

Solos Desenvolvidos Sobre Diferentes Rochas Vulcânicas da Ilha de Fernando de Noronha: Padrão de Elementos Terras Raras e Composição Isotópica do Chumbo

Soils Developed from Different Volcanic Rocks from the Fernando de Noronha Island: Rare-Earth Element Patterns and Isotopic Lead Composition

Sonia Maria Barros de Oliveira¹ (soniaoli@usp.br), Luiz Carlos Ruiz Pessenda² (pessenda@cena.usp.br), Marly Babinski¹ (babinski@usp.br), Simone Maria Costa Lima Gioia³ (sgioia2010@gmail.com), Deborah Inês Teixeira Fávaro⁴ (defavaro@ipen.br)

¹Departamento de Mineralogia e Geotectônica - Instituto de Geociências - USP
R. do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR

²Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) - USP, Piracicaba, SP, BR

³Centro de Pesquisas Tecnológicas da Marinha, São Paulo, SP, BR

⁴Comissão Nacional de Energia Nuclear - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, BR

Recebido em 19 de abril de 2011; aceito em 04 de outubro de 2011

RESUMO

Este estudo focaliza a influência da pedogênese no comportamento dos elementos terras raras em solos derivados de diferentes tipos litológicos que se alteraram sob as mesmas condições de clima tropical úmido. Investiga também a possível contribuição do Pb aerotransportado a esses solos. Foram estudados 5 perfis de solo desenvolvidos sobre diferentes rochas vulcânicas aflorantes na ilha de Fernando de Noronha. Os resultados mostram que, de modo geral, o intemperismo concentra os ETR, mantendo aproximadamente o mesmo padrão de distribuição da rocha parental, com ligeiro enriquecimento preferencial dos ETRP. Os dados isotópicos de Pb indicaram a presença de um componente antrópico não radiogênico nos horizontes superiores dos solos.

Palavras-chave: Solos; Fernando de Noronha; Geoquímica; Elementos terra raras; Isótopos de Pb.

ABSTRACT

This study examines the influence of pedogenesis on the distribution of rare earth elements in soils derived from different rock types and formed under tropical humid climate, as well as the possible contribution of airborne Pb to these soils. We studied 5 soil profiles developed from different volcanic rocks cropping out in the Fernando de Noronha island. Results show that in the course of weathering, the soils were enriched in REE. The REE patterns of the soils are similar to those of the parent material, except for a slight HREE enrichment. Lead-isotope data indicate the presence of a non-radiogenic anthropogenic component in the upper horizons of the soil profiles.

Keywords: Soils; Fernando de Noronha island; Geochemistry; REE; Pb isotopes.

INTRODUÇÃO

O arquipélago de Fernando de Noronha situa-se no oceano Atlântico, a latitude de 3°51' S e 32°25' W, a cerca de 400 km da costa brasileira. Mais de 90% da área total do arquipélago concentra-se na ilha do mesmo nome que, embora com apenas cerca de 17 km², apresenta uma razoável variedade litológica. Nela afloram rochas vulcânicas pertencentes basicamente a duas formações, que foram descritas no trabalho pioneiro de Almeida (1955). A mais antiga, Formação Remédios, é composta por *plugs* e domos de fonólitos, traquitos e álcali-basaltos, cortados por diques basálticos e lamprofíricos. Sobreposta a essas rochas está a Formação Quixaba, constituída essencialmente por lavas de nefelina basaltos. A ilha apresenta relevo de planaltos suavemente ondulados, com altitudes que alcançam até 320 m, e vertentes rochosas abruptas. Os solos mais desenvolvidos situam-se no planalto sobre os basaltos da Formação Quixaba, e foram classificados como cambissolos (Marques, 2004). A precipitação média anual é de 1.300 mm, concentrada na estação úmida que vai de março a maio. As temperaturas variam pouco durante o ano, com uma média situando-se em torno de 25°C.

O objetivo deste trabalho foi o de investigar o comportamento dos elementos terra raras (ETR) nos diferentes tipos de solos, derivados de diferentes litologias, que evoluíram sob as mesmas condições de clima tropical úmido. Apesar de suas baixas solubilidades, os ETR podem ser mobilizados durante o intemperismo, e sofrer fracionamento. No entanto, a migração dos ETR geralmente não se dá a longas distâncias, de modo que esses elementos acabam reciclados dentro dos próprios perfis dos solos, sendo redistribuídos entre os horizontes. Assim solos e regolitos constituem-se em reservatórios de longo prazo para a acumulação de ETR, e podem mesmo constituir concentrações de interesse econômico, quando a rocha parental é favorável (Oliveira e Imbernon, 1998).

