



Geoquímica de Sedimentos da Confluência das Bacias Hidrográficas Baixo Jacuí e Vacacaí-Mirim, Caçapava do Sul-RS: Implicações para Proveniência e Intemperismo Químico
Sediment Geochemistry at the Confluence of Baixo Jacuí and Vacacaí-Mirim
Hydrographic Basins, Caçapava do Sul-RS: Implications for Provenance and Chemical Weathering

Cristiane Heredia Gomes¹; Delia del Pilar Montecinos de Almeida² & Diogo Gabriel Sperandio¹

1Universidade Federal do Pampa, Laboratório de Mineralogia e Petrografia.

Avenida Pedro Anunciação, 111, 96570-000, Caçapava do Sul, RS, Brasil

2Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral,

Avenida Pedro Anunciação, 111, 96570-000, Caçapava do Sul, RS, Brasil

E-mails: cristianegomes@unipampa.edu.br; deliaalmeida@unipampa.edu.br; gabrielspe@gmail.com

Recebido em 30/08/2018 Aprovado em: 23/10/2018

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2018_3_470_482

Resumo

Este artigo apresenta os primeiros dados geoquímicos detalhados dos sedimentos e rochas do arroio do Salso na confluência das bacias hidrográficas Baixo Jacuí e Vacacaí-Mirim, em Caçapava do Sul – RS, buscando compreender a extensão do intemperismo químico e proveniência das frações siliciclásticas, e discutir as relações entre fontes autóctones e os processos geoquímicos do ambiente. Os diagramas A-CN-K, A-CNK-FM sugerem que a maioria dos sedimentos fluviais foi derivada de rochas félsicas, que incluem os granitóides do Complexo Granítico Caçapava do Sul (CGCS). Os índices calculados de intemperismo químico, como *Chemical Index of Alteration* (CIA) e o *Plagioclase Index of Alteration* (PIA) associados a quantidade de Sr indicam intemperismo moderado e perda de álcalis para os sedimentos fluviais. Características geoquímicas, representadas por elementos maiores, traços, terras raras (ETR) e a mineralogia indicam que a influência de rochas fontes félsicas (p. ex. granitóides) foi dominante nos sedimentos fluviais que derivam do arroio do Salso. Razões e padrões de distribuição e assinaturas geoquímicas indicam que esses sedimentos fluviais são derivados do CGCS em um ambiente em condições alternadas de oxirredução, sendo o enriquecimento de Cu, Pb e Zn natural e associado aos vários depósitos minerais da região.

Palavras-chave: solo; geoquímica; elementos terras raras; granito

Abstract

This aim presents the first detailed geochemical data of Salso stream sediments and rocks at the confluence of Baixo Jacuí and Vacacaí - Mirim hydrographic basins from Caçapava do Sul - RS, in order to understand the extent of chemical weathering and provenance of siliciclastic fractions, and to discuss the relations between autochthonous sources and the geochemical processes of the environment. A-CN-K, A-CNK-FM diagrams suggest that most fluvial sediments were derived from felsic rocks, which include granitoids from the Southern Caçapava Granitic Complex (CGCS). The calculated indexes of chemical weathering, such as the Chemical Index of Alteration (CIA) and the Plagioclase Index of Alteration (PIA) associated with the amount of Sr indicate moderate weathering and loss of alkali to the fluvial sediments. Geochemical features, represented by larger elements, traces, rare earths (ETR) and mineralogy indicate that the influence of felsic source rocks (e.g. granitoids) was dominant in the fluvial sediments that flow from the Salso stream. Reasons and patterns of distribution and geochemical signatures indicate that these fluvial sediments are derived from the CGCS in an environment under alternate oxidation conditions, with the enrichment of natural Cu, Pb and Zn and associated with the various mineral deposits of the region.

Keywords: soil; geochemistry; rare earth elements; granite

1 Introdução

A distribuição dos elementos químicos nos sedimentos é estudada para compreender os processos de interação água-rocha-sedimento. O conhecimento acerca da proveniência, transporte e geoquímica de sedimentos é fundamental para a caracterização e compreensão do ambiente geoquímico em questão. Evidências sobre processos de mobilidade durante o intemperismo e alteração têm sido propostas para traçar as características de sedimentos (Nyakairu & Koebel, 2001; Nagarajan et al., 2007; Pédrot et al., 2015), principalmente em termos de geoquímica de elementos maiores e traços. Os sedimentos são importantes indicadores de proveniência da crosta continental superior devido as possíveis correlações de padrões dos elementos terras raras (ETRs). Elementos traços como o La, Y, Sc, Cr, Th, Zr, Hf, Nb, assim como o TiO₂ são também utilizados para proveniência e ambiente tectônico, pois são relativamente imóveis durante o processo sedimentar (Taylor & McLennan, 1985).

Similarmente, parâmetros geoquímicos como: La e Th (enriquecidos em rochas félsicas) e Sc, Cr e Co (enriquecidos em rochas máficas) têm sido utilizados para inferir a contribuição relativa de rochas félsicas e/ou máficas como fonte de sedimentos, ou compreender as condições de oxirredução do ambiente de formação de sedimentos (Sillanpää, 1972; Wronkiewicz & Condie, 1987; Alloway et al., 1990; Nesbitt et al., 1996). Acredita-se que as variações nos constituintes químicos de sedimentos sejam indicadores de uma série de processos geoquímicos tanto simples quanto complexos. Estes, resultantes do transporte reativo de fluidos que produzem uma vasta gama de espécies minerais existentes em diferentes fases, por exemplo: sedimentos e rochas. Considerando os elementos químicos que estão sendo mobilizados da rocha para o sedimento, pode-se compreender quais processos atuam e quais elementos são passíveis de relocação na área de estudo.

Os sedimentos fluviais investigados de Caçapava do Sul-RS são fragmentos líticos oriundos da ampla diversidade geológica da região depositados no arroio do Salso, que se localiza na confluência das bacias hidrográficas do Baixo Jacuí e Vacacaí-Mirim. O substrato rochoso dessas bacias, na área investigada,

é caracterizado pelo Complexo Granítico Caçapava do Sul (CGCS; Figura 1) e as rochas encaixantes desse complexo compõem a Formação Passo Feio (Figura 1). A diversidade geológica do município de Caçapava do Sul, ainda, inclui rochas vulcânicas e sedimentares de idades Paleoproterozóicas e Neoproterozóicas, onde se destacam as Formações Maricá, Acampamento Velho, Santa Bárbara e Guaritas e, o Grupo Bom Jardim (CPRM, 2010; Figura 1). Além disso, a região é caracterizada pela ocorrência de depósitos minerais de Cu, Au, Pb, Zn e outros metais resultantes de processos de enriquecimento secundários (Biondi, 1999).

