado térmicamente e que não sofreu combustão, bem como uma amostra de referência dos solos a montante e uma amostra dos solos a jusante da escombreira. Os 16 HAP prioritários foram analisados por microextração líquido-líquido dispersiva acoplada à cromatografia gasosa/espectrometria de massa (DLLME-GC/MS) num espectrómetro de massa cromatógrafo gasoso Shimadzu GCMS-QP2010 equipado com um auto-injetor AOC5000 (Shimadzu Corporation, Quioto, Japão). As amostras foram extraídas utilizando uma mistura de acetona na proporção 1:1 por um procedimento de extração Soxhlet conforme o método USEPA 3540. Os principais resultados revelam que o naftaleno ultrapassa os valores de referência propostos pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) para solos contaminados em quatro das amostras, o acenaftileno e o fenantreno ultrapassam os valores de referência em uma amostra. Existe, em todas as amostras, um predomínio claro de HAP de baixa massa molecular (com menos de 4 anéis aromáticos), traduzindo-se num predomínio de fontes petrogenéticas, contrariamente ao que se observa em outras escombreyras da Bacia Carbonífera do Douro também afectadas por combustão, onde se verifica um predomínio de HAP de elevada massa molecular, indicativo de fontes pirogénicas. Esta notória diferença, poderá estar associada às medidas de mitigação usadas na extinção da combustão por parte da EDM, cuja rápida intervenção não permitiu que fossem atingidas temperaturas tão elevadas, minimizando a produção de HAP de origem pirogénica.

**Palavras-chave:** Autocombustão; Escombreira; Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

**Agradecimentos:** Este trabalho foi financiado pelo Projeto “SHS: Soil health surrounding former mining areas: characterization, risk analysis, and intervention” financiado por NORTE-45-2020-75-SISTEMA DE APOIO À INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - “PROJETOS ESTRUTURADOS DE I&D”—HORIZONTE EUROPA, Ref. NORTE-01-0145-FEDER-000056 e enquadrado nas atividades do ICT (projeto UIDB/04683/2020 e UIDP/04683/2020)

## Previsão de deslizamentos em áreas urbanas densas: um estudo de caso no Município do Rio de Janeiro

Pedro Henrique Muniz Lima<sup>1</sup>, Luiz Carlos Teixeira Coelho<sup>2</sup>, Sónia Maria Lima Silva<sup>2</sup>, Guilherme Damasceno Raposo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Viena, Áustria

<sup>2</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

### Resumo

Deslizamentos representam uma ameaça significativa à infraestrutura urbana, especialmente em áreas propensas a desastres. A alta densidade populacional, a recorrência de chuvas intensas e a falta de mapeamento eficaz aumentam a gravidade potencial desses eventos. O município do Rio de Janeiro (1.200 km<sup>2</sup>) foi escolhido como área de estudo devido à sua exposição a deslizamentos e à disponibilidade de dados, oferecendo oportunidade única para este estudo. A complexa topografia e ocupação do solo do município trazem concomitantemente desafios e importância ao projeto. Embora exista um modelo preditivo atual, há necessidade de ferramentas mais dinâmicas que se adaptem a diferentes cenários para previsões mais precisas. O objetivo desta pesquisa é criar um modelo preditivo dinâmico (espaço-temporal) de deslizamentos que combine a análise da suscetibilidade do terreno com dados históricos de precipitação. A originalidade do projeto está na capacidade de adaptação da modelagem dinâmica e espaço-temporal da suscetibilidade a deslizamentos em áreas densamente povoadas. A coleta inicial de dados topográficos, inventário de deslizamentos e informações pluviométricas foi concluída, criando uma base de dados robusta. Colaborações com instituições locais, como o Instituto Pereira Passos (IPP) e a Fundação Instituto de Geotécnica do Município do Estado do Rio (Geo-RIO), garantiram o acesso a um modelo digital de terreno e imagens de sensor remoto de alta resolução espacial. A metodologia compreendeu a coleta do inventário de deslizamentos, disponibilizado pela Geo-RIO, abrangendo dados geomorfológicos, topográficos, do tipo de solo e meteorológicos, como: precipitação acumulada e intensidade da chuva. Para criação do mapa de suscetibilidade foi utilizado o Modelo Aditivo Generalizado e Efeito mistos (GAMM) na linguagem R. A integração de dados de precipitação associados à temporalidade dos deslizamentos permite a previsão espaço-temporal desses eventos. A aferição da acurácia do modelo foi feita com validação cruzada temporal e espacial, utilizando a curva ROC e a área sob a curva ROC. As variáveis investigadas incluíram: altitude; declividade; curvatura; Índice de posicionamento topográfico; morfologia; solos; geologia; e cobertura do solo. Modelos preditivos estáticos (espaciais) mostraram eficácia superior ao modelo heurístico disponível. Desafios incluem imprecisões nos dados de deslizamentos e tendências nos dados coletados. Para mitigar esses problemas, a modelagem utilizará unidades de declive e modelos estatísticos avançados, como os modelos de efeitos mistos, que ajudam a lidar com a variabilidade espacial e temporal dos dados. O produto final será uma aplicação web de previsão abrangente que considere as condições ambientais atuais (estáticas) e dinâmicas, aprendendo com eventos climatológicos passados para detectar áreas suscetíveis a deslizamentos. A aplicação poderá, futuramente, incluir dados espaciais de diversas fontes, como bases de dados geoquímicos utilizando o solo como base amostral para caracterizar o estado atual do ambiente superficial. O projeto “RioSlide”, originado dessa pesquisa, busca contribuir significativamente para o campo de estudos de suscetibilidade a deslizamentos. Com a implementação de metodologias inovadoras e a integração de dados complexos, o projeto visa melhorar a previsão e a prevenção de desastres naturais, promovendo a segurança e a resiliência das comunidades vulneráveis do Rio de Janeiro, podendo servir de modelo para municípios semelhantes.

**Palavras-chave:** Deslizamento; Suscetibilidade; Risco; Geomorfometria; Aprendizado de máquina

## Ocorrência de metais em solos do norte de Portugal: um estudo em duas bacias hidrográficas com ocupação distinta

Anabela Reis<sup>1</sup>, Bernardete Vieira<sup>2</sup>, Rita Fonseca<sup>3</sup>, Marta Roboredo<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geologia, Escola de Ciências da Vida e do Ambiente, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), Quinta de Prados, 5000-801 Vila Real, Portugal; CGeo – Centro de Geociências da Universidade de Coimbra (Polo II), 3030-790 Coimbra, Portugal

<sup>2</sup> Centro de Química de Vila Real, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), Quinta de Prados, 5000-801 Vila Real, Portugal

<sup>3</sup> ICT (Instituto de Ciências da Terra), Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Évora, Portugal

<sup>4</sup> Departamento de Biologia e Ambiente, Escola de Ciências da Vida e do Ambiente, e CITAB - Centro de Investigação e Tecnologias Agroambientais e Biológicas, Inov4Agro, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), Quinta de Prados, 5000-801 Vila Real, Portugal

### Resumo

A ocorrência de metais em solos da zona norte de Portugal tem sido pouco estudada, no entanto dada a influência que os solos têm na qualidade dos sistemas fluviais, o seu conhecimento revela-se importante num contexto de implementação dos planos de gestão de bacias hidrográficas. Assim, o presente estudo teve como objetivo determinar a distribuição de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), bem como a sua mobilidade potencial, em solos provenientes das bacias hidrográficas da Ribeira da Vilariça e Rio Vizela. As áreas consideradas possuem características geomorfológicas e microclimáticas distintas, que, em grande parte, condicionam a ocupação e uso dos solos: em Vilariça, observa-se um uso intensivo dos solos com predomínio das culturas hortícolas e da vinha; em Vizela, a pressão urbana e industrial é elevada, e predominam as produções agropecuárias, estando os solos sujeitos a aplicações frequentes de resíduos de origem animal.

A determinação dos teores dos metais extraídos com aqua regia e a sua ligação às fases geoquímicas (#1- solúvel e formas de troca; #2 - óxidos de manganês; #3 - óxidos e hidróxidos de ferro amorfos; #4 - matéria orgânica; #5 - óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos) revelou teores médios superiores de Cr, Fe, Mn e Ni nos solos de Vilariça, e de Cd, Co, Cu, Pb e Zn nos solos de Vizela. No entanto, apenas o Cd e o Cu apresentaram, localmente teores superiores aos valores de referência nas Normas de Ontário para solos com uso agrícola, 1 mg kg<sup>-1</sup> e 62 mg kg<sup>-1</sup>, respetivamente (adotados pela Agência Portuguesa de Ambiente, APA). Em Vilariça, o Cd e o Cu apresentaram valores elevados em solos de olival. Em Vizela, o Cd apresentou valores anómalos em solos hortícolas e o Cu em solos ocupados por culturas hortícolas, forrageiras, fruteiras e vitícolas.

A distribuição dos metais pelas fases geoquímicas sugere uma maior suscetibilidade a perdas de metais em Vizela. O Cd, Co, Cu e Pb apresentam teores mais elevados nas frações mais lábeis (#1+#2+#3), e também o Zn em Vizela, sugerindo não só a contribuição por via da atividade antrópica, mas também pela aplicação de resíduos de origem animal, e um elevado potencial de mobilidade e de risco para as águas fluviais. O Mn, Cd e Pb predominam na fração #1 (formas ligadas a carbonatos e a formas de troca) em ambas as bacias, e também o Zn e Co em Vizela. Na fração #5 os teores de Cr, Fe e Ni, e Zn em Vilariça, foram elevados, sugerindo uma forte contribuição litológica. Os metais demonstraram fraca afinidade com a fração #4 (formas ligadas a matéria orgânica).

Os solos estudados consideram-se não poluídos em termos dos metais estudados, uma vez que apresentam, no geral, valores inferiores aos valores de referência. Contudo, o Cd e Cu originam alguma preocupação, uma vez que apresentam valores anómalos e se associam preferencialmente às frações mais lábeis, merecendo atenção particular em termos de gestão das adubações fosfatadas (Cd) e tratamentos fitossanitários (Cu).

**Palavras-chave:** Solos; Metais; Disponibilidade potencial; Uso do solo; Bacia hidrográfica

**Agradecimentos:** Projeto INTERACT - “Integrated Research in Environment, Agro-Chain and Technology”, NORTE-01-0145-FEDER-000017, linha de investigação BEST—“Bioeconomy and Sustainability”, co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (ERDF), NORTE 2020; Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P. (Portugal), Projetos UIDB/00073/2020 e UIDP/00073/2020 - Centro de Geociências (CGEO), e Projeto UIDB/04033/2020 CITAB - Centro de Investigação e Tecnologias Agroambientais e Biológicas, Inov4Agro



## ***Odontarrhena serpyllifolia* nos solos ultramáficos do maciço de Bragança: perspetivas para fitominação de níquel**

Ana R. A. Alves<sup>1</sup>, Luís A. B. Novo<sup>2</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Scotland's Rural College, Edimburgo, Reino Unido

### **Resumo**

A fitominação consiste no uso de plantas (geralmente hiperacumuladoras) para extração de metais valiosos de solos mineralizados ou poluídos. As espécies hiperacumuladoras de Ni (caracterizadas por acumularem mais de 1000 mg kg<sup>-1</sup> deste metal nas suas partes aéreas) perfazem a grande maioria das espécies hiperacumuladoras identificadas e têm recebido especial atenção em estudos de fitominação. A distribuição destas plantas está associada à ocorrência de solos derivados de rochas ultramáficas, que apresentam grandes concentrações de metais (como o Ni), e são geralmente pouco férteis para a agricultura convencional. A fitominação está dependente da biomassa e da concentração de Ni acumulado nas partes aéreas da planta, sendo estes os principais parâmetros que definem a rentabilidade económica do processo.

Em Portugal, os solos ultramáficos estão bem representados na região de Trás-os-Montes, em particular nos maciços de Bragança e Morais, e albergam a espécie hiperacumuladora *Odontarrhena serpyllifolia*. Este estudo preliminar teve como objetivo avaliar características do solo e desta espécie para a fitominação de Ni no maciço de Bragança. Foram recolhidas amostras de solo e exemplares da hiperacumuladora a crescer em 4 localizações: (1) 41°46'37.02"N, 6°54'14.62"W; (2) 41°48'5.23"N; 6°54'0.40"W; (3) 41°48'10.10"N; 6°54'56.74"W; (4) 41°47'23.52"N; 6°53'30.65"W. Analisaram-se algumas propriedades dos solos e as plantas, nomeadamente, as concentrações de Ni acumuladas (por ICP-MS) e a biomassa das mesmas.