Por outro lado, por estar Fernando de Noronha situado em região remota, distante das fontes diretas de poluição industrial, seus solos constituem-se em material especialmente adequado para a investigação do aporte de poluentes aerotransportados. No presente trabalho será também investigada a contribuição do Pb atmosférico aos solos por meio do estudo de sua composição isotópica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram amostrados 5 perfis de solo desenvolvidos sobre diferentes tipos de rochas vulcânicas, nas seguintes localidades, mostradas no mapa da Figura 1: Morro do Quixaba (MQ), Baía do Sancho (SB), Mata Ponta Oeste (MP), Ponta de Atalaia (AB) e Praia do Leão (LB). As localidades

MQ, SB e MP situam-se no planalto formado pelos nefelina basaltos da Formação Quixaba, as altitudes de 170, 65 e 100 m, respectivamente. Os perfis de solo nessas localidades são bem desenvolvidos e classificados como cambissolos (Marques, 2004). As localidades LB e AB situam-se ao nível do mar, sendo que em LB o perfil está no contato entre os nefelina basaltos da Formação Quixaba e um pequeno domo de traquito alcalino da Formação Remédios. Em AB, o perfil desenvolveu-se sobre um “sill” de essexito da Formação Remédios, cortado por um dique máfico. Tanto em LB com em AB o perfil de solo é raso e pouco evoluído.

Em MQ foi aberta uma trincheira e o perfil foi amostrado a cada 10 cm até 290 cm. Nas demais localidades, os perfis foram amostrados por tradagem, a cada 10 cm; a profundidade de amostragem atingiu 140 cm em SB, 120 cm em MP, 70 cm em AB e 40 cm em LB. Um estudo prévio (Oliveira et al., submetido) tratou da caracterização mineralógica e geoquímica desses solos e de seus conteúdos em alguns metais (Co, Cu, Cr, Ni, Zn e Hg). Para o presente trabalho, 49 amostras foram analisadas para os seguintes elementos terras raras: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu. Para os fins de determinação das razões isotópicas de Pb, foram utilizadas amostras do perfil MQ às profundidades de 0 - 10, 20 - 30, 40 - 50 e 60 - 70 cm. Para os demais perfis (MP, SB, AB e LB), foram utilizadas amostras coletadas às profundidades de 0 - 10 e 10 - 20 cm.

A determinação dos teores dos elementos terras raras foi realizada pela técnica de ativação com nêutrons (NAA). As amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram irradiados por 16 h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻²s⁻¹ no reator nuclear de pesquisa IEA-R1,

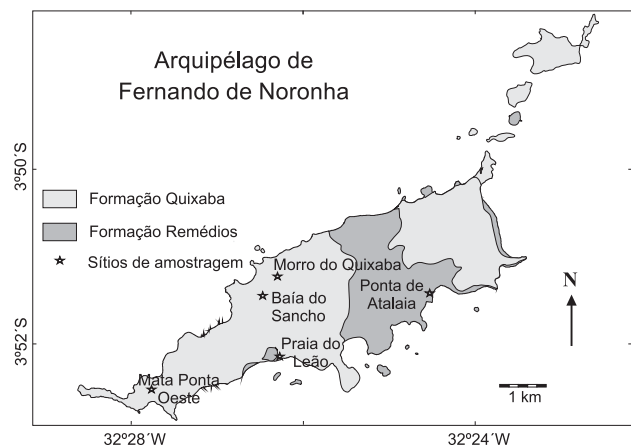


Figura 1. Mapa geológico do Arquipélago de Fernando de Noronha (simplificado de Almeida, 1955), e localização dos pontos de amostragem dos perfis de solo.

no IPEN São Paulo. A validação do método da NAA, em termos de precisão e exatidão, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência *Buffalo River Sediment* (NIST RM 8704), *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a) e BEN (*Basalt-IWG-GIT*). Os valores (ppm) de LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação), respectivamente, para os ETR foram os seguintes: La 0,07 e 0,20; Ce 0,19 e 0,57; Nd 0,49 e 1,46; Sm 0,01 e 0,04; Eu 0,009 e 0,027; Tb 0,07 e 0,20; Yb 0,03 e 0,10; Lu 0,003 e 0,009.

As razões isotópicas de chumbo foram determinadas **1.** na amostra total, o que envolveu dissolução total; **2.** no lixiviado, o que mostraria possível componente antrópico, se este existir, já que esse chumbo é facilmente liberado com ácidos fracos; e **3.** no resíduo, que contém chumbo dos retículos cristalinos dos minerais, conhecido como chumbo geogênico. Para a dissolução total, as amostras (100 mg) foram dissolvidas com HF+HNO₃+HCl (3:1:6) em bombas PARR. Os lixiviados foram obtidos com uma mistura de HNO₃ 1N e HCl 1N reagindo com os solos por 4 h numa placa aquecida a 60°C, segundo os procedimentos expostos no trabalho de Gioia (2004). As razões isotópicas de Pb foram determinadas usando um espectrômetro de massa multicoleto VG 354. O material de referência utilizado foi Columbia River Basalt, USGS, BCR-1 (Woodhead e Hergt, 2000) que forneceu uma concentração de Pb de 13,127 ± 0,27 ppm, e as seguintes razões isotópicas: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 18,745 ± 0,012; ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15,631 ± 0,029; ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 38,653 ± 0,090. As análises foram realizadas no Centro de Geocronologia da Universidade de São Paulo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Elementos terras raras