A Formação Passo Feio (FPF) é composta por sequências de metapelitos, anfíbolitos, rochas metavulcanoclásticas, metavulcânicas, mármore, rochas calcissilicáticas, quartzitos, xistos magnesianos e rochas quartzo - feldspáticas metamorfozadas (Ribeiro et al., 1966; Bittencourt, 1983). Os eventos metamórficos que afetaram a região, denominados de M1 e M2 por Bittencourt (1983), variam da fácies xisto verde até a fácies anfíbolito, tendo um aumento do grau metamórfico em direção às intrusões graníticas (p. ex. Complexo Granítico Caçapava do Sul). Bittencourt (1983) sugere que o evento M1 é a zona da estauroilita, sendo associado à baixa pressão e retrogressivo. Enquanto que o evento M2 é caracterizado com uma temperatura relativamente menor do que aquela do evento M1. Associado aos eventos M1 e M2, o autor descreve três eventos deformacionais: D1 e D2, que foram concomitantes aos eventos metamórficos, e o D3 que foi responsável pelo soerguimento e geração da estrutura antiformal, cujo núcleo é ocupado pelo Complexo Granítico Caçapava do Sul.

O Complexo Granítico Caçapava do Sul é descrito por Bittencourt (1983) como constituído por dois corpos intrusivos, onde o maior deles apresenta 250 km² de extensão em seu maior eixo (Figura 1). Em geral, formados por sienogranitos a granodioritos, com predominância de monzogranitos e raras ocorrências de tonalitos. As bordas dos corpos apresentam-se milonitizadas, definidas por forte estiramento de quartzo e feldspato, além do alinhamento de minerais plácides e prismáticos. Seus núcleos são caracterizados por intenso fraturamento, sendo comuns falhas normais de direção NW-SE, com planos subverticais e falhas de direção N-NE com deslocamentos laterais.

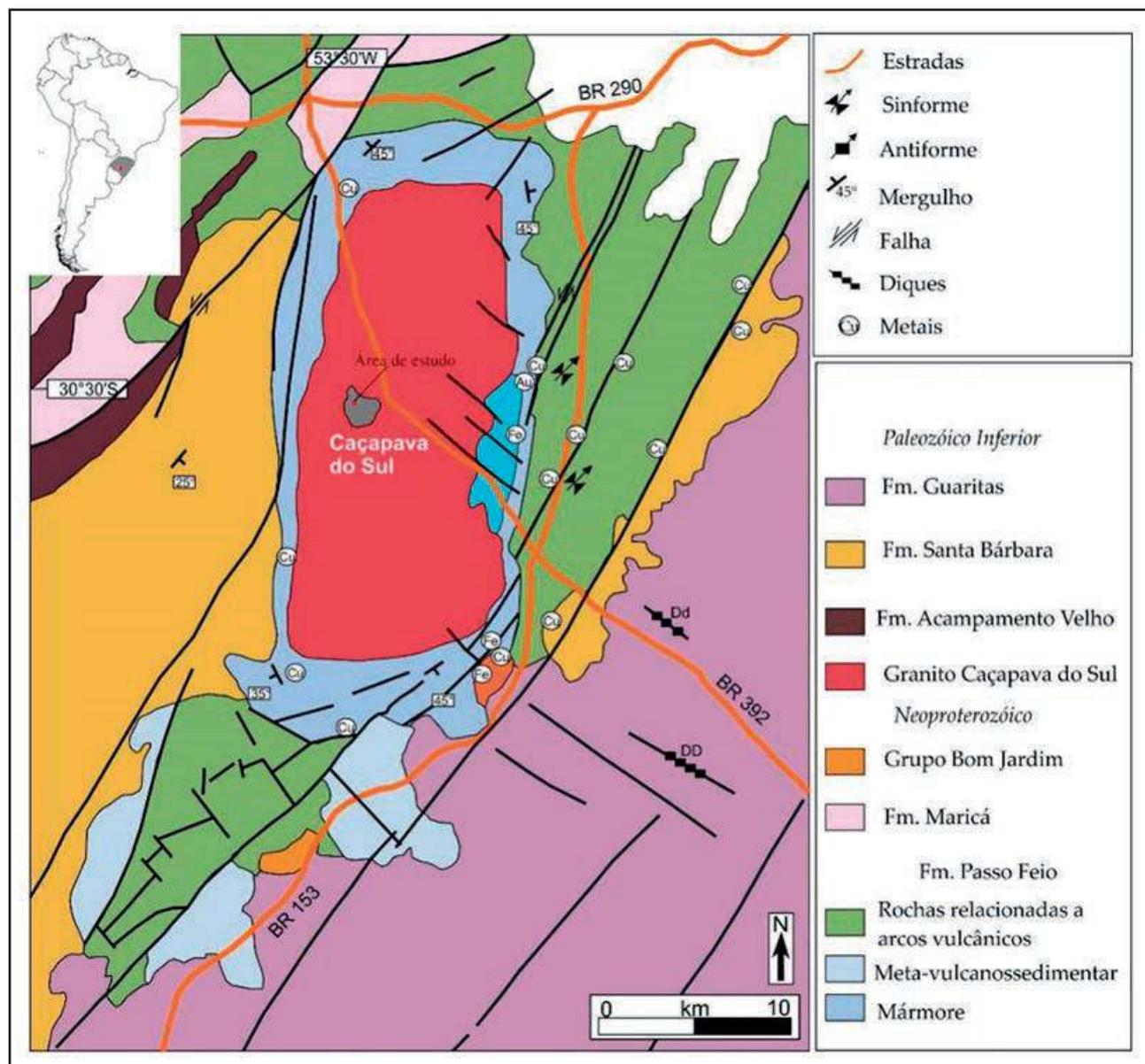


Figura 1 Mapa Geológico com destaque para a área de estudo no município de Caçapava do Sul-RS (Extraído de CPRM, 2010).