Os solos apresentaram pH e concentrações em metais como Co, Cr e Ni, típicos de solos derivados de rochas ultramáficas. Contudo, foi observada variabilidade entre os diferentes pontos de amostragem. As concentrações pseudo-totais de Ni nos solos de Bragança foram de 862, 2494, 972 e 2100 mg kg<sup>-1</sup>, para as localizações 1, 2, 3 e 4, respetivamente, apresentando diferenças estatisticamente significativas entre si. O mesmo se verificou para o pH, com valores de 6.4, 7.5, 6.7 e 7 nos locais 1, 2, 3 e 4, respetivamente. Este é um importante parâmetro no que diz respeito à biodisponibilidade de Ni nos solos, com este metal a apresentar uma maior biodisponibilidade com a diminuição do pH. Os valores de pH e Ni nos solos de Bragança apresentaram uma correlação positiva ( $p < 0.01$ ).

Relativamente aos exemplares de *O. serpyllifolia*, não se observaram diferenças estatisticamente significativas no que diz respeito à biomassa. As concentrações de Ni obtidas nas partes aéreas da planta foram 2094, 1200, 1795 e 1614 mg kg<sup>-1</sup>, para os locais 1, 2, 3 e 4, respetivamente. Verificou-se que, com a redução do pH do solo a acumulação de Ni pelas plantas foi superior. Importa ainda referir que a razão Ca:Mg (valores baixos limitam a fertilidade) e as concentrações pseudo-totais de P (macronutriente) no solo foram significativamente superiores nos pontos de amostragem 1 e 3, em relação aos restantes locais.

Este estudo preliminar mostra que *Odontarrhena serpyllifolia* acumula consideráveis concentrações de Ni nas partes aéreas, como expectável, nos 4 pontos analisados. A localização 1 e a 3 aparentam ser as mais propícias para a fitominação com esta espécie. A fitominação de níquel no maciço tem o potencial de gerar um retorno económico adicional aos agricultores locais.

**Palavras-chave:** Hiperacumuladora; *Alyssum pintodasilvae*; *Alyssum serpyllifolium* subsp. *Lusitanicum*





## Geochemical and botanical studies of the Cambarinho Botanical Reserve (Serra do Caramulo)

Jonas Otaviano<sup>1</sup>, Rosa Pinho<sup>2</sup>, Eduardo Ferreira da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3800-003 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Biologia, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3800-003 Aveiro, Portugal

### Abstract

The Cambarinho Botanical Reserve (CBR) is located on the northern slope of Serra do Caramulo, near the village of Cambarinho, in the parish of Campia e Vouzela. The reserve covers part of the Cambarinho river basin, a tributary of the Alfusqueiro river. Its vegetation cover is a heterogeneous mosaic with a high diversity of species, mainly of Atlantic origin. The area is part of the CORINE Program Biotope network and is the most important rhododendron station in the country. It was designated a Botanical Reserve by Decree-Law no. 364/71, of August 25, intended to protect “*Rhododendron ponticum* L. ssp. *baeticum*”. It is included in the National List of Natura 2000 Sites. The protected area covers 24 hectares, with an altitude between 400 and 850 m and the high annual rainfall in the area offers a zone of temperate climate and humidity that meets the growth needs of *Rhododendron ponticum*. This altitude provides a cooler environment with reduced temperatures. The granite soils of Cambarinho are well-drained and acidic, providing ideal conditions for the species' growth. This work aims to carry out a geochemical characterization of soil samples and samples of *Rhododendron ponticum*, to understand the environmental and geological factors that influence the presence of this species. The analysis of chemical elements in the soil and in the species *Rhododendron ponticum* revealed important information about the level of translocation and bioconcentration of nutrients. The translocation and bioconcentration factors were calculated for the different parts of the plant (stem, leaf, and flower). It was observed that the Translocation Factor (TF) ratio between stem and leaf presented values greater than 1 for a significant variety of elements, including B, Co, Cr, Li, Mo, Ni, Rb, V, W, and Zn. When analyzing the FT between stem and flower, it was identified that the elements Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, and W presented FT >1. Regarding the flower/leaf ratio, FT > 1 was observed for Cr, Cu, Fe, K, Mo, Na, P, Pb, Rb, Sb, and W. It was observed that the Bioconcentration Factors of the stem/soil and leaf/soil ratios were greater than 1 for the elements Ba, K, Mg, P, and Sr, indicating an efficient capacity for absorption and accumulation of these nutrients by the plant's stem and leaves. In the flower/soil ratio, Cu, K, Mg, P, Rb, and Sr had FB > 1, indicating the plant's specific ability to concentrate these nutrients in its flowers. This interaction between absorption, translocation, and bioconcentration of nutrients highlights the survival strength of the plant species in granite soils, with specific adaptations and selective capacity to translocate some nutrients to their different parts, highlighting its capacity for evolutionary adaptation.

**Keywords:** *Rhododendron ponticum* L. ssp. *Baeticum*; Soils; Translocation Factor; Bioaccumulation Factor

## Understanding the evolution of Ria de Aveiro: insights from sedimentological and geochemical data of a vertical sediment core

Tiago Teixeira<sup>1</sup>, André Couto<sup>1</sup>, Ana Luís<sup>2,3</sup>, Maria do Rosário Azevedo<sup>1</sup>, Carla Patinha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Geoscience Department, University of Aveiro, Portugal

<sup>2</sup> Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Centre of Huelva, University of Huelva, Spain

<sup>3</sup> Sustainable Mining Engineering Research Group, Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, Spain

### Abstract

The Baixo Vouga Lagunar (BVL) is part of the Aveiro coastal lagoon-barrier system, which originated in the 10th century and became largely isolated from the Atlantic Ocean by the mid-18th century due to sand accretion and the formation of a sandbar. It is widely accepted that the Aveiro lagoon, along with most lagoons along the Portuguese coast, originated from estuaries or coastal plains that developed due to the rise in sea level during the Flandrian transgression, which occurred after the last glacial maximum 18,000 years BP.

The BVL, part of the Cenozoic Basin, is predominantly occupied by Quaternary sedimentary formations. This study focuses on a 12-meter deep core, sampled from the eastern margin of the Aveiro lagoon in an intertidal environment. The objective is to investigate coastal evolution mechanisms and evaluate depositional dynamics within the BVL through sedimentological and geochemical analyses of the sediment core. Both natural and anthropogenic factors influencing these processes are considered.

Analysis of sediment samples along the vertical profile reveals two primary units. The lower unit (Unit 1) is sand-dominated, with pH values ranging from 5.0 to 8.8, low electrical conductivity, and minimal concentrations of Al, Fe, Mn, and K, indicating direct marine influence during deposition. Unit 1 likely corresponds to ancient or remobilized beach sediments predating lagoon formation.

In contrast, the upper unit (Unit 2) features generally lower pH values (4.7-7.7) and higher electrical conductivity, indicative of reduced marine influence and the establishment of barrier/lagoon conditions with less energetic deposition under tidal dynamics. A transitional unit between the two is characterized by a significant decrease in sediment grain size (predominantly silt and clay fractions) and an increase in terrestrial elements, notably Al, K, Fe, and Mn.

Although Unit 1 is coarser-grained and has lower Fe and Mn concentrations (due to the low representation of Fe/Mn oxides/hydroxides), the sediments in these horizons are characterized by relatively high Mn/Fe ratios. The Mn/Fe ratio is a good indicator of the oxygenation of the environment, with higher ratios pointing to a depositional environment under direct marine influence with oxygen availability. The decline in the Mn/Fe ratio at the transition between Units 1 and 2 indicates an episode of decreasing redox potential, marking the start of lagoon deposition in a shallow confined environment (suboxic to anoxic conditions).

In the upper section of the profile (Unit 2), the highest Fe and Mn contents and the highest Mn/Fe ratios are recorded in the fine sediments, suggesting that their deposition took place in shallow intertidal zones dominated by tidal dynamics and subject to strong variations in redox conditions.

**Keywords:** Vertical core; Physicochemical analysis; Fe/Mn ratio



## Unravelling the impact of (micro-)plastics in agricultural soils in the Euroregion Galicia and Minho: preliminary results

Paula Marinho-Reis<sup>1,2</sup>, Luís Gonçalves<sup>1</sup>, Andrés Rodríguez Seijo<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo Minho, Universidade do Minho, Campus de Gualtar 4710-057 Braga, Portugal

<sup>2</sup> Geobiotec, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> Área de Edafología, Departamento de Biología Vexetal e Ciencia Do Solo, Facultade de Ciencias, Universidade de Vigo, 32004, Ourense, Spain

<sup>4</sup> Agroecology and Food Institute (IAA), University of Vigo – Campus Auga, 32004, Ourense, Spain

### Abstract

Plastic has become an essential component of modern agriculture, being used in various farming practices such as coated seeds, mulch film, and biosolid fertilizer. However, studies have shown that plastic waste can have adverse effects on soil health and biodiversity, eventually leading to reduced productivity and threatening long-term food security. As the demand for agricultural land continues to increase and resources become scarce, it is pivotal to prevent further degradation of agricultural soils. Once in the environment, plastics break down into smaller particles due to physical, chemical, or biological factors. These smaller particles, less than 1mm in size and known as microplastics (MP), are an environmental concern because they are spread in all ecosystems. While plastic pollution in marine ecosystems has been studied for over forty years, there has been less focus on microplastic pollution in terrestrial ecosystems.

Few studies were conducted in the NW of the Iberian Peninsula on the potential distribution of plastics in agricultural soils or their role as carriers of contaminants. Therefore, it is urgent to understand how plastics can impact different agricultural soils in the Euroregion of Galicia and Minho - North of Portugal. This region is home to nearly 6.5 million people who share similar cultural practices and grow similar crops due to the region's soils and climate. However, there are some differences in terms of management, agricultural intensity, and industrial activities, especially when comparing the NUT III regions of Ourense Province (Galicia) and the Cávado region (Minho Province). The Portuguese area is more inhabited, industrialized, and has more intensive agriculture than Ourense Province.

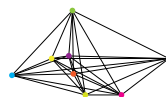
The broad objective of the study is to develop a harmonized methodology for evaluating the state of agricultural soils in terms of degradation and preservation caused by the extensive use of plastic materials. The proposed plan focuses on examining the contamination of MP in different types of agricultural land using advanced analytical techniques for extracting plastics from complex mixtures, including agricultural soils. Additionally, the study will investigate the potential sources of plastic in the soil system.

Three different types of agriculture were identified in the study areas: urban vegetable gardens and urban farming, farm greenhouses, and intensive corn and wheat production. For the Minho region, communication established with relevant stakeholders allowed the selection of the sampling locations.

A harmonized methodology for the routine analysis of (micro)plastics in soils is currently under development.

**Keywords:** Agricultural practices; Topsoil; Soil health; Contaminants; North Iberia

**Acknowledgment:** The authors thank Universidade do Minho and Universidad de Vigo for funding the EnvAgro project (XG-IDI24-05/04). The work was further supported by the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT), with the projects UIDB/04683/2020, DOI: 10.54499/UIDB/04683/2020 and UIDP/04683/2020, DOI: 10.54499/UIDP/04683/2020 – ICT (Institute of Earth Sciences)



XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa  
Universidade de Aveiro  
29 julho > 2 de Agosto 2024

# **tema 4**

## **processos e ciclos (bio)geoquímicos na zona crítica terrestre**

## Elementos de terras raras associados a sedimentos com elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos, padrão geoquímico do Quadrilátero Ferrífero, SE (Brasil)

Lucas Leão<sup>1</sup>, Raphael Vicq Ferreira da Costa<sup>2</sup>, Teresa Valente<sup>2</sup>, Mariangela G. P. Leite<sup>1</sup>, Hermínio A. Nallini Júnior<sup>1</sup>, Rita Fonseca<sup>3</sup>, Patrícia Gomes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Universidade do Minho, Portugal

<sup>3</sup> Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade de Évora, Universidade de Évora, Portugal