Os teores dos ETR nas amostras de solos estão listados na Tabela 1, juntamente com os cálculos de ΣETR (La+Ce+Nd+Sm+Eu+Tb+Yb+Lu) e da razão (La/Yb)_N, que quantifica o grau de fracionamento entre os terras raras leves ETRL (La+Ce+Nd+Sm) e os terras raras pesadas ETRP (Eu+Tb+Yb+Lu). Adicionalmente foram mostrados os valores das razões Si/Al, que são um indicador do grau de alteração do material, uma vez que o intemperismo provoca lixiviação da sílica e manutenção do Al. Constam também da tabela os teores de ETR para as rochas que constituem o material parental dos solos estudados (Weaver, 1990; Lopes, 2002), e a média da crosta continental superior (Wedepohl, 1995). A Figura 2 apresenta os padrões dos elementos terras raras normalizados em relação ao condrito para os solos estudados e para o material parental.

Em geral, os solos de Fernando de Noronha são ricos em ETR, com valores bastante superiores aos das médias crustais (Tabela 1) e aos de solos comumente desenvolvidos

sobre rochas graníticas (Weijden e Weijden, 1995; Minarik et al., 1998; Caspari et al., 2006). Isso se deve ao fato de o material parental ser naturalmente enriquecido nesses elementos em relação às rochas crustais mais comuns. Além disso, de modo geral, a pedogênese em ambiente tropical úmido provoca a intensa mobilização dos elementos mais solúveis, tais como os alcalinos e alcalino terrosos, e parte da sílica, concentrando relativamente os mais insolúveis, como é o caso dos ETR.

Considerando os solos desenvolvidos sobre os nefelina basaltos da Formação Quixaba, a ΣETR varia de 230 a 695 ppm no perfil MQ, de 298 a 482 ppm no perfil SB, e de 465 a 564 ppm no perfil MP. Esses valores são superiores aos encontrados nos nefelina basaltos frescos, onde a ΣETR varia de 253 a 311 ppm (Lopes, 2002; Weaver, 1990), o que indica que os ETR concentram-se durante a formação dos solos. Nos perfis MQ e SB, onde há uma variação considerável da razão Si/Al, há correlação negativa significativa ($p < 0,001$) entre essa razão e ΣETR (em MQ $r^2 = 0,91$ e em SB $r^2 = 0,74$), mostrando que quanto mais intensa a alteração, maior a concentração de ETR. Na Figura 2, a faixa de variação dos ETR, das amostras do Morro do Quixaba situadas às profundidades de 0 - 130 cm (Si/Al entre 0,8 e 0,9), aparece nitidamente acima da faixa de variação das amostras situadas às profundidade de 140-290 cm (Si/Al entre 1,0 e 1,2). Na Baía do Sancho, o mesmo se repete, com a faixa de variação dos ETR para os solos de profundidades 0 - 110 cm (Si/Al = 1,0) situada acima daquela correspondente à dos solos de 110 - 140 cm (Si/Al entre 1,19 e 1,46). O perfil do Morro do Quixaba mostra um amplo intervalo de variação da razão (La/Yb)_N (16,0 - 40,6), e uma correlação negativa significativa entre ΣETR e (La/Yb)_N ($r^2 = -0,83$, $P < 0,001$), o que indica que quanto mais os ETR se acumulam, maior é a acumulação preferencial de ETRP. Para os solos da Baía do Sancho e da Mata Ponta Oeste, os padrões de ETR subparalelos (Figura 2) e o pequeno intervalo de variação da razão (La/Yb)_N dentro dos perfis (Tabela 1) não apontam fracionamento significativo durante o intemperismo.

Os perfis desenvolvidos sobre as rochas mais ácidas da Formação Remédios - Ponta de Atalaia e Praia do Leão - são perfis rasos, pouco diferenciados, o que fica evidente pela modesta variação da razão Si/Al em cada um deles (AB: 1,85 - 1,90; LB: 1,94 - 1,98). A faixa de variação dos teores de ETR também é limitada nesses perfis (Figura 2). A ΣETR está entre 335 e 407 ppm em AB, e entre 500 a 547 ppm em LB. Não se percebe, tampouco, nesses solos sinais de fracionamento dos ETR, o que é evidenciado pelo estreito intervalo de variação da razão (La/Yb)_N dentro dos perfis (Tabela 1). A exemplo dos solos derivados das rochas da Formação Quixaba, os solos da Praia do Leão, derivados dos traquitos da Formação Remédios, mostram-se enriquecidos em relação

Tabela 1. Teores dos elementos terras raras (ppm), razão $(La/Yb)_N$ e razão Si/Al dos solos da ilha de Fernando de Noronha, dos nefelina basaltos, essexito e traquito (Lopes, 2002; Weaver, 1990), e da média da crosta continental superior (UCC: Wedepohl, 1995).