A proposta do presente estudo é identificar as características geoquímicas de sedimentos fluviais, relacionando-os com a rocha fonte e as condições do ambiente de formação desses sedimentos. Um conjunto de sedimentos fluviais do arroio do Salso na confluência das bacias hidrográficas do Baixo Jacuí e Vacacaí-Mirim em Caçapava do Sul-RS, foi coletada para o estudo geoquímico, incluindo os ETRs. Os resultados, ainda, são discutidos em termos de intemperismo e proveniências da área de origem.

1.1 Descrição da Área de Estudo

O CGCS na área do arroio do Salso é caracterizado pela fácies leucogranitóides de Nardi & Bittencourt (1989). A rocha apresenta aspecto holocristalino e coloração alaranjada a rosada. Apresenta uma foliação bem desenvolvida, marcada pelo estiramento e alinhamento da biotita. O tamanho relativo dos cristais é equigranular médio, variando lateralmente, em sua maioria entre 0,1 a 10 mm. A composição modal média varia de plagioclásio (60%),

feldspato alcalino (20%), quartzo (15%) e minerais máficos (5%), sendo a biotita o mineral máfico dominante. A área apresenta-se bastante fraturada em diversas direções, sendo observados veios de composição granítica com textura fanerítica média a grossa que interceptam a fácies leucogranitóide.

Nas oito amostras de sedimentos fluviais investigados (Figura 2) a assembleia mineral é similar. Em termos de porcentagem total da mineralogia observada encontra-se plagioclásio, quartzo, feldspato alcalino e biotita perfazendo um total de 95% das amostras. Barita, hematita, esfeno, pirolo, cassiterita, espudomênio, ± bornita e ± galena estão entre os 5% restantes nas amostras. Somente a amostra AV-5 se mostrou diferente, com a quantidade de minerais primários (plagioclásio e quartzo), sendo de 20% e os minerais secundários (barita, hematita, esfeno, pirolo, cassiterita, espudomênio, ± bornita e ± galena) responsáveis por 80% do concentrado da amostra.

2 Materiais e Métodos

Oito amostras (Figura 2) de sedimentos fluviais foram estudados, correspondendo a 200 g cada. A amostragem foi estrategicamente realizada a sul no granito Caçapava do Sul (Figura 2), no arroio Salso, considerando a condição ambiental em termos de presença de metais e não metais. Todas as amostras foram preservadas e deixadas para secar em temperatura ambiente por três dias em formas de polipropileno de acordo com os critérios da Embrapa (2006).

Para as análises químicas, realizadas no Laboratório Actlabs/Canadá, foram separadas alíquotas de 1 g, devidamente homogeneizadas, de cinco amostras selecionadas. No laboratório as amostras foram digeridas com 6 ml de uma combinação de HCl-HNO₃-H₂O a 95 °C durante 1 hora, diluídas a 20 ml e analisadas por Espectrômetro de Plasma acoplado (ICP). Os elementos traços e terras raras (Tabela 1)

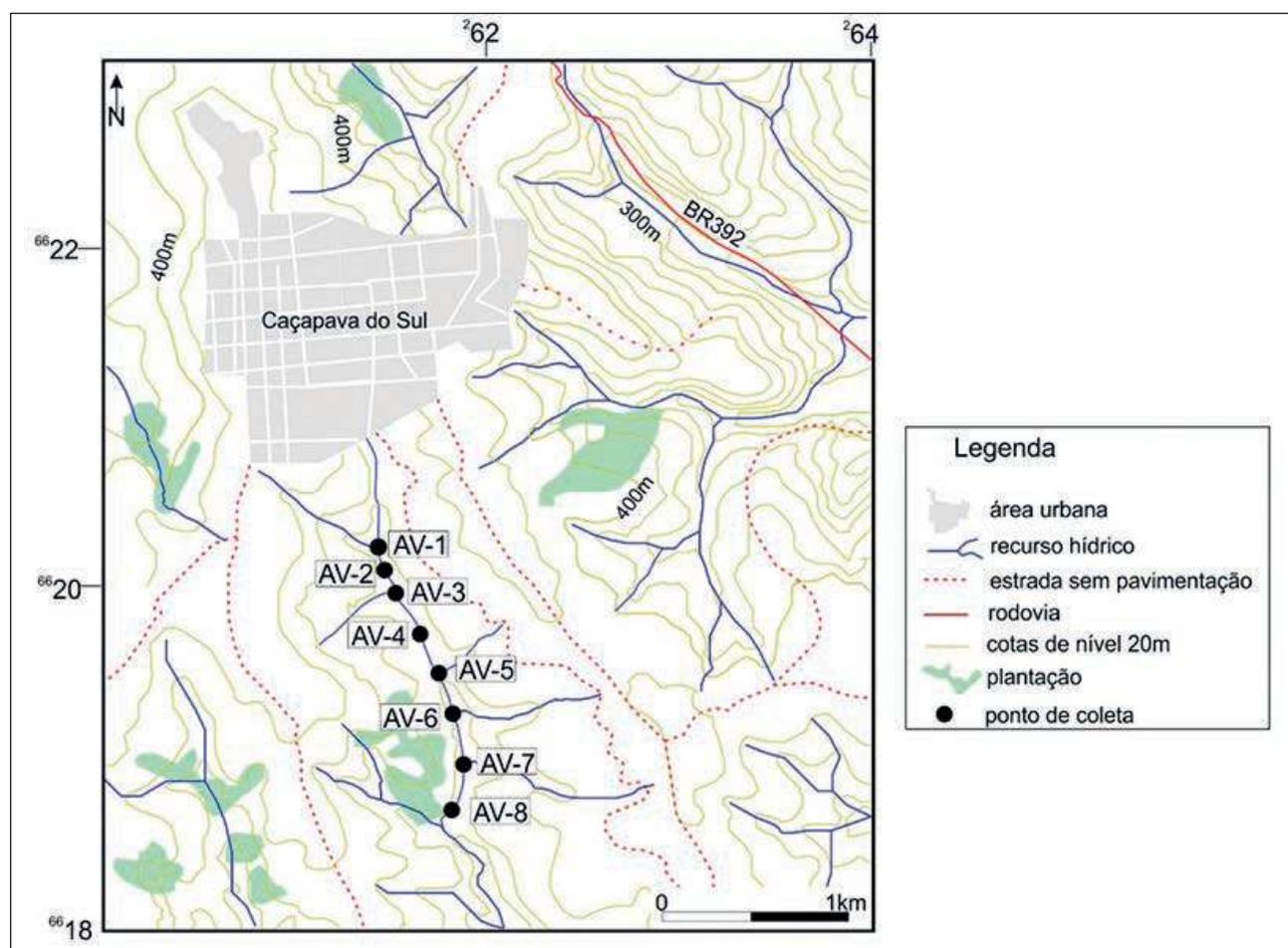


Figura 2 Mapa de localização dos pontos de amostragem dos sedimentos investigados no município de Caçapava do Sul (escala 1:250.000).

foram analisados por ICP-MS e INAA. No processo de fusão das amostras foi utilizado metaborato/tetraborato de lítio. O FeO foi determinado por titulação e o Cl por INAA.