### Resumo

Os elementos terras raras (ETR) são de grande interesse devidos às exclusivas propriedades químicas que possuem, tornando-os marcadores poderosos de processos geoquímicos fundamentais. Os padrões de fracionamento dos ETR são herdados de suas rochas/minerais originais, controlados por processos geoquímicos de adsorção, dissolução, precipitação e complexação, ou afetados por adições de ETR de deposição atmosférica ou distúrbios antropogênicos. Os ETR são reconhecidos como micropoluentes, sendo que a alta concentração desses elementos nos sedimentos fluviais pode ser atribuída a fontes antropogênicas além do intemperismo terrestre. Neste sentido, os ETR têm sido frequentemente usados para avaliar influências e fontes antropogênicas para águas ou sedimentos de rios, como por exemplo a atividade mineira. O Quadrilátero Ferrífero (QF) localiza-se na borda sul do Cráton São Francisco, com uma área de aproximadamente 7.000 km<sup>2</sup>. É a mais importante província mineral da região sudeste do Brasil, sendo conhecida mundialmente por sua diversidade de minérios (ferro, ouro, manganês, bauxita) e tipos litológicos. Esta diversidade está condicionada a uma complexa geologia, que naturalmente se traduz numa considerável diversidade geoquímica. Elevadas concentrações de elementos potencialmente tóxicos como As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn são encontradas em amostras de águas e sedimentos da região. No entanto, pouco se sabe sobre o padrão de distribuição dos ETR nos sedimentos fluviais do QF. Inserido neste contexto, o objetivo deste estudo é determinar características dos ETR+Y em amostras de sedimentos fluviais com concentrações elevadas de As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn afim de obter informações mais precisas sobre a fonte desses elementos, bem como evidenciar os padrões de fracionamento dos ETR nos sedimentos. Foram selecionadas 19 amostras de sedimentos de corrente, coletadas nos exultórios das bacias de 3ª ordem do QF, as quais foram submetidas ao processo de digestão total via savillex (mistura de HCl, HNO<sub>3</sub> e HF) e analisadas via ICP-MS. As concentrações médias de As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn são 162,8, 42,3, 511, 2889, 137,7, 33,19 e 90,3 mg/kg respectivamente. Todos os valores médios desses elementos são maiores do que os respectivos valores elementares da crosta terrestre. Amostras com altos níveis de As (>200 mg/kg) apresentaram anomalias positivas de Eu e Ce, o que é condizente com as características geológicas do Grupo Nova Lima, uma vez que o As nessa unidade está associado sobretudo a mineralizações sulfetadas de origem hidrotermal, remetendo a um ambiente redutor de alta temperatura. A mesma interpretação pode ser feita para as amostras que apresentaram concentrações de Co, Cr e Ni superiores a 100, 2000 e 500 mg/kg respectivamente. As amostras com elevadas concentrações de Mn (>4500 mg/kg) mostraram anomalias positivas de Eu e positivas e negativas de Ce, sendo tais relações características dos itabiritos da Formação Cauê. Em relação às amostras com elevadas concentrações de Pb (>50 mg/kg) e Zn (>140 mg/kg) observa-se elevado valor de ΣETR+Y. Destaca-se que estas amostras foram coletadas próximas a regiões com atividades industriais como siderurgias, sendo o efluente dessas possíveis fontes de ETR.

**Palavras-chave:** Elementos terras raras; Relações hidroquímicas; Sedimentos; Quadrilátero Ferrífero

# **tema 5**

**processos geoquímicos  
na dinâmica oceânica,  
atmosfera e alterações  
climáticas**

## Determinação de metais no material particulado atmosférico ( $MP_{10}$ ) do Distrito Federal, Brasil Central

Fernanda de Luca Santos do Prado<sup>1</sup>, Poliana Dutra Maia<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de Brasília (UNB), 70910-000, Brasília, Brasil

<sup>2</sup> Faculdade UnB Planaltina, Universidade de Brasília (UNB), Área Universitária n. 1-Vila Nossa Senhora de Fátima Planaltina, 73300-000, Brasília, Brasil

### Resumo

Entre os diversos poluentes da atmosfera está o material particulado (MP), composto por fontes mistas (crustais, de poeira rodoviária, industriais e/ou biogênicos). Estima-se que 4,2 milhões de mortes prematuras esteve atribuída à poluição do ar, principalmente à ocorrência do material particulado atmosférico na fração menor que  $2,5 \mu m$  ( $MP_{2,5}$ ). No Brasil, as principais fontes de emissão de MP são a queima de combustíveis fósseis e de biomassa, com predominância de black carbon, e dos íons sulfato, nitrato, amônia, potássio, cloreto e metais a depender do uso e ocupação do solo da região estudada. O objetivo deste estudo foi quantificar, pela primeira vez, metais no material particulado atmosférico na fração menor que  $10 \mu m$  ( $MP_{10}$ ) entre os anos de 2022 e 2023 no Distrito Federal (DF), Brasil Central. Para tanto, um total de 57 amostras foram coletadas em três localidades (Fercal, Zoológico e Rodoviária), utilizando membrana de vidro e amostrador High-Vol (fluxo de  $1 m^3 min^{-1}/24h$ ). No DF o monitoramento da qualidade do ar se restringe à quantificação gravimétrica de diferentes frações de MP (PTS,  $PM_{10}$  e fumaça) realizado pelo IBRAM desde 2005. Para determinação dos metais utilizou-se extração ácida ( $HNO_3$  e  $HCl$  5:2) assistida por micro-ondas e quantificação por ICP-MS. Para precisão e exatidão das análises foi utilizado o material certificado SRM1648a. Os elementos químicos que apresentaram recuperação entre 75 a 90 % e concentrações acima do valor do branco (somente membrana) foram: Mn, Fe, Cu, Sr e Cr. Valores de  $MP_{10}$  que ultrapassaram o valor máximo diário de  $50 \mu g/m^3$  (preconizado pela OMS) foram registrados na Rodoviária (estação de ônibus) e Fercal (zona cimenteira) no período da seca (quando a umidade relativa do ar é menor que 60%) conforme observado entre os anos de 2018 e 2019. As maiores concentrações de metais (em  $ng/m^3$ ) também foram observadas na seca, para o Cu nas localidades da Fercal e Rodoviária ( $707,63 \pm 220,91$ ,  $n=11$ ;  $30,74 \pm 16,51$ ,  $n=12$ , respectivamente) e para o Fe no Zoológico ( $47,43 \pm 19,68$ ,  $n=6$ ). Estes elementos estão relacionados com a fonte crustal/solo e poeira rodoviária que incluem queima de combustíveis fósseis, atividades de tráfego, processos metalúrgicos. Entretanto, independente do período amostrado, o Sr foi observado somente no  $MP_{10}$  da Fercal (variando de 54,11 a  $2.599 ng/m^3$ ,  $n = 11$ ) onde observa-se a extração de carbonato de cálcio, enquanto o Cr foi registrado somente no Zoológico (variando de 0,022 a  $0,727 ng/m^3$ ,  $n = 7$ ). Assim, observou-se variação espaço temporal do  $MP_{10}$  entre 2022 e 2023 e identificou-se o conteúdo metálico nas partículas do DF, as quais apresenta uma mistura de metais provenientes do solo e partículas geradas no tráfego.

**Palavras-chave:** Material particulado atmosférico; Metais; Qualidade do ar



## Geochemical characterization of sandstones and carbonates from the southeastern coast of the South Atlantic: as a tool for Holocene climate reconstruction

Mirian Cristina Oliveira da Costa<sup>1</sup>, Gabriela Oliveira Rosário<sup>1</sup>, Emmanoel Vieira da Silva Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense - Programa De Pós-Graduação em Geoquímica, Brasil

### Abstract

The Atlantic sedimentation patterns throughout the Holocene are not restricted to siliciclastic sedimentation but to extensive carbonate banks of complex origin on several coasts, such as the Brazil and Bahamas. The marine platform off the southeast coast of South America has sedimentary dynamics made up of siliciclastic and carbonate sediments, resulting in mixed sedimentation. The origin and dynamics of carbonate deposition processes are complex and the subject of several studies in recent decades, such as the stromatolites from Highborne Cay in the Bahamas, coral bank in Abrolhos, red algae bank on the Espírito Santo shelf and Foz do Amazonas in Brazil. Holocene sedimentation along the coast of Brazil has indications of mixed sedimentation on many beaches, mainly in regions without the direct influence of river sediment discharge, such as the deltas of the São Francisco River, Rio Doce, and Rio Paraíba do Sul. Mixed sedimentation on the coast of Espírito Santo is one of the processes responsible for the coastal sedimentary balance, due to the current low input of continental sediments. The cause of this sedimentary deficit is still completely unknown, but evidence points to natural causes, such as climatic and tectonic changes throughout the Holocene. Furthermore, environmental impacts in coastal regions, such as alteration of river channels and invasion of coastal vegetation areas, have increased erosion and flooding processes, posing environmental and socioeconomic risks in many riverside and coastal communities. The study aims at the mineralogical, geochemical, and isotopic characterization of carbonate banks associated with sandstones on the Espírito Santo coast for paleoenvironmental reconstruction throughout the Holocene, with the interpretation of cyclicity and fluctuations in relative sea level (RSL), climate, and oceanographic. Carbonate banks associated with sandstones constitute a unique landscape along this coast and are important for understanding sedimentary dynamics, in addition to constituting climate-regulating formations, which help reduce the concentration of carbon dioxide in the atmosphere. The preliminary study demonstrates changes in the RSL during the Late Holocene, from + 3.0 m between 4.000 and 3.600 cal. yr BP, +2.7 m between 3400 and 2600 cal. yr BP, then down to +0.6 m at 1200 cal. yr BP, and finally up to +1.6 ( $\pm 0.15$ ) m around 700–1000 cal. yr BP. This downward behavior is consistent with RSL curves proposed for other regions of South America, such as in Suriname and Guyana, Rio Grande do Norte, Argentine coast, and Uruguay coast. The geochemical evidence contributed to the understanding of the sedimentation dynamics in the South Atlantic, showing that input intensity and sediment type are correlated to changes in the RSL and the climate.

**Keywords:** Variation in NRM; Climate Change; Holocene; Sandstones; Carbonate Banks; Southeast Brazil Coast

## Variação diária do fluxo de CO<sub>2</sub> num lago vulcânico: Lagoa do Congro (São Miguel, Açores)

César Andrade<sup>1</sup>, Amanda Polck<sup>2</sup>, Fátima Viveiros<sup>1,2</sup>, José Virgílio Cruz<sup>1,2</sup>, Letícia Ferreira<sup>1</sup>, António Cordeiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> IVAR – Research Institute for Volcanology and Risks Assessment, University of the Azores, Ponta Delgada, Portugal

<sup>2</sup> FCT – Faculty of Sciences and Technology, University of the Azores, Ponta Delgada, Portugal

<sup>3</sup> CIVISA – Centre for Information and Seismovolcanic Surveillance of the Azores, Ponta Delgada, Portugal

### Resumo

Desde o início do Século XXI, os estudos sobre os gases de efeito de estufa ganharam maior importância pelo impacto que estes estão a ter nas alterações climáticas. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), um dos principais gases influenciadores deste processo, pode ter várias origens, nomeadamente, pode ser proveniente do manto, de rochas carbonatadas existentes na crosta terrestre ou ser resultado de atividade biogénica. Por este facto, tem vindo a intensificar-se vários estudos um pouco por todo o mundo para quantificar e determinar quais os valores de CO<sub>2</sub> emitidos para a atmosfera, bem como as suas origens. Os Açores, pela sua natureza vulcânica, são caracterizados por manifestações hidrotermais que resultam na libertação de gases vulcânicos para a atmosfera. Nesta sequência, têm sido realizados vários estudos sobre as emissões do fluxo de CO<sub>2</sub> quer nos solos, quer na superfície de lagos vulcânicos. A origem vulcânica dos Açores explica também a existência de inúmeros sistemas lacustres dispersos por várias ilhas. As estações permanentes de medição de CO<sub>2</sub> no solo instaladas em várias ilhas do arquipélago têm demonstrado que o CO<sub>2</sub> vulcânico apresenta variações cíclicas sazonais e diárias. O presente estudo visa verificar se as variações observadas ao nível do solo também se detetam nos sistemas lacustres. Assim, mediram-se as emissões de fluxo de CO<sub>2</sub> que são libertadas para a atmosfera durante um dia (das 11 horas do dia 21 de março de 2023 às 10 horas do dia 22 de março de 2023) na lagoa do Congro (através de dois perfis, um em áreas de menor profundidade e outro em zonas mais profundas), um maar localizado na ilha de São Miguel com comprimento máximo de 270 m e largura máxima 225 m, situado a 420 m de altitude. Os resultados, os primeiros desta natureza na região, demonstram efetivamente que existem oscilações diárias nos valores de CO<sub>2</sub> libertado para a atmosfera por esta massa de água, tendo-se registado os valores mais elevados no início da manhã entre as 6:00h e as 9:00h (32,4 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e também à noite entre as 21:00h e as 24:00h (29,0 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), e os valores mais baixos na hora de almoço (0,81 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e início da noite (3,32 g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Esta variação, ainda é mais evidente nos locais menos profundos do lago, indo de encontro aos resultados e relações com os processos já estudados e inerentes a este tipo de sistemas lacustres nomeadamente, a estratificação e origem térmica, onde o CO<sub>2</sub> fica aprisionado em profundidade no período mais quente do ano. Todos os valores medidos são de origem biogénica, justificados por análises de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} = -22.8\text{‰}$ ), e resultam principalmente da decomposição de matéria orgânica que ocorre no fundo do lago. As variações diárias poderão também ser induzidas pela fotossíntese, processo que ocorre durante o dia e onde as plantas e algas absorvem grandes quantidades de CO<sub>2</sub> com a presença da luz solar e desta forma libertam oxigénio. Ainda que estes resultados sejam preliminares, eles estão em linha com os resultados da desgaseificação difusa a partir do solo, onde também ocorrem variações ao longo do dia, resultado da interação com fatores de ordem meteorológica. Apesar de saber-se que durante as estações do ano (Verão e Inverno) os valores de fluxo de CO<sub>2</sub> emitidos à superfície de lagos vulcânicos variam significativamente devido à estratificação, os dados aqui apresentados sugerem que podem ocorrer variações nestas emissões também durante 24 horas. De forma geral, estes resultados apresentam alguma similaridade quando comparados com outros lagos vulcânicos dos Açores que apresentam a mesma origem do CO<sub>2</sub>, mas será necessário a realização de medições diárias (24h) para que se possa verificar se as variações e intervalos das emissões são semelhantes às encontradas pela primeira vez na Lagoa do Congro e assim haver melhor compreensão sobre as dinâmicas destas massas de água.