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	$(La/Yb)_N$	ΣETR	Si/Al
MQ cm											
0 - 10	148	322	142	28,0	9,0	4,2	5,4	0,75	18,4	659	0,81
20 - 30	146	330	131	30,0	9,3	3,5	6,1	0,82	16,0	657	0,80
40 - 50	150	334	123	26,0	8,1	3,2	5,3	0,60	19,0	650	0,85
50 - 60	144	287	122	22,0	6,6	2,3	4,7	0,55	20,5	589	0,88
70 - 80	169	310	138	27,0	7,3	3,1	5,1	0,65	22,2	660	0,89
100 - 110	169	328	157	25,0	7,4	3,0	5,1	0,63	22,2	695	0,92
120 - 130	163	288	134	21,0	6,2	1,9	4,0	0,56	27,3	619	0,93
140 - 150	132	204	82	13,0	3,5	1,4	2,1	0,24	42,1	438	0,99
160 - 170	127	191	61	12,0	3,5	1,6	1,8	0,15	47,3	398	1,05
180 - 190	106	150	45	9,0	2,8	0,8	1,8	0,15	39,5	316	1,13
200 - 210	117	180	47	10,0	3,1	0,6	1,8	0,21	43,6	360	1,36
220 - 230	81	106	32	7,0	2,0	0,5	1,6	0,16	33,9	230	1,46
240 - 250	121	184	86	15,0	3,3	1,3	2,2	0,20	36,9	413	1,19
250 - 260	110	165	78	15,0	3,0	0,4	2,1	0,20	35,1	374	1,30
270 - 280	103	155	91	14,0	2,8	1,0	1,7	0,20	40,6	369	1,22
280 - 290	105	158	89	13,0	2,9	0,7	2,1	0,20	33,5	371	1,16
SB cm											
0 - 10	101	221	92	21,1	6,2	2,0	3,4	0,39	19,9	447	1,02
10 - 20	115	226	102	22,7	6,9	2,5	3,8	0,46	20,3	479	1,03
20 - 30	96	213	95	21,2	6,2	2,1	4,3	0,49	15,0	438	1,04
40 - 50	83	193	78	16,4	5,1	1,7	3,7	0,39	15,0	381	1,03
60 - 70	101	225	97	21,2	5,7	2,3	3,6	0,41	18,8	456	1,04
80 - 90	112	237	96	22,6	7,3	2,7	3,7	0,38	20,3	482	1,03
100 - 110	94	185	71	15,1	4,8	1,3	3,1	0,39	20,3	375	0,99
110 - 120	70	153	53	12,8	4,1	1,7	2,7	0,40	17,4	298	1,19
120 - 130	70	159	56	13,4	4,3	1,5	3,2	0,42	14,7	308	1,24
130 - 140	70	156	58	11,1	4,5	1,7	3,0	0,44	15,6	305	1,46
MP cm											
0 - 10	132	271	124	23,1	6,7	2,8	3,3	0,64	26,8	564	1,01
10 - 20	111	248	95	18,1	5,1	2,3	2,8	0,65	26,6	483	0,93
20 - 30	123	257	95	19,6	5,5	1,8	2,4	0,49	34,4	505	0,93
40 - 50	124	267	112	19,8	5,8	1,9	3,1	0,67	26,8	534	1,08
60 - 70	120	261	120	18,4	5,5	1,7	2,9	0,40	27,7	530	1,00
89 - 90	108	273	112	17,4	5,1	2,1	3,6	0,40	20,1	522	0,94
100 - 110	113	264	99	17,1	5,0	1,7	3,5	0,38	21,6	504	1,07
110 - 120	111	240	87	16,7	4,9	1,8	3,1	0,35	24,0	465	1,03

(continua...)

Tabela 1. (continuação)

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	(La/Yb) _N	ΣETR	Si/Al
AB cm											
0 - 10	89	183	43	12,5	3,0	1,0	2,5	0,53	23,9	335	1,85
10 - 20	95	194	64	13,2	3,3	1,1	2,4	0,56	26,5	374	1,85
40 - 50	99	200	57	13,9	3,4	1,2	2,4	0,39	27,6	377	1,87
50 - 60	104	212	68	15,3	3,7	1,3	2,6	0,36	26,8	407	1,90
60 - 70	98	203	68	14,1	3,4	1,1	2,6	0,68	25,3	391	1,85
LB cm											
0 - 10	139	261	118	18,4	5,3	1,7	3,1	0,50	30,1	547	1,98
10 - 20	139	260	106	18,3	5,4	1,7	2,9	0,50	32,1	534	1,96
20 - 30	138	257	105	18,2	5,3	1,7	3,2	0,40	28,9	529	1,94
30 - 40	130	241	102	17,2	5,0	1,7	2,7	0,40	32,3	500	1,94
nebas	72	154	71	14,0	3,9	1,6	2,00	0,27	28,8	319	
nebas	69,5	141	67	12,2	3,9	1,4	1,75	0,22	26,6	296	
nebas	60,4	117	59	11,0	3,2	1,2	1,56	0,16	26,0	254	
essex	115	167	43	6,6	1,9	0,8	1,79	0,24	43,1	336	
traq	121	171	39	4,6	1,4	0,5	2,17	0,36	37,4	339	
traq	122	175	38	4,5	1,3	0,5	2,20	0,36	37,4	345	
UCC	32,3	65,7	25,9	4,7	1,0	0,5	1,50	0,27	3,5	132	

ao material parental, que apresenta ΣETR na faixa de 339 a 345 ppm, segundo Lopes (2002) e Weaver (1990). Já os solos da Ponta de Atalaia são pouco enriquecidos em ETR em relação ao material parental, composto de rochas essexíticas, com ΣETR de cerca de 336 ppm (Lopes, 2002).