O fator de enriquecimento (FE) foi utilizado para estimar o impacto no solo. O FE é baseado na normalização de dados analíticos contra o elemento de referência. Os elementos de referência mais utilizados no FE são Al, Ca, Fe, Li, Mn, Sc e Sr (Yongming et al., 2006). Portanto, espera-se que o Al seja um elemento conservador e possa ser escolhido como o elemento de referência. Antes de calcular os FEs, a análise estatística foi realizada para verificar se o Al é um elemento conservador. Neste caso, se os resultados analíticos confirmarem que o Al é um elemento conservador, o valor do fator de enriquecimento será calculado pela fórmula sugerida por Yongming et al. (2006):

$$EF = (C1/Cr)_{amostra} / (C1/Cr)_{crosta} \quad (1)$$

sendo, C1 e Cr são as concentrações do elemento considerado e do elemento de referência, respectivamente, na amostra e na crosta terrestre.

Segundo Yongming et al. (2006), um FE <1 indica o esgotamento e um FE > 1 indica o enriquecimento do elemento considerado.

3 Resultados e Discussões

3.1 Elementos maiores

Como pode ser observado na Tabela 1, as amostras AV-1, AV-3, AV-4 e AV-6 apresentam elevado conteúdo de SiO₂ e K₂O e baixos conteúdos de MgO, CaO e TiO₂ em relação a amostra AV-5. Altas concentrações de SiO₂ estão associadas ao aumento do conteúdo de quartzo. O relativo enriquecimento

em K₂O foi atribuído à presença de micas e feldspato alcalino, provavelmente potássico, que é suportado pela petrografia, que segundo Nardi & Bittencourt (1989) correspondem a fácies leucogranitóide do CGCS. Na amostra AV-5, os valores elevados de MgO, CaO e TiO₂, refletem provavelmente a presença de esfero e piropo presentes em grande quantidade (>40%). Nessa amostra os conteúdos menores de SiO₂ e K₂O refletem, possivelmente, as quantidades menores de quartzo, feldspato alcalino e micas em relação as outras amostras. Esse contexto foi sugerido por Nardi & Bittencourt (1989) como característico dos veios que interceptam a fácies leucogranitóide do CGCS.

O intemperismo normalmente associado aos sedimentos pode ser avaliado em termos de álcalis e mais especificamente da presença de potássio (Nesbitt et al., 1996). A proporção molar de Al₂O₃ (A), CaO + Na₂O (CN) e K₂O (K) em sedimentos fluviais e de granitóides do CGCS (Nardi & Bittencourt, 1989), PASS1 e da FPF (Neis et al., 2017) foi relacionada no diagrama A-CN-K (Figura 3) de Nesbitt et al. (1996) para entender as tendências do intemperismo químico e possíveis composições da rocha fonte. Como pode ser observado na Figura 3, os valores dos sedimentos investigados encontram-se no campo intermediário acima da linha plagioclásio-feldspato (com exceção de uma amostra) com conteúdos de Al₂O₃ levemente menores que CGCS, PAAS e maiores com relação a FPF. No que se refere a CaO + Na₂O o comportamento é inverso, com levemente maiores conteúdos de CN em relação a CGCS, PAAS e muito mais baixo que FPF. O conteúdo de K₂O é similar ao conteúdo no CGCS, PAAS e FPF. Este comportamento sugere um intemperismo moderado.

1 Argilas australianas pós-arqueanas (Taylor & Mclennan, 1985)

Amostra/Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
AV-1	75,05	8,41	1,84	0,024	2,19	3,21	1,52	3,44	0,131	0,05	2,32	99,89
AV-3	79,93	8,37	1,32	0,018	1	1,77	1,61	3,44	0,083	0,04	3,88	98,86
AV-4	75,17	8,89	2,10	0,03	1,83	2,78	-	3,32	0,187	0,05	11,61	99,75
AV-5	58,85	8,26	1,89	0,032	6,07	9,09	1,65	2,05	0,209	0,05	4,69	100,6
AV-6	78,03	6,87	1,13	0,017	1,79	2,86	1,22	2,98	0,058	0,03	3,82	99,82

Tabela 1 Percentuais de óxidos (%) presentes nos sedimentos investigados. Limites de detecção - ICP: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, P₂O₅ = 0,01%; TiO₂ e MnO = 0,001%.

Mesmo assim, o intemperismo que afetou as rochas fontes dos sedimentos investigados passou por um estágio em que quantidades significativas de álcalis foram removidos. Em termos de média simples calculada menos de 40% de Al_2O_3 e K_2O (Tabela 1) foram lixiviados das amostras AV1, AV2, AV3, AV4 e AV6 e para o Na_2O a média ultrapassa os 60% (Tabela 1) quando comparados com a média obtida por Nardi & Bittencourt (1989) para a fácies leucogranitóide do CGCS. Na amostra AV5 a média calculada foi de 38% para o Al_2O_3 , 58% para o Na_2O e 51% para o K_2O (Tabela 1). Nessas condições, os valores calculados confirmam um intemperismo moderado.

Uma estimativa do grau de intemperismo químico de sedimentos fluviais é obtida pelo cálculo do Chemical Alteration Indices – CIA ($[Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$). Os valores de CIA para rochas e minerais pouco ou sem intemperismo é considerado próximo de 50. As amostras com valores de CIA abaixo de 60 exibem baixo grau de intemperismo químico, o que é característico de clima frio e árido com quase ausência de alteração química. Entre 60 e 80 indicam intemperismo químico moderado, onde o desgaste químico ocorreu sob condições quentes e úmidas, enquanto valores superiores a 80 exibem intemperismo químico extremo sob condições úmidas e quentes (Wronkiewicz & Condie, 1987; Fedo et al., 1995; Nesbitt et al., 1996; Taylor & McLennan, 1985; Huang et al., 2014). Portanto, o CIA reflete o grau de resistência dos silicatos de alumínio, especialmente

o feldspato, na formação de minerais de argila (Fedo et al., 1995).