**Palavras-chave:** Açores; Lago; Fluxo de CO<sub>2</sub>; Dióxido de Carbono

## Geochemical investigation of petroleum hydrocarbons on urban beaches in Salvador

Naiana Dias dos Santos<sup>1</sup>, Ana Cecília de Albergaria Barbosa<sup>1</sup>, José Roberto Bispo de Souza<sup>2</sup>, Alexandre Barreto Costa<sup>1</sup>, Eduardo do Nascimento<sup>3</sup>, Felipe Mendonça<sup>1</sup>, Maria do Rosário Zucchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal University of Bahia – Postgraduate Program in Petroleum Geochemistry and the Environment, Brazil

<sup>2</sup> Federal University of Bahia – Institute of Earth and Environmental Physics, Brazil

<sup>3</sup> Federal University of Bahia – Institute of Humanities Arts and Sciences Professor Milton Santos, Brazil

### Abstract

Oil hydrocarbon pollution in coastal zones is recognized as one of the major environmental challenges due to its high pollution levels. In the ocean, its behavior and physicochemical characteristics undergo a series of natural weathering phenomena. Additionally, its spread is influenced by ocean currents and environmental conditions.

This study investigates whether molecular and isotopic alterations in oils resulting from natural processes can be identified and correlated. For this purpose, three beaches were chosen for the collection of oil residues: Ondina (PO), Amaralina (PA), and Paciência (PP), which are part of the coastline of the city of Salvador, Bahia, Brazil. In the laboratory, the samples were diluted in dichloromethane and processed in a centrifuge to adequately separate the sand contained in the oil due to the difference in density. Subsequently, the supernatant was filtered to remove any particles that might still be present in the oil. For characterization, after obtaining the saturated fraction, it was analyzed using a gas chromatograph coupled with a mass spectrometer (GC-MS). To analyze isotopic ratios using a gas chromatograph coupled with an isotope ratio mass spectrometer (GC-IRMS), the solutions containing the saturated fraction were purified using a urea adduct. The chromatographic profiles of the oils collected from the three beaches showed similarity and indicated a Pristane/Phytane ratio for PO, PA, and PP beaches, varying as  $(0.50 \pm 0.01)$ ,  $(0.50 \pm 0.02)$ , and  $(0.51 \pm 0.01)$ , respectively. These values suggest the oil originates from an anaerobic sedimentary paleoenvironment, predominantly carbonate and hypersaline marine environments. The n-C<sub>17</sub>/Pristane and n-C<sub>18</sub>/Phytane ratios varied respectively as  $(4.46 \pm 0.62)$ ,  $(5.14 \pm 0.22)$ ,  $(5.39 \pm 0.10)$  and  $(2.21 \pm 0.33)$ ,  $(2.56 \pm 0.12)$ ,  $(2.66 \pm 0.06)$ . These values indicate that this oil underwent a biodegradation process. The n-C<sub>17</sub>/n-C<sub>27</sub> ratio varied as  $(2.54 \pm 0.11)$ ,  $(2.97 \pm 0.25)$ , and  $(3.15 \pm 0.09)$ , indicating algal influence on the organic matter. The  $\delta^{13}\text{C}$  values for the linear n-alkanes (n-C<sub>16</sub> to n-C<sub>30</sub>) for PO, PA, and PP beaches were  $(-28.63 \pm 0.14)$ ,  $(-28.91 \pm 0.10)$ , and  $(-29.35 \pm 0.35)$  ‰, respectively. The isotopic values are similar to those found by other authors following the 2019 disaster, suggesting that the analyzed oil may originate from Venezuela. The oily material found on the beaches degraded over time, leading to <sup>13</sup>C depletion in the residual fraction.

Geochemical analyses indicate that the oil comes from an anoxic depositional environment and is possibly not of Brazilian origin, showing some degree of weathering according to molecular and isotopic analysis of aliphatic compounds. These initial data help understand the source, distinctive properties, and degradation of the oil. These results can be useful for assessing the trajectory of this contaminant to the coast by applying a simulation model using the OpenDrift software. This integration will enhance the accuracy of oil dispersion simulations, allowing for a more precise analysis of the oil's route and its interaction with the marine environment.

**Keywords:** Oil; Contamination; Beach; Stable isotopes; OpenDrift

## Desenvolvimento de protocolos para estudo da dinâmica do carbono do solo utilizando a técnica $^{14}\text{C}$ -AMS no LAC-UFF

Renata Jou<sup>1</sup>, Mariana da Silva<sup>1</sup>, Fabiana Oliveira<sup>1</sup>, Kita Macario<sup>1</sup>, Mariana Vezzone<sup>2</sup>, Thamires Bernardo<sup>2</sup>, Roberto Meigikos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Radiocarbon Laboratory, Fluminense Federal University, Niterói-RJ-Brazil

<sup>2</sup> Laboratory of Radioecology and Environmental Changes, Fluminense Federal University, Niterói-RJ- Brazil

### Resumo

Ao longo das últimas décadas, os mecanismos e as escalas de tempo envolvidos na estabilização da matéria orgânica em solos e sedimentos têm sido amplamente estudados. Solos e restos vegetais superficiais armazenam cerca de 2 ou 3 vezes a quantidade de carbono presente no  $\text{CO}_2$  atmosférico. O  $\text{CO}_2$  produzido no solo representa uma das maiores contribuições para as trocas de carbono no ambiente, trazendo implicações para questões como o aquecimento global. Para saber o quão rápido ele pode se estabilizar e conhecer a dependência das reservas de carbono com as mudanças climáticas, deposição de nutrientes e controle da vegetação, utiliza-se marcadores como o carbono 13 (estável) ou o carbono 14 (radioativo). Nesse sentido, o carbono 14 não apenas pode ser usado como traçador desses processos, mas representa uma das poucas ferramentas capazes de permitir o estudo das trocas de carbono entre ecossistemas terrestres e a atmosfera em escalas de tempo que vão de anos e décadas a séculos e milênios. O presente trabalho tem o objetivo de implementar protocolos de fracionamento da matéria orgânica para estudar a dinâmica e os estoques de carbono no solo, através da medição do radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) com espectrômetro de massa com acelerador ( $^{14}\text{C}$ -AMS). A técnica  $^{14}\text{C}$ -AMS possibilita a medição de amostras muito pequenas, onde miligramas de material são suficientes para a análise, permitindo a datação de amostras raras ou escassas. Amostras de solo com diferentes vegetações de cobertura foram coletadas da Fazenda-Escola da UFF para o desenvolvimento dos protocolos no LAC-UFF.

**Palavras-chave:** Dinâmica do carbono no solo;  $^{14}\text{C}$ -AMS; Turnover times; Radiocarbon

## Dynamics of petroleum hydrocarbons in environmental matrixes: study and influence of weathering

Naiana Dias dos Santos<sup>1</sup>, Ana Cecília de Albergaria Barbosa<sup>1</sup>, José Roberto Bispo de Souza<sup>2</sup>, Alexandre Barreto Costa<sup>1</sup>, Luís Felipe Mendonça<sup>1</sup>, Maria do Rosário Zucchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal University of Bahia – Postgraduate Program in Petroleum Geochemistry and the Environment, Brazil

<sup>2</sup> Federal University of Bahia – Institute of Earth and Environmental Physics, Brazil

### Abstract

Oil, when entering the marine environment, immediately triggers weathering processes characterized by the complex interaction of physical, chemical, and biological actions that transform the properties of this contaminant. These processes are highly influenced by various factors, including climate, ocean currents, exposure time, temperature, and microbial activity. In particular, oil spills near the coast can result in long-term environmental impacts. In this context, this study proposes to investigate molecular and isotopic changes in saturated and aromatic hydrocarbons to identify the degree of weathering caused by the degradation of this contaminant when in contact with environmental matrices.

For this purpose, a laboratory oil spill simulation scheme was set up. The oil used was from the Campos Basin, Bahia, Brazil. To observe the behavior of oil in environmental media, two experiments were conducted: the first experiment consisted of water and oil in a 1:20 ratio of oil to water, and the second experiment used oil and natural wet mangrove sediment in the same ratio as the first. Two UV lamps, with an intensity of 25 W/m<sup>2</sup>, were used to simulate sunlight, in a regime of 12 hours on and 12 hours off. Sampling was done at 7, 14, 21, 30, 45, and 60 days of experimentation. The containers were used individually to maintain the sample's integrity and avoid disturbing the medium at each withdrawal. The samples were stored under refrigeration for appropriate treatment. After separating the saturated and aromatic fractions, they were analyzed by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). For the analysis of isotopic ratios in Gas Chromatography coupled to Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-IRMS), the solutions containing the saturated fraction underwent crystallization by urea adduct.

Analyzing molecular and isotopic changes in saturated and aromatic hydrocarbons due to oil degradation in marine environments can assist in interpreting significant weathering and contamination patterns. Additionally, the data obtained through analytical techniques can provide valuable insights into the evolution of oil over time, allowing for the prediction of future trends and the development of effective mitigation and adaptation strategies. Understanding the degradative effects that oil undergoes in marine environments is essential to protect vulnerable coastal ecosystems, such as mangroves and coastal zones from environmental damage that can often be irreversible.

**Keywords:** Weathering; Petroleum; Marine ecosystem; Contamination; Stable Isotopes

## Proveniência de sedimentos na costa sul-sudeste do Brasil: uma perspectiva a partir dos elementos terras raras

Juliana Ferreira de Oliveira<sup>1</sup>, Rubens Cesar Lopes Figueira<sup>2</sup>, Michel Michaelovich de Mahiques<sup>2</sup>, Flávio Machado Souza de Carvalho<sup>2</sup>, Márcia Caruso Bicego<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, Brasil

<sup>2</sup> Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, Brasil

### Resumo

Este estudo teve como objetivo investigar a proveniência sedimentar nas áreas de mudbelts (depocentros de lama) da costa Sul e Sudeste do Brasil. O foco principal do trabalho foi na concentração de elementos de terras raras e a composição relativa dos principais minerais de argila em sedimentos. A partir disso, o objetivo deste trabalho foi compreender a dinâmica sedimentar e a influência do rio de La Plata na região sul-sudeste do Brasil. Um total de 31 amostras de sedimento superficial foram coletados, congelados e liofilizados. Os sedimentos foram secos e moídos em um almofariz de ágata até passarem por uma peneira de malha 200 (74 µm). Os elementos terras raras foram determinados por ICP-MS (Agilent 7500CE) e os resultados foram normalizados pela concentração da UCC (Upper Continental Crust). Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro do tipo Bragg-Brentano (Bruker D8 ADVANCE). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão em água deionizada que permitiu a eliminação de halita (NaCl). Para a fase argilosa, alíquotas da suspensão foram colocadas sob uma lâmina de vidro e secas à temperatura ambiente. Para confirmar a presença de esmectita, as lâminas de vidro foram submetidas a saturação com etilenoglicol por 12 horas. Os resultados revelaram uma maior concentração de elementos terras raras leves em relação às amostras localizadas mais ao sul da região de estudo (latitudes 28°S a 33°S). Notavelmente, um fenômeno de fracionamento entre ítrio e hólmio foi observado em amostras coletadas em latitudes superiores a 28°S, particularmente entre 28°S e 31°S, coincidindo com o período em que a pluma do Rio da Prata se estende apenas durante o inverno. Uma análise mineralógica com base nos resultados da difratometria de raios-X mostrou variações na relação caulinita/esmectita. Amostras coletadas ao sul de 27°S exibiram uma relação mais alta, indicativa de predominância de illita na porção sul. Estudos anteriores estabeleceram a illita como o mineral de argila predominante no aporte da bacia do rio de La Plata. Os resultados confirmaram a influência do rio de La Plata nas faixas de lama, particularmente até a latitude 28°S. Além disso, entre as latitudes 24°S e 27°S, observamos uma contribuição de sedimentos transportados pela Corrente Costeira do Brasil (CCB), sugerindo o rio Paraíba do Sul como uma provável fonte de sedimentos para a região.