Em contexto geológico e climático semelhante ao do arquipélago de Fernando de Noronha, a alteração intempérica dos basaltos sujeitos à exfoliação esferoidal no Havai mostrou que há enriquecimento em ETR nas porções internas menos alteradas, mais próximas aos núcleos de rocha fresca, enquanto que nas bordas mais alteradas dos núcleos há empobrecimento em ETR (Patino et al., 2003). Por outro lado, o intemperismo de anfíbolitos, sob clima semiárido, na Índia, levou a expressiva concentração de ETR nos produtos da alteração (Sharma e Rajamani, 2000). Em ambas as situações, tal como nos solos de Fernando de Noronha, foi observado discreto fracionamento dos ETR durante o intemperismo.

Isótopos de chumbo

A Tabela 2 mostra o conjunto de dados da composição isotópica de Pb nos solos (amostra total, lixiviado e

resíduo). Os intervalos de variação das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para os solos da Baía do Sancho são: 1,229 - 1,234 e 2,035 - 2,041; Praia do Leão: 1,239 - 1,241 e 2,027 - 2,031; Ponta de Atalaia: 1,240 - 1,246 e 2,019 - 2,026 e Mata Ponta Oeste: 1,234 - 1,236 e 2,034 - 2,035, respectivamente. Para uma mesma amostra, as variações entre as composições isotópicas obtidas para a amostra total (T), lixiviado (L) e resíduo (Res) são bem reduzidas, e geralmente as razões mais radiogênicas são medidas nos resíduos e as menos radiogênicas, nos lixiviados. Também, de modo geral, foi observado que as amostras coletadas a 0 - 10 cm são ligeiramente menos radiogênicas que aquelas coletadas a 10 - 20 cm de profundidade.

No perfil do Morro do Quixaba, o Pb total foi dosado na amostra de superfície (0 - 10 cm) e nas amostras de profundidades crescentes até 60 - 70 cm, e sua concentração mostrou valores decrescentes, de 14,39 ppm a 10,96 ppm. As tendências acima esboçadas para o comportamento isotópico do Pb nos outros perfis de solo estudados são mais nítidas no perfil do Morro do Quixaba: as razões isotópicas dos lixiviados são bem menos radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,220$ a 1,233) que as dos resíduos ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,234$ a 1,238), e os resultados da “dissolução total” estão entre os valores