Os valores calculados para os sedimentos fluviais investigados (Tabela 2) variam de 39,24 (AV-4) a 55,10 (AV-1), indicando que não estão alterados e têm baixo ou moderado desgaste químico, principalmente para as amostras AV-1 e AV-6 (>50). Um grupo de quatro amostras ocupa o campo parelo ao eixo A-CN na Figura 3, próximo do campo ocupado pela fácies leucogranitóide do CGCS (Nardi & Bittencourt, 1989), indicando enriquecimento de plagioclásio-feldspato na rocha fonte dos sedimentos fluviais. A amostra AV-5, constituída por fragmentos clásticos e minerais secundários como barita, hematita, esfeno, piropo, cassiterita, espudomênio, ± bornita e ± galena, apresenta valor de CIA de 50,72. Ela ocupa o campo próximo ao ápice $CaO + Na_2O$, abaixo da linha limite plagioclásio-feldspato. Isso pode sugerir uma origem ligeiramente diferente para esta amostra, confirmando os dados petrográficos que sugerem uma origem proveniente dos veios que interceptam a fácies leucogranitóide.

Amostra / Elementos	AV-1	AV-3	AV-4	AV-5	AV-6
CIA	55,10	49,32	39,23	50,72	53,46
PIA	51,24	59,33	55,76	36,64	48,81

Tabela 2 Valores calculados de CIA e PIA para os sedimentos investigados. CIA = $[Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$ (Nesbitt et al., 1996). PIA = $[(Al_2O_3 - K_2O)/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \times 100$ (Fedo et al., 1995).

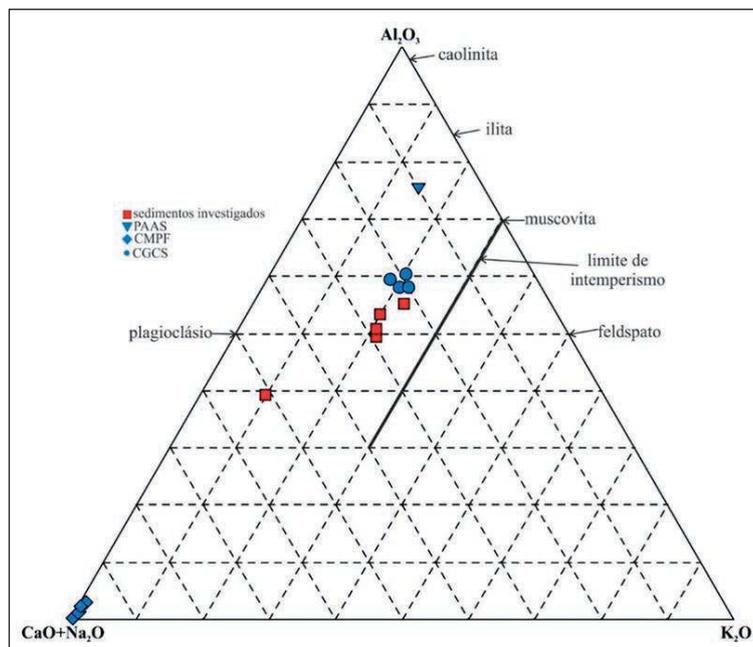


Figura 3 Diagrama A-CN-K (Nesbitt et al., 1996) para as amostras de sedimentos fluviais investigados, comparado aos dados do CGCS (Nardi & Bittencourt, 1989), PAAS (Taylor & McLennan, 1985) e PPF (Neis et al., 2017).

A proporção molar de Al_2O_3 , K_2O , CaO e Na_2O são utilizados para entender e monitorar o intemperismo do plagioclásio em sedimentos (Fedo et al., 1995). A medida quantitativa do intemperismo do plagioclásio é estimada pelo cálculo do Plagioclase Index of Alteration (PIA), que é apresentado na Tabela 2. No diagrama AK -C- N (Figura 4) a tendência de intemperismo do plagioclásio nos sedimentos fluviais investigados se assemelha ao CGCS, indicando que os plagioclásios relativamente menos intemperizados nos sedimentos fluviais e nas possíveis rochas fontes são ligeiramente enriquecidos em Na. Contudo, com o aumento dos valores de PIA os sedimentos fluviais apresentam baixos valores de CaO e quatro amostras ocupam o campo próximo ao Al_2O_3 (Figura 4). Isto sugere que, com o aumento do intemperismo químico, os sedimentos se esgotam em potássio devido ao deslocamento desses íons pelos íons hidrogênio (H^+) e desenvolvem minerais secundários. A amostra AV-5 se desvia da tendência de intemperismo dos outros sedimentos fluviais e mostra o menor valor de PIA (36,64), sugerindo a baixa concentração de plagioclásio na amostra. A concentração relativamente mais elevada de CaO sugere a influência dos minerais ricos em Ca nessa amostra.

Para complementar a relação entre os índices de intemperismo químico foram calculadas, também,

as razões elementares de K_2O/Al_2O_3 e Al_2O_3/TiO_2 . Ambas as razões são utilizadas como um indicativo da composição da rocha fonte (Taylor & McLennan, 1985; Condie et al., 1992; Cullers, 1995; Madhavaraju & Ramasamy, 2002; Armstrong-Altrin et al., 2004). Cox et al. (1995) sugerem uma razão K_2O/Al_2O_3 diferenciada para argilominerais variando de 0,0 a 0,3 e para os feldspatos de 0,3 a 0,9. Valores entre 3 e 8 da razão Al_2O_3/TiO_2 indicam proveniência de rochas ígneas máficas, entre 8 e 21 é utilizado para rochas intermediárias e de 21 a ≥ 70 é indicativo de rochas ígneas félsicas (Hayashi et al., 1997).