**Palavras-chave:** Terra raras; Sedimentos; Mudbelts; Rio de La Plata; Sul-sudeste do Brasil

**Agradecimentos:** à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro por meio dos projetos 2015/17763-2 e 2020/14356-5



## Caracterização Geoquímica do evento anóxico oceânico 1b na Bacia do Araripe (Brasil)

Danielle Marques-Lima<sup>1</sup>, Lília D Sabaraense<sup>2</sup>, Carolina Fonseca<sup>1</sup>, Aristóteles M. Rios-Netto<sup>3</sup>, João G. Mendonça Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica (LAFO), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>3</sup> Laboratório de Micropaleontologia Aplicada (MicrA), Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

### Resumo

A deposição de black shales a nível global é o marcador litoestratigráfico de Eventos Anóxicos Oceânicos (Oceanic Anoxic Events - OAE) sendo o limite Aptiano-Albiano caracterizado pela ocorrência do EOA 1b. Este evento engloba quatro níveis de black shale, concordantes com um conjunto de excursões de  $\delta^{13}\text{C}$ , caracterizando os subeventos Jacob, Killian, Paquier/Urbino e Leenhardt. Neste estudo é apresentada uma abordagem multivariada para a caracterização do OAE 1b (Aptiano-Albiano) na Bacia do Araripe (poço de sondagem 2-AP-2-CE, Brasil), integrando técnicas de palinofácies, e geoquímica (isótopos de carbono, Carbono Orgânico Total-COT, FUS-ICP e FUS-MS). O OAE 1b foi identificado no perfil isotópico de carbono, no querogênio isolado ( $\delta^{13}\text{C}$  querogênio), exibindo uma excursão negativa de  $\sim 3.0\text{‰}$  nos folhelhos da Formação Romualdo. Na sucessão sedimentar estudada, o intervalo que precede o OAE 1b apresenta uma grande heterogeneidade de condições paleoambientais. A base do testemunho, representada pela Formação Ipubi, é caracterizada pela predominância de Matéria Orgânica Amorfa (MOA) derivada de vegetais superiores terrestres, sugerindo um ambiente de deposição restrito e pobre em oxigênio. Os altos valores de COT e os fatores de enriquecimento (EF) para molibdênio ( $\text{EF}_{\text{Mo}}$ ), vanádio ( $\text{EF}_{\text{V}}$ ) e urânio ( $\text{EF}_{\text{U}}$ ) são consistentes com um ambiente deposicional anóxico. A Formação Romualdo, por sua vez, é caracterizada por um ambiente óxico com um alto aporte sedimentar de vegetais superiores terrestres (Grupo Fitoclasto) e presença de microplâncton de água doce do tipo *Pediastrum* sp., indicando uma fácies orgânica composta principalmente por material continental. Os valores de COT,  $\text{EF}_{\text{U}}$ ,  $\text{EF}_{\text{Mo}}$  e  $\text{EF}_{\text{V}}$  são baixos, corroborando o ambiente proposto. Durante o OAE 1b, as amostras da base são caracterizadas por uma fácies orgânica dominada por MOA de vegetais superiores terrestres, com altos valores de  $\text{EF}_{\text{Mo}}$ ,  $\text{EF}_{\text{V}}$ ,  $\text{EF}_{\text{U}}$  e COT sugerindo um ambiente deposicional anóxico e restrito. Para o topo da excursão isotópica, observa-se uma recuperação progressiva do sistema materializada por uma mudança na fácies orgânica. Primeiramente, observa-se o predomínio de MOA de microplâncton de água doce (corroborada pelos indicadores de paleoprodutividade de níquel,  $\text{EF}_{\text{Ni}}$ , cobre,  $\text{EF}_{\text{Cu}}$ , e zinco,  $\text{EF}_{\text{Zn}}$ ), indicando a passagem de uma condição anóxica para uma condição disóxica-óxica (com estratificação da coluna de água). Em seguida o sistema evolui para uma deposição rica em matéria orgânica pertencente ao Grupo Fitoclasto num ambiente óxico de alta energia, sendo esta transição confirmada pela diminuição nos valores de  $\text{EF}_{\text{U}}$ ,  $\text{EF}_{\text{V}}$ ,  $\text{EF}_{\text{Mo}}$  e COT. Após o OAE 1b, o ambiente se caracteriza essencialmente por fácies óxicas de alta energia, apresentando um predomínio de matéria orgânica derivada de vegetais superiores terrestres (Grupo Fitoclasto). Estas condições deposicionais são confirmadas pelos indicadores redox e baixos teores de COT. Além disso, os proxies de paleoprodutividade demonstram valores oscilantes, porém consistentemente inferiores em relação ao intervalo anterior. Assim, o OAE 1b na Bacia do Araripe é caracterizado por uma fase inicial no aumento da quantidade de matéria orgânica, indicado pelos altos valores de COT, seguida por uma redução gradual desses valores em direção ao topo. Essa tendência sugere uma restauração do  $\delta^{13}\text{C}$  e das condições paleoambientais pré- evento.

**Palavras-chave:** EOA 1b; Aptiano-Albiano; Matéria orgânica; Isótopos; Anoxia



## Particularidades mineralógicas e geoquímicas das Margas Chocolate do Toarciano inferior da Bacia Lusitânica

João Peixoto<sup>1,2</sup>, Luis Duarte<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Coimbra, Portugal

<sup>2</sup> Centro de Ciências do Mar e do Ambiente (MARE), Portugal

### Resumo

O Toarciano inferior da Bacia Lusitânica (Portugal Central) regista uma das variações sedimentológicas mais marcantes do Jurássico Inferior e Médio de natureza carbonatada. Entre as diversas unidades aflorantes na bacia, realça-se uma fácies muito peculiar, designada de Margas Chocolate (MC), inserida na base do membro Calcários Nodulosos em Plaquetas da Formação de S. Gião, registada essencialmente na porção mais setentrional da bacia. As MC exibem uma espessura que não ultrapassa os 10 metros, mostrando uma sucessão composta por margas acastanhadas, sem aparente variabilidade sedimentológica. Contrariamente às unidades enquadrantes, é extremamente pobre em macrofauna bentónica e nectónica, num contexto associado ao evento anóxico oceânico do Toarciano, reconhecido à escala global. Para um melhor entendimento do que representa esta unidade em termos sedimentares e paleoambientais, o presente trabalho recorre a dados mineralógicos (a partir de Difração de Raios-X) e de 41 elementos traço analisados em amostras das MC e nas duas unidades adjacentes, aflorantes no perfil de Alcabideque (região de Condeixa).

A análise mineralógica das MC mostra uma redução da calcite face às demais unidades (valor mínimo de 32,1%), sendo contíguo a um incremento de quartzo (de 6% a 21,8%) e de moscovite/ilite (de 6% a 29,1%). Relativamente a feldspatos-K, a expressão da microclina também aumenta nas MC (de 3% a 10,1%). Os restantes argilominerais mostram que a caulinite aumenta com uma amplitude quase igual à microclina (de 5,3% a ~12,7%), e é complementada com uma baixa presença de clorite-vermiculite, mas que ainda assim, aumenta nas MC (< 1,4%). Outro aspeto importante é a ocorrência de dolomite apenas nas MC (até 6,2 %). Na associação mineralógica das MC evidencia-se a ausência de sulfuretos e de óxidos de ferro. Estes resultados comprovam que as MC têm uma composição mais terrígena face ao resto da sucessão toarciana, o que permite aferir que a sua proveniência é extrarformacional à bacia.

Em termos geoquímicos, existe uma série de elementos que mostram uma variabilidade igualmente notável nas MC, onde as suas concentrações quase duplicam relativamente ao resto da sucessão (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Rb, Sc, V, Y e Zr). Dos dados definem-se em particular dois importantes proxies: os de condição redox e os de paleoprodutividade. Os primeiros são estabelecidos pelos aumentos de Co (8,2 a 27,7 ppm), Cr (38,0 a 81,5 ppm), Cu (14,1 a 43,9 ppm), Ni (16,7 a 35,7 ppm) e V (53,9 a 110,6 ppm), uma vez que tendem a ser insolúveis quando se depositam em condições redutoras. O Ba, um excelente marcador de paleoprodutividade, mostra um aumento considerável nas MC (111,9 a 208,1 ppm). Apesar desta singularidade geoquímica, o que permite evidenciar as MC, também, como uma fácies muito particular, a variabilidade apresentada pelos elementos indicadores de condições redox contradizem os dados conhecidos de carbono orgânico total, bem como a ausência de sulfuretos.

**Palavras-chave:** Margo-calcários; Análise mineralógica; Elementos traço; Toarciano; Bacia Lusitânica



**XVI Congresso de Geoquímica  
dos Países de Língua Portuguesa**  
Universidade de Aveiro  
29 julho > 2 de Agosto 2024

# **tema 6**

## **métodos analíticos, geoestatísticos e geocronologia**

## **Geoquímica e geoquímica isotópica (U-Pb e Sm-Nd) do vulcanismo bimodal do Rifte Araí, Norte da Faixa Brasília, Margem Oeste do Cráton do São Francisco**

Clevertton Correia Silva<sup>1</sup>, Valmir da Silva Souza<sup>1</sup>, Nilson Francisquini Botelho<sup>1</sup>, Joane Almeida da Conceição<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade de Brasília; Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia

<sup>2</sup> Universidade Federal do Oeste da Bahia; Núcleo de Geologia

### **Resumo**

A Faixa Brasília é uma importante unidade geotectônica regional que ocupa grande parte do Brasil Central. Na porção norte da Faixa Brasília, bordejando a porção oeste do Cráton do São Francisco, ocorre um rifte intracontinental Paleoproterozóico denominado Araí. Nessa região, durante o Estateriano, foi gerado um grande volume de rochas vulcânicas de composição bimodal (riolito-basalto), distribuídas na porção basal do Grupo Araí que, juntamente com rochas siliciclásticas, compõem a Formação Arraías. Neste trabalho apresentamos os dados geoquímicos e isotópicos (U-Pb e Sm-Nd) das rochas vulcânicas da Formação Arraías. As rochas félsicas são ácidas (66,10-76,60% de SiO<sub>2</sub>), e possuem conteúdos variados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,79-14,25%) e ΣK<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O (2,63-8,23%). São alcalinas e subalcalinas e, classificam-se como dacito, riolito, álcali riolito. Em diagrama normalizado pelo condrito, estas rochas ácidas são enriquecidas em ETRL em relação aos ETRP, com as expressivas anomalias negativas de Eu (Eu/Eu\* = 0,26-0,53) indicando um importante fracionamento dos feldspatos. Nos diagramas para os ambientes tectônicos, as rochas ácidas exibem afinidades com as de ambiente intraplaca a pós-colisional. Análises U-Pb em zircão permitiu concluir que vulcanismo ácido da Formação Arraías ocorreu por volta de 1782 ± 11 Ma. As rochas básicas apresentam conteúdos variados de SiO<sub>2</sub> (49,72-54,57%), MgO (5,20-7,17%), CaO (6,49-9,98%), V (167-240 ppm) e Ni (46-140 ppm), bem como valores anômalos em quartzo e hiperstênio normativos. São classificadas como basaltos a andesito basaltos. Em spidergramas normalizados, essas rochas mostram-se fortemente enriquecidos em LILE e ETRL em relação aos ETRP, com altas razões de La/YbN (6,40-10,40), expressivas anomalias negativas de Sr, Nb e Ti. Em diagramas discriminantes, para os ambientes tectônicos, as rochas basálticas da Formação Arraías alocam-se no campo daquelas geradas em um ambiente intraplaca e associados a processos de contaminação com as rochas do embasamento. Tal contaminação, é evidenciada pela presença de zircões herdados com idades U-Pb por volta de 2221 ± 14 Ma, obtidas por LA-ICPMS, que diferem das idades U-Pb em zircão de 1783 ± 17 Ma, interpretada como a idade de cristalização dos basaltos. Além disso, os baixos valores εNd(T) (-6,78 a -4,89) confirmam o processo de contaminação promovido, principalmente, pelas rochas da crosta continental atenuada, durante a gênese e/ou subida magma basáltico responsável pela geração das rochas basálticas da Formação Arraías. A partir dos dados acima, podemos inferir que a formação do Rifte Araí envolveu um expressivo magmatismo que gerou vulcanismo bimodal da Formação Arraías, normalmente associadas a granitos Tipo A mineralizados a cassiterita e ETRs da Suíte Intrusiva Pedra Branca (1,77-1,74 Ga).