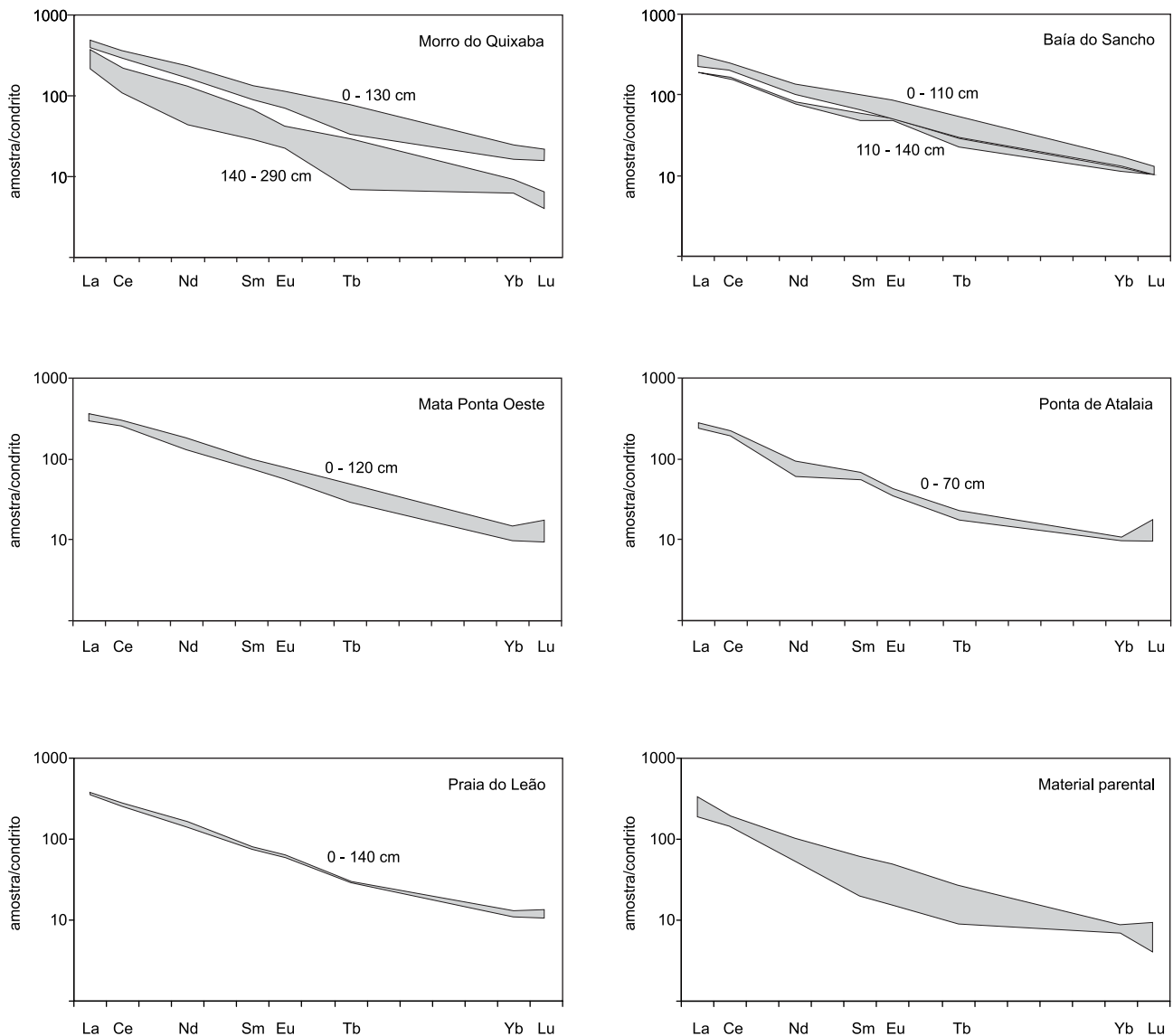


Figura 2. Padrões de ETR dos solos da ilha de Fernando de Noronha e das rochas da Formação Quixaba e da Formação Remédios (Lopes, 2002; Weaver, 1990), normalizados pelo condrito.

dos lixiviados e dos resíduos. As razões isotópicas de Pb de todas as amostras do Morro do Quixaba tornam-se sistematicamente mais radiogênicas com a profundidade e os dados dos resíduos são compatíveis com os dados determinados para os nefelina basaltos ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,242$; Gerlach, Stormer e Mueller, 1987), confirmando a origem geogênica desse chumbo. As razões menos radiogênicas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ observadas nos lixiviados sugerem fortemente a presença de um componente de chumbo de origem antrópica. As razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nas

amostras lixiviadas crescem linearmente com a profundidade (Figura 3), indicando a influência crescente do componente geogênico nas amostras mais distantes da superfície. A exemplo de casos semelhantes de comportamento dos isótopos de Pb nos solos, descritos na literatura (Bindler et al., 1999; Semlali et al., 2001), em Fernando de Noronha o Pb foi provavelmente adicionado ao solo por meio de deposição atmosférica difusa. Os valores decrescentes dos teores de Pb total com a profundidade constituem mais uma evidência desse processo.

Tabela 2. Dados isotópicos de Pb para os solos da ilha de Fernando de Noronha (T = dissolução total; L = fração lixiviada; Res = resíduo).

	$^{206}/^{204}\text{Pb}$	Erro $\pm 1s$	$^{206}/^{207}\text{Pb}$	Erro $\pm 1s$	$^{208}/^{206}\text{Pb}$	Erro $\pm 1s$	Pb total ppm
Baía do Sancho (cm)							
0 - 10 T	19,224	0,015	1,231	0,002	2,037	0,002	N.D.
10 - 20 T	19,259	0,006	1,234	0,002	2,035	0,001	5,91
0 - 10 L	19,215	0,013	1,229	0,002	2,041	0,003	N.D.
10 - 20 L	19,223	0,032	1,233	0,009	2,035	0,003	N.D.
0 - 10 Res	19,240	0,005	1,231	0,001	2,040	0,002	N.D.
10 - 20 Res	19,244	0,003	1,233	0,002	2,035	0,002	N.D.
Praia do Leão (cm)							
0 - 10 T	19,373	0,022	1,240	0,003	2,029	0,002	N.D.
10 - 20 T	19,381	0,008	1,240	0,002	2,028	0,001	10,591
0 - 10 L	19,355	0,014	1,239	0,002	2,031	0,003	N.D.
10 - 20 L	19,374	0,004	1,239	0,002	2,030	0,001	N.D.
0 - 10 Res	19,396	0,005	1,241	0,002	2,029	0,002	N.D.
10 - 20 Res	19,391	0,008	1,241	0,001	2,027	0,002	N.D.
Ponta de Atalaia (cm)							
0 - 10 T	19,422	0,040	1,244	0,006	2,024	0,007	N.D.
10 - 20 T	19,414	0,009	1,242	0,003	2,023	0,001	11,357
0 - 10 L	19,421	0,011	1,242	0,002	2,026	0,003	N.D.
10 - 20 L	19,389	0,004	1,240	0,001	2,026	0,001	N.D.
0 - 10 Res	19,465	0,007	1,244	0,001	2,024	0,001	N.D.
10 - 20 Res	19,468	0,012	1,246	0,002	2,019	0,002	N.D.
Mata Ponta Oeste (cm)							
0 - 10 T	19,298	0,016	1,235	0,003	2,035	0,002	N.D.
10 - 20 T	19,300	0,011	1,235	0,002	2,034	0,001	13,501
0 - 10 L	19,302	0,008	1,234	0,002	2,035	0,003	N.D.
10 - 20 L	19,283	0,004	1,234	0,001	2,035	0,001	N.D.
0 - 10 Res	19,313	0,004	1,236	0,001	2,034	0,001	N.D.
10 - 20 Res	19,311	0,005	1,234	0,001	2,035	0,001	N.D.
Morro do Quixaba (cm)							
0 - 10 T	19,236	0,011	1,229	0,002	2,044	0,002	14,393
20 - 30 T	19,275	0,016	1,231	0,003	2,041	0,005	14,185
40 - 50 T	19,324	0,009	1,236	0,001	2,036	0,003	12,437
60 - 70 T	19,327	0,030	1,236	0,006	2,036	0,005	10,958
0 - 10 L	19,080	0,005	1,220	0,001	2,049	0,001	N.D.
20 - 30 L	19,192	0,011	1,225	0,004	2,046	0,001	N.D.
40 - 50 L	19,289	0,005	1,230	0,001	2,044	0,001	N.D.
60 - 70 L	19,321	0,005	1,233	0,001	2,040	0,001	N.D.
0 - 10 Res	19,322	0,004	1,235	0,001	2,036	0,001	N.D.
20 - 30 Res	19,307	0,006	1,234	0,003	2,038	0,002	N.D.
40 - 50 Res	19,366	0,028	1,235	0,008	2,039	0,004	N.D.
60 - 70 Res	19,367	0,005	1,238	0,001	2,035	0,001	N.D.