A razão K_2O/Al_2O_3 variou de 0,37 a 0,43 nos sedimentos analisados, o que sugere que o feldspato é o mineral dominante nas amostras AV-1, AV-3, AV-4 e AV-6. Somente a amostra AV-5 apresenta valor inferior a 0,3, isto devido ao baixo conteúdo de potássio. Além disso, os sedimentos investigados apresentam valores da razão Al_2O_3/TiO_2 entre 39,5 a 118,4, sugerindo uma proveniência a partir de rochas ígneas félsicas.

3.2 Elementos Traços

Os elementos traços mostram uma grande variação comparados com a fácies leucogranitóide do CGCS, FPF e PAAS (Figura 5). Os sedimentos investigados têm conteúdo similares de elementos

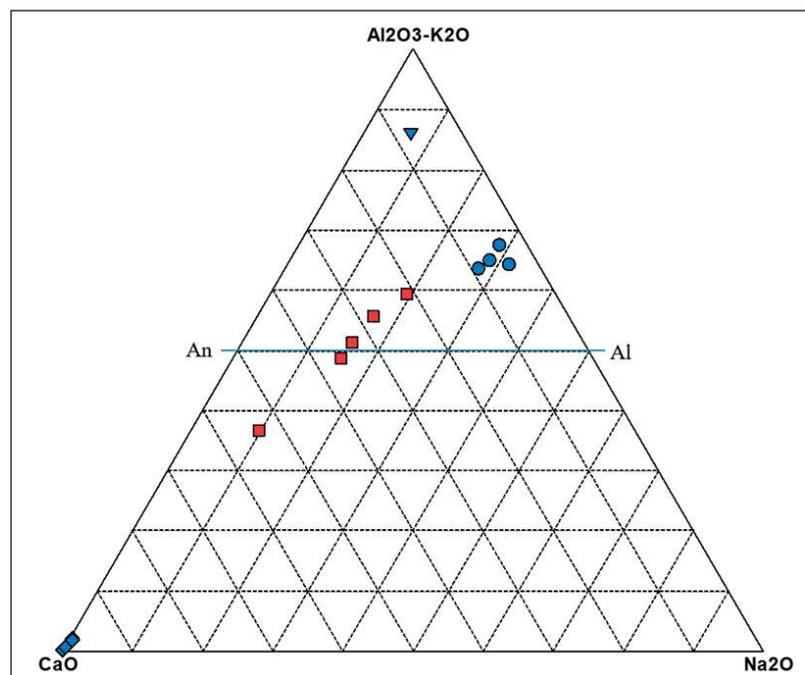


Figura 4 Diagrama da proporção molar de Al_2O_3 - K_2O , CaO e Na_2O mostrando o Plagioclase Index of Alteration (PIA). An=anortita e Ab=albita.

traços entre si e em termos de padrões de elementos traços incompatíveis normalizados a crosta superior (Figura 5) são enriquecidos em Ba e K, enquanto que Th, U, Ce, Tb e outros mostram relativo empobrecimento. A anomalia negativa de Ce pode indicar formação em um ambiente com condições oxidantes (Tertre et al., 2008; Liu et al., 1988), enquanto que as anomalias negativas de Th e U pode ser devida as substituições tardias com o Ca e feições residuais.

No sentido de corroborar com uma fonte félsica para os sedimentos investigados, se pode acrescentar a baixa quantidade de Cr (0-30) nos sedimentos fluviais próximo dos valores sugeridos por Wrafter & Graham (1989) para proveniência félsica. As razões Th/Sc, Th/Co e Th/Cr, também, são diferentes em rochas félsicas e básicas e, dessa forma, utilizadas como indicadores de áreas fontes (Cullers, 1994, 2000;

Cullers & Podkovyrov, 2000; Cullers et al., 1988). Para estes autores os sedimentos advindos de rochas félsicas apresentam razões Th/Sc de 0,84 a 20,5, Th/Co de 0,67 a 19,4 e Th/Cr de 0,13 a 2,7. Enquanto que em sedimentos oriundos de rochas máficas as mesmas razões variam de 0,05 a 0,22; 0,04 a 1,4; e 0,018 a 0,046, respectivamente. Nos sedimentos investigados, estas razões sugerem que os valores estão na média de rochas félsicas, onde as razões Th/Sc variou de 0,83 a 3,30, Th/Co variou de 0,63 a 3,30 e Th/Cr variou de 0,10 e 0,13 (Tabela 3).

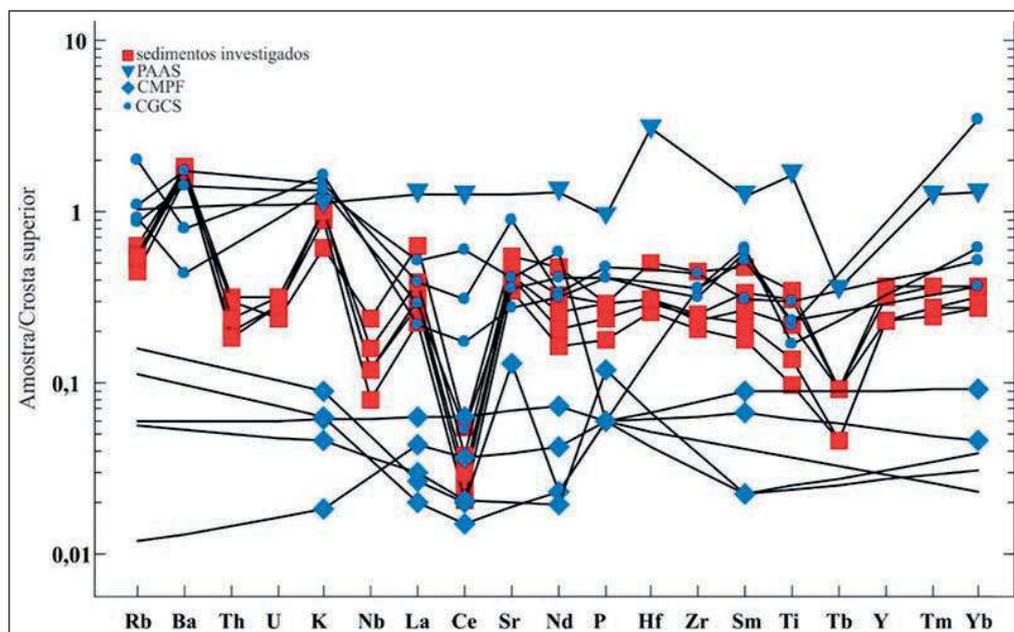
3.3 Elementos Terras Raras (ETRs)