**Palavras-chave:** Vulcanismo Bimodal; Rifte; Paleoproterozoico; Estateriano; Grupo Araí

## U-Pb and Lu-Hf data in zircon from the Douro-Beiras Supergroup (North of the Porto-Viseu Metamorphic Belt, Central Iberian Zone)

Beatriz Cotrim<sup>1,2</sup>, Telmo M. Bento dos Santos<sup>1,2</sup>, Jean M Lafon<sup>3</sup>, Maria Rosário Azevedo<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Dom Luiz (IDL), Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>2</sup> DG-FCUL – Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal

<sup>3</sup> Laboratório de Geologia Isotópica-Pará-Iso, IG-UFPa, 66075-110, Belém, Pará, Brasil

<sup>4</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3800-003 Aveiro, Portugal

### Abstract

The Central Iberian Zone (CIZ) is mostly composed of metasediments from the Douro-Beiras Supergroup (DBSG) and Variscan syn- to post-D<sub>3</sub> granitoids. The DBSG is mostly a low-grade metasedimentary sequence of Ediacaran to Cambrian age, which can be divided into two main domains: the Beiras Group (BG), to the South, with a Neoproterozoic age and a more juvenile contribution and the Douro Group (DG), to the North, usually envisaged as being younger, with more contribution from recycled sources, reflected by older model ages (Villaseca et al., 2014). The boundary between them is still in debate, with one of the hypotheses being the high-grade Porto-Viseu Metamorphic Belt (PVMB; Villaseca et al., 2014; Bento dos Santos et al., 2021). To test this hypothesis, 2 samples of metasediments, both placed to the North of this boundary, but each considered part of DG or BG units in terms of stratigraphic correlations, were collected. Their zircon U-Pb age patterns and Hf isotopic data in zircon are now compared to previous data from rocks that are undisputedly DG or BG units. Sample FP-ZCI 16A is a conglomerate from São Domingos Formation (DG; Meireles et al., 2019). It has a maximum deposition age (MDA) of  $579.4 \pm 2.5$  Ma (N=12; MSWD=0.000, p=0.994). Three zircons provide younger  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  dates of 510, 533 and 545 Ma. Sample FP-ZCI 22 is a greywacke from Gravato Formation (BG; Meireles et al., 2020). It has a MDA of  $577.6 \pm 4.5$  Ma (N=6; MSWD=0.0015; p=0.97). Regarding the Lu-Hf isotopes in zircon, FP-ZCI 22  $\epsilon\text{Hf}(t)$  values vary between -21.5 till +13.1, whilst for FP-ZCI 16A vary between -7.6 to +4.3. Both samples show  $\epsilon\text{Hf}(t)$  dispersion in ages between 550 and 750 Ma, varying from positive to negative values. Zircons older than 750 Ma only exhibit negative values. Our new samples were compared to previous data from DG or BG. In probability density plots (PDP), DG samples tend to have sharp peaks in the Neoproterozoic and at the Ediacaran - Cambrian transition, and few Stenian-Tonian ages (5 to 19%), whereas the BG tends to have a main peak followed by a succession of peaks with lesser relevance near the Ediacaran - Cambrian transition, with Stenian-Tonian ages up to 43%. The PDP of FP-ZCI 16A is similar to DG, whereas FP-ZCI 22 is similar to BG, which is consistent with the stratigraphic assumptions. Regarding the Hf isotopes in zircon, DG has  $\epsilon\text{Hf}(t)$  ranging from -21.2 to +4.9, whereas BG has  $\epsilon\text{Hf}(t) = -21.4$  to +11.8 (Teixeira et al., 2011). FP-ZCI 22 has values identical to BG, exhibiting more positive  $\epsilon\text{Hf}(t)$  values, whilst FP-ZCI 16A has less positive  $\epsilon\text{Hf}(t)$  values, which is similar to DG. DG and BG show crustal reworking, with BG samples indicating additional juvenile sources during the Cadomian event. Therefore, taking into account the Hf isotopes in zircon and PDP distribution of U-Pb ages, we conclude that FP-ZCI 16A is more connected to DG, whereas FP-ZCI-22 is associated with BG, which implies that the assumptions regarding the limit of the 2 basins in the DBSG must be reassessed.

**Keywords:** U-Pb Geochronology; Central Iberian Zone; Detrital zircons; Lu-Hf isotopes; Douro-Beiras Supergroup

**Acknowledgment:** This work was funded by the Portuguese Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) I.P./MCTES through national funds (PIDDAC) – UIDB/50019/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDB/50019/2020>), UIDP/50019/2020 (<https://doi.org/10.54499/UIDP/50019/2020>), LA/P/0068/2020 (<https://doi.org/10.54499/LA/P/0068/2020>) and through scholarship 2020.04436.BD (<https://doi.org/10.54499/2020.04436.BD>). The authors would also like to thank J.M.M. Neto and J.A.E. Pinto, technicians Joelma, Bruno, Giselle, and Ana Paula for their support through all stages of preparation of the samples and image acquisition, as well as U-Pb and Lu-Hf analyses at Federal University of Pará

## Medidas preliminares de razões isotópicas de lítio e boro por TOF-SIMS em turmalinas oriundas da Província Borborema, Estado do Ceará, Brasil

José de Araújo Nogueira Neto<sup>1</sup>, Paulo Roberto Gonçalves da Silva<sup>2</sup>, Gisane Gasparoto<sup>2</sup>, Itália Vallerini Barbosa<sup>2</sup>, Vinicius Ferraz Guimarães<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) – Universidade Federal de Goiás (UFG) e Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Brasil

<sup>2</sup> Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) – Universidade Federal de Goiás (UFG), Brasil

### Resumo

Este trabalho exhibe resultados preliminares, na tentativa de estabelecer-se uma técnica alternativa para medidas de razões isotópicas (isótopos estáveis) em minerais. No caso específico foram realizadas aquisições das razões de lítio e boro em turmalinas oriundas de pegmatitos da Província Borborema, situados no estado do Ceará, Brasil. As medidas foram obtidas por técnica de espectrometria de massas de íons secundários (SIMS), utilizando um espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF), acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução, o qual é constituído por uma coluna de elétrons com canhão de emissão por efeito de campo (FEG-SEM), uma coluna de feixe de íon focado (FIB) em um arranjo FIB-SEM, além de detectores de elétrons secundários (SED), retroespalhados (BED), transmitidos (STEM), um detector de EDS de grande área, e um detector hiperespectral para análises por catodoluminescência (CL). Para a aquisição de espectros de massas por TOF-SIMS, a coluna de feixe focado de íons de Xenônio fornece os íons primários que impactam a superfície da amostra. O uso de um feixe de Xenônio permite uma alta taxa de pulverização do material em análise, além de praticamente não implantar íons primários na amostra. O arranjo em duas colunas no FIB-SEM, permite o uso do feixe de elétrons para a compensação da carga que surge em amostras não condutoras como resultado da incidência dos íons provenientes do feixe de íon focado, durante a aquisição dos espectros de massas. Além disso, a presença de um detector de EDS, em conjunto com os detectores de elétrons retroespalhados permite a aquisição de imagens de contraste composicional e mapas de distribuição de elementos, o que fornece suporte para a prospecção da amostra e a escolha dos locais de aquisição dos espectros de massas. A preparação das amostras para a análise segue o mesmo protocolo que as análises por EDS/WDS realizadas em microsonda eletrônica. Medidas para a razão isotópica  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  resultaram no valor médio de 0,0872, e a razão isotópica  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  de 0,252 em média. Tais valores estão coerentes com os limites de variação das razões observadas na natureza, o que indica viabilidade do arranjo experimental empregado para a medida de razões isotópicas de elementos leves. Por outro lado, no caso de elementos mais pesados, a investigação de razões isotópicas torna-se mais difícil pela menor probabilidade de detecção destas partículas por TOF-SIMS, além da dificuldade acarretada por nuclídeos interferentes, não distinguíveis, devido à limitação do poder de resolução alcançável, com cerca de  $10^{-4}$  (FWHM) nas situações mais favoráveis. A próxima etapa do estudo requer o uso de padrões com razões isotópicas conhecidas, visto que a técnica de espectroscopia de massas por íons secundários fornece resultados dependentes da matriz da amostra em análise. Assim, serão utilizados padrões de turmalina a exemplo do IAEA-B-4 do International Atomic Energy Agency com razão isotópica do boro.

**Palavras-chave:** Razões isotópicas; Lítio; Boro; Turmalina; TOF-SIMS

## Análise comparativa de dois métodos de capacidade de troca catiónica em argilas

Tiago Pinho<sup>1</sup>, Slavka Andrejkovičová<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Resumo

Uma argila é um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fina ( $< 2 \mu\text{m}$ ) entre os quais se destacam os minerais argilosos, que são essencialmente filossilicatos hidratados. Estes, na sua grande maioria, resultam da alteração dos silicatos das rochas primárias, em particular feldspatos. Uma argila pode ser dividida em duas partes, sendo uma constituída pelos minerais argilosos e outra pelos não argilosos, como silicatos, carbonatos, óxidos, sulfatos e sulfuretos. As proporções destas duas partes variam consoante a geologia dos depósitos onde a argila se encontra. A capacidade de troca catiónica (CTC) é uma das características básicas das argilas e dos minerais argilosos. Esta determina várias propriedades físicas e químicas das argilas e minerais argilosos, como por exemplo, troca e transporte de catiões, hidratação e dilatação, e tem implicações em aplicações tais como em barreiras geotécnicas e em peloterapia, entre muitas outras. De forma a aferir a viabilidade de utilização de dois métodos de CTC diferentes, cinco amostras de argilas foram caracterizadas, três provenientes de afloramentos portugueses, tais como Bustos (duas amostras) e Benavila (uma amostra) e duas adquiridas à *The Clay Mineral Society* (duas amostras padrão de montmorilonite). Foram realizados ensaios de caracterização granulométrica (tamanho das partículas e sedigraph), de caracterização mineralógica (Difração de Raios X - DRX, de agregados orientados e não orientados), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e de caracterização química (Fluorescência de Raios X - FRX). Para além destes ensaios, também foi calculada a CTC das amostras através do método de saturação da amostra com acetato de amónio e através do método trietilenotetramina de cobre (Cu-trien). Em relação à textura, a amostra proveniente do afloramento de Benavila apresenta uma composição franco argilosa, enquanto todas as outras amostras apresentam uma composição muito argilosa. A partir da análise mineralógica da fração  $< 63 \mu\text{m}$  conclui-se que todas as amostras apresentam uma composição onde dominam os filossilicatos e o quartzo, sendo que no caso da amostra proveniente do afloramento de Benavila também contém quantidades consideráveis de calcite. Em relação à composição em minerais argilosos, é possível identificar esmectite em todas as amostras. No caso das amostras provenientes do afloramento de Bustos também apresentam illite e caulinite. Através da análise dos dados químicos conclui-se que os elementos maiores com os teores mais elevados são:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são os mais abundantes em todas as amostras, o que significa que existe um predomínio de silicatos, mais concretamente, os filossilicatos hidratados. Através dos métodos de CTC realizados, concluiu-se que os valores de CTC obtidos através do método Cu-trien das amostras padrão (84,7 e 77,3 meq/100g) são bastantes próximos dos teóricos fornecidos pela *The Clay Minerals Society* (84,4 e 76,4 meq/100g), ao contrário do que acontece com os valores de CTC obtidos através do método de saturação da amostra com acetato de amónio (19,9 e 44,3 meq/100g). Assim entre os dois métodos analisados, o método Cu-trien apresentou resultados mais adequados para a sua utilização..