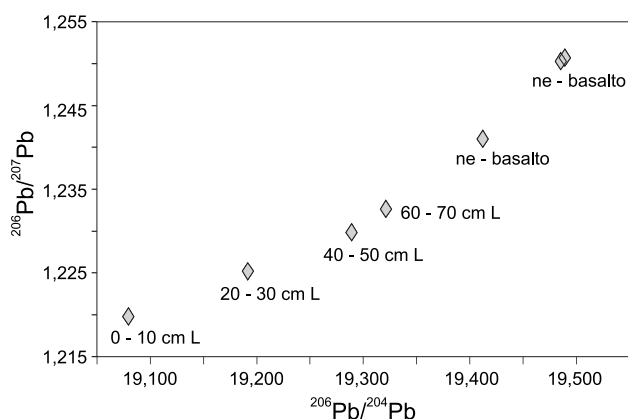


Figura 3. Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mostrando a composição isotópica do Pb da fração lixiviada dos solos do Morro do Quixaba e dos nefelina-basaltos (Lopes, 2002; Gerlach, Stormer, Mueller, 1987).

Estudos anteriores levados a efeito numa lagoa situada na mesma ilha de Fernando de Noronha (Oliveira et al., 2009a) indicaram que os sedimentos da superfície encontram-se contaminados por chumbo de origem antrópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,180$), derivado predominantemente de transporte atmosférico de longa distância. A planta aquática *P. Stratiotes* que cobre o lago também apresenta assinatura isotópica não radiogênica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,170 - 1,180$), indicando que registra igualmente a contaminação por Pb na lagoa.

Em estudos realizados em solos derivados de guano em outra ilha do arquipélago (Ilha Rata), assinatura isotópica de chumbo não radiogênico foi também detectada ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,171 - 1,173$) (Oliveira et al., 2009b). Por outro lado, estudos que investigaram o comportamento de metais nos mesmos perfis de solo da ilha de Fernando de Noronha (Oliveira et al., submetido) indicaram a provável contribuição de Hg aerotransportado nos horizontes mais superficiais do perfil MQ.

Esse conjunto de dados sobre a distribuição de metais em diferentes ambientes do arquipélago de Fernando de Noronha põe em evidência a importância dos processos de contaminação de solos e sedimentos por poluentes aerotransportados, mesmo em ambientes preservados da contaminação direta de fontes poluidoras urbanas ou industriais.

CONCLUSÕES

Todos os solos analisados, provenientes da alteração de diferentes tipos de rochas vulcânicas aflorantes na ilha de Fernando de Noronha, mostraram-se enriquecidos em ETR

em relação às rochas parentais. Dentre os perfis estudados, o do Morro do Quixaba, situado no planalto central da ilha, a 170 m de altitude, foi o que melhor se prestou, tanto ao estudo mais detalhado do comportamento dos ETR durante a alteração intempérica, quanto ao estudo do comportamento das razões isotópicas de Pb a partir da superfície. Atingindo 290 cm de profundidade de amostragem, o perfil MQ abrangeu um amplo intervalo de variação da razão Si/Al (1,2 na base a 0,8 no topo), o que permitiu acompanhar de perto a variação dos ETR e seu possível fracionamento com a intensidade do processo intempérico, do qual a referida razão é um índice. Nesse perfil, ficou evidente a tendência geral de concentração dos ETR com a intensificação do intemperismo, o que vem acompanhado de fracionamento, por meio do qual se concentram preferencialmente os ETRP em relação aos ETRL.