A concentração dos elementos terras raras para os sedimentos fluviais é apresentada na Tabela 4 em concentrações de partes por milhão. Os ETRs apresentam singularidade e importância decorrente

Amostra/ Elemento	Sr	Zr	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Nb	Ag	Hf	Ta	Pb	Th	U	Th/ Sc	Th/ Co	Th/Cr
AV-1	40	20	20	1	-	-	-	62	3	0,9	1,8	0,4	22	1,9	0,7	3,30	3,30	-
AV-3	50	30	-	1	-	830	320	69	3	1,1	1,7	0,3	24	3,3	0,8	2,10	2,10	-
AV-4	40	20	20	3	-	-	-	60	4	0,7	1,8	0,4	21	2,5	0,8	1,03	1,03	0,10
AV-5	30	30	30	3	-	-	40	49	6	1,2	2,9	0,4	17	3,1	0,6	0,95	0,63	0,10
AV-6	40	-	-	4	-	30	-	58	2	0,7	1,5	0,3	23	2,1	0,7	0,83	0,63	0,13

Tabela 3 Elementos traços (ppm) presentes nos sedimentos investigados. Limites de detecção - ICP: Cr e Ni = 20 ppm; Cu e Zn = 10 ppm; Pb = 5 ppm; Ba = 3 ppm; Sr, Mo e Ag = 2 ppm; Rb, Sc, Sn, Zr, Be, Co, Ga = 1 ppm; As, Ge, W e Y = 0,5 ppm; Nb e Sb = 0,2 ppm; Bi, Cs, Hf e In = 0,1 ppm; Th, Tl, La, Ce e Nd = 0,05 ppm; Ta, U = 0,01 ppm.

Figura 5 Padrão de multi-elementos normalizados a crosta superior (Taylor & McLennan, 1981) dos sedimentos investigados e comparados com a fácies leucogranitoide do CGCS (Nardi & Bittencourt, 1989), FPF (Neis et al., 2017) e PAAS (Taylor & McLennan, 1985).



da similaridade química atribuída à predominância de espécies trivalentes e divalentes que formam essas séries de minerais (Greenwood & Earnshaw, 1984). Desta forma, é comum substituições isomórficas ou em reações de adsorção entre o Ca, Sr, Mn, Y, Th, U, K, Rb, entre outros, e os ETRs (por exemplo filossilicatos ou oxihidróxidos; Sinitsyn et al., 2000).

Os padrões de distribuição de ETR são mostrados na Figura 6. Nela se observa a similaridade entre eles, com enriquecimento em elementos terras raras leves (ETRL) e empobrecimento em elementos terras raras pesados (ETRP). O conteúdo de ETRL representou 88,41 a 93,08% do conteúdo total de ETRs nos sedimentos fluviais investigados. A razão ETRL/ETRP variou em grande parte de 8,41 a 13,46 com uma média de 9,89, sugerindo origem a partir de material ígneo (Kabata-Pendias, 2000).

O padrão de ETR normalizados ao condrito (Sun & McDonough, 1989) dos sedimentos investigados comparado com os padrões da fácies leucogranitóide do CGCS, da FPF e do PAAS, indicam padrões similares.

A forte anomalia negativa de Ce ocorre em todos os grupos, com exceção na média das amostras de PAAS (Figura 6). Esse comportamento foi observado por Nardi & Bittencourt (1989) em amostras da fácies leucogranitóide do CGCS e na FPF e foi atribuído como o resultado de oxidação e lixiviação preferencial em condições de alta pressão parcial de fluidos e escape de gases.

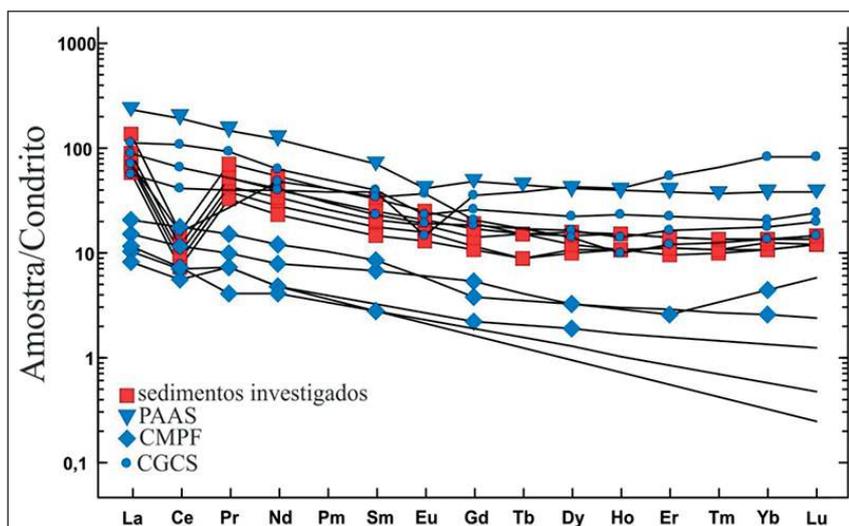
3.4 Análise Estatística

Os elementos maiores junto com os elementos traços foram também analisados em termos de correlação estatística descritiva (Tabela 5). Sillanpää (1972) e Alloway et al. (1990) sugerem que o conteúdo total e suas correlações no material de origem refletem seu conteúdo nos sedimentos. A análise de correlação foi obtida usando o coeficiente de correlação de Pearson (r), que é uma correlação bivariada. As variáveis que apresentam $r > 0,7$ são consideradas fortemente correlacionadas, enquanto que $r > 0,5-0,7$ mostra correlação moderada em um nível significativo ($p \leq 0,05$ com nível de confiança de 95%; Tabelas 5; Mukaka, 2012), positiva ou negativa.