**Palavras-chave:** Minerais argilosos; Método de saturação da amostra com acetato de amónio; Método trietilenotetramina de cobre (Cu-trien)



## The relevance of metallic species for monitoring acidity in mine waters: statistical modeling for highly contaminated sites

Ana Barroso<sup>1</sup>, Teresa Valente<sup>1</sup>, Amélia Paula Marinho-Reis<sup>1,2</sup>, Isabel Margarida H. R. Antunes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICT – Institute of Earth Sciences, pole of University of Minho, University of Minho, Braga, Portugal

<sup>2</sup> GEOBIOTEC, Geosciences Department, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

### Abstract

Acid mine drainage (AMD) challenges the global mining industry due to its severe environmental impact on aquatic ecosystems, water resources, and soils. Areas affected by AMD are typically characterized by high acidity, low pH ( $< 3$ ), and elevated concentrations of sulfate and metals (Fe, Al, Mn, and others). Monitoring and predicting water acidity in AMD systems is critical for assessing environmental impacts and implementing effective mitigation strategies. However, the high concentrations of dissolved metals in waters affected by AMD can affect acidity levels, making them potentially suitable indicators and predictors of water acidity.

The present study introduces a statistical approach with important potential in estimating the acidity of water affected by AMD using various physicochemical parameters and metal concentrations as predictive variables. Water samples were collected in a highly contaminated system – the Trimpancho mining complex (Iberian Pyrite Belt, Spain), which comprises four abandoned medium-sized mines. Sampling was conducted during dry (February 2022) and rainy periods (October 2023). A total of 33 water samples were collected in three different hydrochemical environments: river courses, open pits, and water puddles (formed from water sources or temporally accumulated after precipitation). Field measurements included the pH and electrical conductivity, while sulfate, acidity, and metal(loid)s concentrations were determined in the laboratory. Two categorical variables were created: sampling survey, comprising two groups (wet and dry seasons), and water type, comprising three categories (stream water, water puddles, and open pit water).

Summary statistics were calculated to describe the quantitative variables. The Mann-Whitney U and Kruskal-Wallis H tests were used to identify significant differences in water properties between surveys and water types. Stepwise linear discriminant analysis (LDA) was performed to determine which variables provided the best separation between sampling environments. Multiple linear regression (MLR) was used to determine which hydrochemical variables best predicted acidity.

The samples generally exhibit extreme acidity conditions, with the pH ranging from 1.67 to 3.06. Sulfate and acidity concentrations ranged from 482 to 171 639 mg L<sup>-1</sup> and 238 to 125 250 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, respectively. Iron and aluminum were the dominant dissolved cations. The results showed significant differences ( $p < 0.05$ ) for some variables between dry and wet seasons, as well as between water types ( $p < 0.05$ ). The LDA model showed that Fe<sup>3+</sup>, As, Zn, EC, Mn, Al, and Pb were the most important factors in discriminating the water types, with 97% of the samples correctly classified. Therefore, water puddle samples were excluded from the stepwise MLR analysis. The best MLR model suggests that Cu, Fe(total), Mn, Zn, and Al were the best predictor variables of acidity ( $R^2=98\%$ ) in this hydrogeochemically complex system.

In conclusion, although the dataset is relatively small, its complexity illustrates well the influence of weather conditions on the hydrogeochemistry of these waters. The results show that an MLR model including Cu, Fe, Mn, Zn, and Al provides, on average, a smaller error compared to the conventional acidity calculation method. Thus, this study highlights the importance of incorporating site specific characteristics of these complex systems to develop robust models for individual mining areas.

**Keywords:** Hydrochemistry; Metals concentration; Statistics; Multiple linear regression; Iberian Pyrite Belt



## Análise isotópica de solo em áreas úmidas no Litoral Norte do Estado da Bahia (Brasil)

Jéssica da Silva Sarpa<sup>1</sup>, Doriedson Ferreira Gomes<sup>1</sup>, Maria do Rosário Zucchi<sup>2</sup>, Eduardo Mendes da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ecologia: Teoria, Aplicação e Valores, Instituto de Biologia da Universidade Federal da Bahia, Brasil

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação e Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Brasil

### Resumo

As turfeiras representam uma grande proporção do reservatório global de carbono do solo. A quantificação dos estoques de carbono orgânico destes ecossistemas fornece um recurso importante para a proteção, restauração e valorização dos mesmos, especialmente em regiões onde os dados são escassos, como é o caso das turfeiras da planície costeira aqui estudadas.

O objetivo do trabalho é caracterizar as áreas úmidas do litoral norte do Estado da Bahia, Brasil, com base em análises elementares, que aliadas às datações, ajudarão a reconstruir o paleoambiente da área estudada. Para a consecução do projeto, sete amostras de testemunhos de um metro e meio (1,5 m) de altura e 60 mm de diâmetro foram coletados nas planícies de inundação dos rios Itapicuru e Crumaí, Brasil, entre as latitudes 11°44' - 11°49' S e as longitudes 37°30' - 37°35' O. Em laboratório, os testemunhos foram abertos, fotografados e fatiados a cada centímetro. As amostras (aproximadamente dois gramas de material úmido) foram submetidas a um processo de liofilização. Após obter-se o peso seco, as amostras foram maceradas em cadinhos de cerâmica e peneiradas em peneiras de malha de 0,5 mm. Uma quantidade de 0,5 mg do material seco macerado foi acondicionado em tubos de ensaio, nos quais foram adicionados três ml de ácido clorídrico, homogeneizado e colocados em estufa a 90°C por uma hora. Logo após, o material foi centrifugado e repetido o processo até que não fosse mais observada reação na amostra. Por último, a amostra foi colocada na estufa a 90°C até secar. Para a leitura de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  pesou-se aproximadamente um miligrama da amostra seca, as quais foram acondicionadas em cápsulas de estanho e postas em um analisador elementar acoplado a um espectrômetro de massa de razão isotópica. A partir das análises isotópicas e elementares, foi observado que os percentuais de carbono e nitrogênio apresentam uma tendência de diminuição em direção à base do testemunho. A variação de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  encontrada ao longo do testemunho foi calculada em torno de -26,46‰ a -28,22‰ e -0,25‰ a 0,96‰, enquanto a média de C/N do testemunho por completo foi calculada em torno de 21,8‰. Dados obtidos em laboratório por meio da análise de carbono orgânico e nitrogênio total mostraram concentrações condizentes com o que é encontrado em substrato do tipo turfa encontrado em amostras do Rio de Janeiro e Minas Gerais. A partir dos resultados, percebemos pouca variação entre os resultados de  $\delta^{13}\text{C}$ , sendo calculada uma média de -27,37‰ e um desvio padrão de 0,64.

**Palavras-chave:** Conde; Isótopos estáveis; Área úmida; Testemunho; Turfa

## **Geoquímica, mineralogia e datação absoluta por luminescência - contributos para a paleoreconstrução do sítio arqueológico Malhada da Orada, Alentejo (Portugal)**

Ana Luísa Rodrigues<sup>1</sup>, Rosa Marques<sup>1</sup>, Maria Isabel Dias<sup>1</sup>, Maria Isabel Prudêncio<sup>1</sup>, Dulce Russo<sup>1</sup>, Fernando Rocha<sup>2</sup>, António Carlos Valera<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares (C2TN), Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares (DECN), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, E.N. 10 (km 139.7), 2695-066 Bobadela, Portugal

<sup>2</sup> GeoBioTec e Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup> ERA Arqueologia S.A., Calçada de Santa Catarina, 9C, 1495-705 Cruz Quebrada – Dafundo, Portugal e Interdisciplinary Center for Archaeology and Evolution of Human Behavior (ICArHEB), Universidade do Algarve, Campo de Gambelas, Faro, Portugal

### **Resumo**

O sítio arqueológico Malhada da Orada (Brinches, Serpa, distrito de Beja) localiza-se numa área de montado com declive acentuado, numa zona onde ocorrem produtos de meteorização do afloramento granítico calco-alcalino do Carbonífero, do maciço intrusivo de Pedrogão/Pias.

A intervenção arqueológica realizada neste sítio permitiu a identificação de dois momentos de ocupação do espaço de época Pré-histórica, ambos associados a estruturas de combustão escavadas no substrato geológico (granito muito meteorizado), delimitadas por concentrações pétreas. Estas estruturas encontravam-se degradadas, com grande dispersão de artefactos líticos e cobertas por um depósito de sedimento arenoso, pouco compacto, de cor cinzenta/amarelada clara. A maioria das estruturas foram feitas em locais de aproveitamento dos desníveis do substrato geológico, havendo por isso uma espessura reduzida de materiais de preenchimento em alguns pontos da área escavada. O facto do sítio se desenvolver no sentido da vertente, aliado à semelhança dos sedimentos de cobertura das estruturas de combustão (entre si e com o substrato geológico), bem como a dispersão das estruturas identificadas, levantou dificuldades no estabelecimento das relações cronológicas. Contudo, a análise dos materiais arqueológicos permitiu enquadrar a ocupação do sítio no Neolítico Antigo (6,5 e os 7,5 ka).

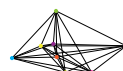
O presente trabalho visou estudar, do ponto de vista composicional (químico e mineralógico) e da dosimetria por luminescência, a amostra da matriz do coluvião que colmatava as estruturas arqueológicas (MO1), no sentido de contribuir para a delimitação do final da ocupação antrópica, bem como inferir sobre o paleoambiente de formação do depósito estudado. Para tal adicionou-se a este estudo composicional um perfil de alteração do granito local.

No que concerne à composição, a amostra MO1 apresenta uma maior semelhança com amostras recolhidas nos níveis intermédios do perfil de alteração do granito, nomeadamente no que respeita aos teores em elementos terras raras (TR). A composição da fração argilosa da amostra MO1 aponta para um paleoambiente favorável a processos de ilitização (ambiente alcalino e árido/semiárido). Esta fração da amostra apresenta também um enriquecimento em TR e uma anomalia negativa de Ce que sugere um paleoambiente redutor.

Relativamente aos resultados da dosimetria por luminescência, a sensibilidade da amostra MO1 à estimulação ótica é elevada refletindo a génese granítica do quartzo. Uma sensibilidade elevada à estimulação ótica relaciona-se com os efeitos promovidos pela elevada temperatura de cristalização nestes materiais, e posteriores ciclos de meteorização envolvidos.

Sendo a amostra datada oriunda de uma camada de materiais depositados por coluvião após abandono, espera-se para esta amostra uma idade que corresponda ao final do período de ocupação. O sítio arqueológico Malhada da Orada apresenta uma idade de luminescência de  $6,8 \pm 0,4$  ka, com uma incerteza de 6%, o que está de acordo com a idade indicada para estes materiais.

**Palavras-chave:** Geoquímica de TR; Mineralogia; Fração argilosa; Datação por luminescência; Paleoreconstrução



**XVI Congresso de Geoquímica**  
**dos Países de Língua Portuguesa**  
Universidade de Aveiro  
29 julho a 2 de Agosto 2024

# índice por autor

Abderahmane Nekkache Ghenim .....	49	Artur M. Amorim .....	66
Aciei Ashantis .....	83	Ary Pinto de Jesus .....	28
Adilson Leite .....	82	Asayuki Rodrigues Menezes .....	12, 43
Adriana Vieira dos Santos .....	78	Aurélio Fagundes Silva .....	63
Aidyl Gonzalez-Serricchio .....	26	Barbara S. Queiroz .....	17
Alcides José Sousa Castilho Pereira .....	61	Beatriz Cotrim .....	22, 24, 27, 117
Alcino de Sousa Oliveira .....	38	Beatriz Valle Aguado .....	37
Aldemir de Melo Sotero .....	54	Bernardete Vieira .....	98
Alexandre Barreto Costa .....	50, 109, 111	Bernardino Bernardo .....	92
Alice Sandra Carvalho Trindade .....	51	Bruna Marcela S. Araújo .....	61
Allan W. A. Miranda .....	17	Bruno Bartolomeu .....	18, 42, 58
Amanda Polck .....	108	Bruno José Cardoso Vieira .....	36
Amy C. McAdam .....	32	Bryan Gunawan .....	9
Ana Barroso .....	87, 120	Camila W. Ramnani .....	14
Ana Cecília de Albergaria Barbosa .....	109, 111	Cândida Neto .....	80
Ana Clara Fortio Mourato Teixeira Grosso .....	78	Carina Oliveira .....	95
Ana Cristina Macêdo .....	77	Carla Candeias .....	69, 83, 92, 93
Ana I. S. Tavares Jorge .....	38	Carla Patinha .....	94, 101
Ana Jesus .....	18, 42, 58	Carlos Sá .....	13
Ana Luís .....	101	Carolina Fonseca .....	23, 113
Ana Luísa Rodrigues .....	36, 122	Carolina Monteiro .....	55
Ana Margarida Ribeiro Neiva .....	91	Caroline Carvalho .....	86
Ana R. A. Alves .....	99	Caroline Kern Tolotti .....	15
Ana Valéria F. A. Bertolino .....	59	Catarina Mansilha .....	79, 96
Ana Zélia Miller .....	26	Cátia Freitas .....	24, 25
Anabela Reis .....	98	Celeste Yara dos Santos Siqueira .....	56, 57
Anderson Santos .....	16	Celso Gomes .....	95
André Couto .....	101	César Andrade .....	11, 108
André Cravinho .....	42	Cherie N. Achilles .....	32
André Moreira .....	80	Christine A. Knudson .....	32
André Sampaio Mexias .....	14, 15, 45	Cicera N. Almeida .....	16, 17
André Valente .....	47	Cláudio Regis dos Santos Lucas .....	54
Andreia Nunes .....	95	Cleverton Correia Silva .....	116
Andreia Oliveira Rodrigues .....	53	Colombo Tassinari .....	12
Andreia Santos .....	52	Correa H. ....	71
Andrés Cardenas .....	36	Cristiana Costa Claro .....	60
Andrés Rodríguez Seijo .....	41, 102	Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos ..	78
António C. T. Santos .....	70	Cristina Sequeira .....	47, 72, 95
António Carlos Valera .....	122	Daniel Silva Dubois .....	56, 57
António Cordeiro .....	108	Danielle Marques-Lima .....	113
Antonio D. Oliveira .....	23	Darllly Erika Silva dos Reis .....	56, 57
António Kumoleha .....	62	Daúd Liace Jamal .....	46
António Mateus .....	18, 42, 58	Dayane Magalhães Coutinho .....	56
António Oliveira .....	18, 42, 58	Débora de Almeida Azevedo .....	56, 57
António Santos .....	91	Deborah Arduin .....	60, 61
Aracelis Narayan .....	96	Denise Terroso .....	47, 61, 95
Aristóteles M. Rios-Netto .....	113	Deolinda Flores .....	28, 80, 96
Armando Melo .....	96	Dina M. Bower .....	32
Artur Corval .....	17	Diogo Carvalho .....	20