Os dados isotópicos do Pb mostraram expressiva contribuição de Pb antrópico nos níveis mais superficiais dos solos estudados, sobretudo no perfil do Morro do Quixaba. Isso foi revelado por uma assinatura isotópica do Pb menos radiogênica nas frações lixiviadas em relação às amostras totais, e nas amostras de superfície, em relação às amostras de profundidade. A assinatura isotópica do Pb encontrado na fração lixiviada das amostras de solo da superfície ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,220$) afasta-se dos valores geogênicos típicos das rochas do arquipélago ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,242$), tendendo aos valores mais característicos do Pb antrópico derivado da queima da gasolina ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,192$: Gioia et al., 2006) e das emissões industriais do hemisfério sul ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,184$: Bollhöffer e Rossman, 2000).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem particularmente ao Dr. René Boulet e à Dra. Heloisa Filizola pela assistência na amostragem, e são reconhecidos ao Dr. A. Siffedine e ao Prof. E. Menor pela participação no trabalho de campo. São igualmente gratos aos dois revisores anônimos que contribuíram para o aperfeiçoamento do texto final. FAPESP e CNPq forneceram apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. F. M. DE. Geologia e petrologia do Arquipélago de Fernando de Noronha. Rio de Janeiro: Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM, 1955. p. 1-181. (Monografia, n. 13).
- BINDLER, R.; BRANNVALL, M. L.; RENBERG, I.; EMTERYD, O.; GRIP, H. Natural lead concentrations. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 3362-3367, 1999.

- BOLLHÖFFER, A.; ROSMAN, K. J. R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 64, n. 19, p. 3251-3262, 2000.
- CASPARI, T.; BAUMLER, R.; NORBU, C.; TSHERING, K.; BAILLIE, I. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Buthan, Eastern Himalayas. *Geoderma*, v. 136, n. 1-2, p. 436-458, 2006.
- GERLACH, D. C.; STORMER, J. C.; MUELLER, P. A. Isotopic geochemistry of Fernando de Noronha. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 85, n. 1-3, p. 129-144, 1987.
- GIOIA, S. M. C. L. *Caracterização da assinatura isotópica do chumbo atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia (GO)*. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- GIOIA, S. M. C. L.; PIMENTEL, M. M.; TESSLER, M.; DANTAS, E. L.; CAMPOS, J. E. G.; GUIMARÃES, E. M.; MARUOKA, M. T. S.; NASCIMENTO, E. L. C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília, central Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 356, p. 125-142, 2006.
- LOPES, R. P. *O vulcanismo do arquipélago de Fernando de Noronha, PE: química mineral e geoquímica*. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2002.
- MARQUES, F. A. *Caracterização e classificação de solos da ilha de Fernando de Noronha (PE)*. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2004.
- MIRARIK, L.; ZIGOVA, A.; BENDL, J.; SKRIVAN, P.; STASTNY, M. The behavior of rare-earth elements and Y during rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *The Science of Total Environment*, v. 215, p. 101-111, 1998.
- OLIVEIRA, S. M. B. D. E.; IMBERNON, R. A. L. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11, n. 4, p. 379-388, 1998.
- OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSEDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; BABINSKI, M.; FAVARO, D. I. T. A geochemical and lead isotopical record from a small pond in a remote equatorial island, Fernando de Noronha, Brazil. *Holocene*, v. 19, n. 3, p. 433-442, 2009a.
- OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSEDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; FAVARO, D. I. T. Evidência geoquímica de solos formados pela interação de guanós com rochas vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). *Revista do Instituto de Geociências*, v. 9, n. 3, p. 3-12, 2009b.
- OLIVEIRA, S. M. B. de; PESSEDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; FAVARO, D. I. T. Heavy metal concentrations in soils from a remote oceanic island, Fernando de Noronha, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (submetido).
- PATINO, L. C.; VELBEL, M. A.; PRICE, J. R.; WADE, J. A. Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala. *Chemical Geology*, v. 202, n. 3-4, p. 343-364, 2003.
- SHARMA, A.; RAJAMANI, V. Major element, REE, and other trace element behavior in amphibolite weathering under semiarid conditions in Southern India. *The Journal of Geology*, v. 108, n. 4, p. 487-496, 2000.
- SEMLALI, R. M.; OORT, F. V.; DENAIX, L.; LOUBET, M. Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 4180-4188, 2001.
- WEAVER, B. L. Geochemistry of highly-undersaturated ocean island basalt suites from the South Atlantic Ocean: Fernando de Noronha and Trindade islands. *Contributions to Mineralogy and Geology*, v. 105, n. 5, p. 502-515, 1990.
- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.
- WEIJDEN, C. H. van der; WEIJDEN, R. D. van der. Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chemical Geology*, v. 125, n. 3-4, p. 149-167, 1995.
- WOODHEAD, J. D.; HERGT, J. M. Pb-isotope analyses of USGS Reference Material. *Geostandards Newsletter*, v. 24, n. 1, p. 33-38, 2000.