Doriedson Ferreira Gomes.....	121	Itália Vallerini Barbosa.....	118
Dulce Russo.....	36, 122	J. Hohenegger.....	89
Eduardo do Nascimento.....	109	J. Virgílio Cruz.....	11
Eduardo Ferreira da Silva.....	28, 36, 47, 49, 76, 95, 99, 100	Jacqueline Zanin Lima .....	76
Eduardo Mendes da Silva.....	121	Jamshid Gharib.....	9
El Hassan Talbi .....	10	Jaqueline T. Souza .....	23
El Hossain Abdeina .....	34	Jean M Lafon.....	117
Elias Kassabji .....	9	Jessica Castro.....	16
Elton Dantas .....	20	Jéssica da Silva Sarpa .....	50, 121
Emmanoel Vieira da Silva Filho.....	107	Joalice O. Mendonça.....	23
Erika von Zuben .....	73	Joana Araújo.....	80
Ernesto Adler Licursi .....	63	Joana Fortunato .....	93
Everton Marques Bongioio .....	14, 15	Joana Ribeiro .....	65, 74, 75, 79, 96
Fabiana Monteiro de Oliveira .....	50, 110	Joane Almeida Conceição.....	12, 43, 116
Fabio Santos Pereira.....	12, 43	João Carlos Waerenborgh .....	36
Fabício Leandro Damasceno .....	77, 88, 89	João Filho .....	80
Fátima Viveiros .....	11, 108	João Graciano Mendonça Filho .....	23, 77, 88, 113
Felipe Mendonça.....	109	João L. L. Oliveira.....	66
Fernanda A. G. N. Arruda .....	59	João Labrincha.....	49
Fernanda de Luca Santos do Prado.....	106	João Mata .....	10, 33, 34, 35
Fernando Almeida.....	52	João Peixoto.....	114
Fernando Luiz Pantuzzo.....	68	Joel Pedrosa de Sousa.....	51
Fernando Massora Pedro.....	48	Joelma Pimentel Lopes.....	56, 57
Fernando Michels .....	65	Jonas Otaviano.....	100
Fernando Rocha..	26, 36, 47, 48, 52, 55, 60, 61, 69, 72, 89, 91, 92, 93, 119, 122	Jorge Espinha Marques .....	75, 79, 96
Filipa Almeida.....	74	Jorge Figueiredo.....	16
Flávio Machado Souza de Carvalho .....	112	Jorge Medina.....	37
Francisco A. Negri .....	17	José Ângelo dos Anjos.....	83, 84
Francisco M. S. Garrido .....	59	José de Araújo Nogueira Neto.....	31, 51, 118
Francisco Radler de Aquino Neto .....	56, 57	José Feliciano da Silva Rodrigues.....	27
Gabriel Rodrigues Vasconcellos .....	67	José Francisco Santos .....	10, 11, 35
Gabriela Oliveira Rosário .....	107	José Manuel Romão.....	20
Gabriela Rodrigues .....	86	José Roberto Bispo de Souza .....	50, 109, 111
Gabriela Vanini Costa .....	56	José Virgílio Cruz .....	108
George Simonelli .....	78	Juliana Ferreira de Oliveira .....	112
Gisane Gasparoto .....	118	Juliana Melo de Godoy.....	56
Gonçalo Mendes .....	75	Julio C. Mendes.....	17
Guilherme Damasceno Raposo.....	97	Julio Cezar Souza Santos .....	45
Hadj Boumedien Rahmoun .....	49	Karolina de Oliveira Gonçalves Borges.....	31
Harouna Tanimoune .....	34	Karoly Németh .....	10
Hassan Ibouh .....	33, 34	Kita Chaves Damasio Macario .....	50
Herbet Conceição.....	12, 13, 43	Kita Macario .....	110
Hermínio A. Nallini Júnior .....	104, 85, 87	Kyle Bostick.....	9
Inês Afonso.....	81	Lara Almeida.....	69
Inês Pereira.....	22, 24, 25	Laura Webb.....	20
Irani Clezar Mattos.....	51	Leandro Andrade	
Isabel Margarida H. R. Antunes....	70, 71, 81, 85, 91, 120	Leonardo Borghi .....	17, 23
		Letícia Ferreira.....	11, 108
		Lília D Sabaraense.....	113

Liliana F. Gonçalves.....	38	Marta Roboredo.....	98
Lucas B. Gomes.....	14	Martha Noélia Lima .....	31
Lucas Guilherme G. O. Pedrosa .....	21	Martim Chichorro .....	19, 20, 29, 30
Lucas Leão.....	85, 87, 104	Martin Mihaljevič.....	81
Lucas Rosse Caldas .....	60	Mauricio Dias da Silva.....	14, 15
Luciano Rodrigo Gomes Santos .....	67, 68	Mayara Cordeiro.....	90
Luciano S. Cunha .....	66	Michael Virgínia Mário .....	46
Luciano Santos .....	82	Michel Michaelovich de Mahiques .....	112
Luís A. B. Novo .....	99	Michele Fabri de Resende .....	56
Luis A. C. Silva .....	14	Mirian Cristina Oliveira da Costa.....	107
Luis Duarte .....	114	Mohammed Benamrane.....	10
Luís Felipe Mendonça.....	111	Mônica Cardoso dos Santos.....	56
Luís Gonçalves .....	41, 102	Naiana Dias dos Santos.....	109, 111
Luís M. Ferreira Gomes.....	38	Nasrrdine Youbi.....	33, 34
Luís Portela .....	10, 37, 69, 94	Nathália Carmona.....	86
Luiz Antonio Freitas Trindade .....	56, 57	Nathalia Germana Costa Barbosa.....	51
Luiz Carlos Bertolino .....	59, 63	Nilson Francisquini Botelho.....	116
Luiz Carlos Lobato dos Santos .....	78	Noel Moreira .....	20
Luiz Carlos Teixeira Coelho .....	97	Noelia Franco .....	77
Luiz Guilherme Costa Santos .....	77, 88	Nuno Durães.....	11, 94
Maamar Boumediene .....	49	Patrícia Gomes .....	90, 104
Maëva Millan .....	32	Patrícia Santos.....	96
Mafalda Costa .....	42	Paula Carvalho .....	55
Mamadou Diallo.....	33, 34	Paula Cristina Simões de Carvalho .....	35, 70, 91
Manuel Dias.....	18	Paula Gonçalves .....	77
Manuela Vinha da Silva .....	91	Paula Marinho-Reis.....	41, 81, 102, 120
Manus Carey .....	81	Paulo Roberto Gonçalves da Silva.....	118
Márcia Caruso Bicego.....	112	Paulo Sá Caetano .....	73
Márcia Elisa Boscatto Gomes .....	14, 15, 45	Pedro Cachapuz.....	24, 29, 30
Maria de Lourdes Rosa .....	12	Pedro Castro.....	22
Maria do Rosário Azevedo .....	101	Pedro Henrique Muniz Lima.....	97
Maria do Rosário Zucchi.....	50, 109, 111, 121	Pedro Moura .....	27
Maria Elisa Preto Gomes.....	39	Poliana Dutra-Maia .....	66, 106
Maria Helena Henriques .....	65	Rafael Rebelo .....	26
Maria Helena Mendes .....	10	Rafael Reis Cabral .....	50
Maria Isabel Dias .....	36, 122	Raphael Vicq Ferreira da Costa.....	85, 86, 87, 104
Maria Isabel Prudêncio.....	36, 122	Rayssa de Jesus Prazeres.....	50
Maria Lourdes Silva Rosa.....	13, 43	Renata Jou .....	110
Maria Rosário Azevedo.....	37, 117	Renata Magalhães Jou.....	50
Maria Teresa Durães Albuquerque .....	70	Ricardo Gazillo Neto .....	31
Maria Virgínia Alves Martins.....	77, 88, 89	Rita Cunha Leal Menezes .....	13
Mariana Costa .....	28	Rita Fonseca .....	85, 87, 98, 104
Mariana da Silva.....	110	Roberto Meigikos .....	110
Mariana Gama .....	94	Romulo Simoes Angelica .....	53, 54
Mariana Vezzoni.....	110	Rosa Marques.....	36, 122
Mariangela G. P. Leite .....	85, 87, 104	Rosa Pinho.....	100
Marina Cabral-Pinto .....	81	Rubens Cesar Lopes Figueira .....	89, 112
Mário Gonçalves.....	42, 58	Rui Coutinho.....	11
Marta Campos.....	40	Rui José dos Santos Teixeira .....	39

Rute Coimbra .....	40	Thaise M. Senez-Mello .....	88, 89
Sara Fateixa.....	93	Thamires Bernardo.....	110
Sarah S. Johnson .....	32	Tiago Catita.....	19, 27
Sarah Tavares .....	80	Tiago Pinho .....	119
Sergio Alegre.....	80	Tiago Teixeira .....	94, 101
Sérgio Ávila.....	40	Tithi Ghosh.....	9
Sergio C. Valente .....	17	Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues .....	76
Silvia Catarina Coelho Gomes .....	39	Valmir da Silva Souza.....	116
Simone Patricia Aranha da Paz .....	53, 54	Vanessa Soares.....	22
Siobhan Cox .....	81	Victor Matheus Joaquim Salgado Campos .....	63
Slavka Andrejkovičová.....	26, 32, 52, 55, 60, 119	Vinícius Anselmo Carvalho Lisboa.....	43
Sofia Catarino .....	72	Vinicius Barreto Pereira.....	56
Solange M. Soares Almeida.....	38	Vinicius Ferraz Guimarães.....	118
Sónia Adriana Ribeiro da Cunha Figueiredo .....	78	Virgínia Cruz Fernandes .....	78
Sónia Maria Lima Silva .....	97	Vitor Alves Gameleira.....	31
Tainara C. Assis.....	59	Vitor Martins.....	75, 79
Telmo M. Bento dos Santos... 19, 20, 21, 22, 24, 25, 27, 29, 30, 33, 34, 117		Vitor Pimenta .....	86
Teresa Maria Valente .....	90	Viviane Vieira.....	82
Teresa Paula da Costa Duarte Pena de Pereira da Silva.....	21	Vojtěch Ettler .....	81
Teresa Valente .....	85, 86, 87, 104, 120	Wellen Fernanda Louzada Castelo.....	88, 89
		Yves Noack .....	81



#### organizadores



universidade  
de aveiro



geobiotec  
Geobioscience, Geotechnolog  
and Geo-Engineering



Fundação  
para a Ciência  
e a Tecnologia



REPÚBLICA  
PORTUGUESA



COMPETE  
2020

PORTUGAL  
2020



#### entidades patrocinadoras



universidade  
de aveiro



Fundação  
para a Ciência  
e a Tecnologia



geobiotec  
Geobioscience, Geotechnolog  
and Geo-Engineering



Turismo  
Centro  
Portugal  
Um país  
dentro do País



águas do vouga



AMERICAN  
CORNERS  
PORTUGAL \*\*\*\*\*