Amostra/Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ ETRL	Σ ETRP
AV-1	8,4	14,9	1,6	5,3	1	0,33	0,8	0,1	0,9	0,2	0,6	0,09	0,6	0,1	31,2	3,39
AV-3	6,8	12,8	1,31	4,2	0,8	0,26	0,7	0,1	0,8	0,2	0,5	0,08	0,6	0,1	28,91	3,08
AV-4	19,1	33,5	3,52	12,3	2,1	0,59	1,5	0,2	1,4	0,3	0,8	0,12	0,8	0,12	70,52	5,24
AV-5	9,3	16	1,89	6,7	1,2	0,39	1	0,2	1	0,2	0,6	0,09	0,7	0,1	35,09	3,89
AV-6	11,6	22,5	2,38	8,4	1,5	0,45	1,3	0,2	1,3	0,3	0,8	0,12	0,8	0,13	46,38	4,95

Tabela 4 Elementos terras raras presentes nos sedimentos investigadas. Limites de detecção - ICP: La, Ce e Nd = 0,05 ppm; Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb = 0,01 ppm; Eu = 0,005 ppm; Lu = 0,002 ppm.

Figura 6 Padrão de Elementos Terra Raras dos sedimentos investigados normalizados ao condrito (Sun & McDonough, 1989) e comparados com a fácies leucogranitóide do CGCS (Nardi & Bittencourt, 1989), FPF (Neis et al., 2017) e PAAS (Taylor & McLennan, 1985).



**Geoquímica de Sedimentos da Confluência das Bacias Hidrográficas Baixo Jacuí e
Vacacaí-Mirim, Caçapava do Sul-RS: Implicações para Proveniência e Intemperismo Químico**
Cristiane Heredia Gomes; Delia del Pilar Montecinos de Almeida & Diogo Gabriel Sperandio

A correlação dos sedimentos investigados mostra que existe uma correlação positiva significativa entre os seguintes elementos: SiO₂-Rb, Pb; Al₂O₃-Fe₂O₃, P₂O₅, Er; Fe₂O₃-MnO, Na₂O, TiO₂, P₂O₅, ETR; MnO-MgO, P₂O₅, ETR; MgO-TiO₂, ETR; CaO-ETRL, Gd, Dy; Na₂O-TiO₂, P₂O₅, Eu, Gd, Dy, Er, Tm; K₂O-Rb, Pb; TiO₂-P₂O₅, ETR; P₂O₅-ETR; Cu-Zn, Rb; e Rb-Pb (Tabela 5).

Existe uma correlação positiva moderada entre o Al₂O₃-MnO, TiO₂, Sm ao Ho, Tm ao Lu; Fe₂O₃-La; MnO-CaO, Na₂O; MgO-Tb, Ho ao Yb; CaO-TiO₂, Tb, Ho ao Yb; Na₂O-ETRL, Tb, Ho, Yb, Lu; P₂O₅-La, Ho, Lu; Cu-Pb; e Zn-Rb (Tabela 5).

A análise de correlação, também, revela correlação negativa significativa entre SiO₂-MnO, MgO, TiO₂, La ao Gd, Dy, Ho, Yb; MgO-K₂O, Rb, Pb; CaO-K₂O, Rb, Pb; K₂O-La, Pr ao Sm; TiO₂-Pb; Rb-La ao Sm (Tabela 5).

As principais trocas de íons se correlacionam com os coeficientes de correlação encontrados dentro da mesma ordem. Portanto, é possível que o aumento ou diminuição simultânea nos cátions seja o resultado, principalmente, de efeitos de troca iônica na assembleia mineral dos sedimentos investigados.

Da mesma forma, os cálculos de equilíbrio mineral são úteis para prever a presença de minerais

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3(T)}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cu	Zn	Rb
SiO ₂	1.00												
Al ₂ O ₃	-0.17	1.00											
Fe ₂ O _{3(T)}	-0.50	<u>0.80</u>	1.00										
MnO	-0.78	0.63	<u>0.92</u>	1.00									
MgO	-0.99	0.06	0.41	<u>0.71</u>	1.00								
CaO	-0.99	0.05	0.39	0.69	1.00	1.00							
Na ₂ O	-0.41	<u>0.93</u>	<u>0.72</u>	0.68	0.32	0.31	1.00						
K ₂ O	0.91	0.21	-0.14	-0.51	-0.94	-0.95	-0.10	1.00					
TiO ₂	-0.78	0.67	<u>0.92</u>	1.00	<u>0.70</u>	0.68	<u>0.74</u>	-0.50	1.00				
P ₂ O ₅	-0.53	<u>0.87</u>	<u>0.94</u>	<u>0.85</u>	0.44	0.41	<u>0.83</u>	-0.12	<u>0.87</u>	1.00			
Cu	0.45	0.12	-0.48	-0.53	-0.45	-0.42	0.23	0.38	-0.46	-0.28	1.00		
Zn	0.32	0.17	-0.43	-0.44	-0.33	-0.30	0.31	0.26	-0.36	-0.21	<u>0.99</u>	1.00	
Rb	<u>0.88</u>	0.18	-0.35	-0.65	-0.90	-0.89	0.00	<u>0.91</u>	-0.61	-0.24	<u>0.73</u>	0.64	1.00
La	-0.96	0.39	0.62	<u>0.86</u>	<u>0.93</u>	<u>0.93</u>	0.62	-0.82	<u>0.88</u>	0.64	-0.32	-0.19	-0.77
Ce	-0.94	0.46	<u>0.70</u>	<u>0.91</u>	<u>0.90</u>	<u>0.89</u>	0.66	-0.77	<u>0.92</u>	<u>0.71</u>	-0.37	-0.24	-0.75
Pr	-0.94	0.46	<u>0.70</u>	<u>0.91</u>	<u>0.90</u>	<u>0.89</u>	0.66	-0.77	<u>0.92</u>	<u>0.71</u>	-0.37	-0.24	-0.75
Nd	-0.93	0.49	<u>0.74</u>	<u>0.93</u>	<u>0.89</u>	<u>0.88</u>	0.67	-0.74	<u>0.94</u>	<u>0.74</u>	-0.39	-0.26	-0.74
Sm	-0.92	0.51	<u>0.75</u>	<u>0.93</u>	<u>0.88</u>	<u>0.87</u>	0.69	-0.73	<u>0.94</u>	<u>0.75</u>	-0.37	-0.25	-0.73
Eu	-0.90	0.57	<u>0.78</u>	<u>0.94</u>	<u>0.85</u>	<u>0.84</u>	<u>0.73</u>	-0.67	<u>0.96</u>	<u>0.81</u>	-0.35	-0.23	-0.67
Gd	-0.84	0.60	<u>0.86</u>	<u>0.99</u>	<u>0.77</u>	<u>0.76</u>	<u>0.71</u>	-0.60	<u>0.99</u>	<u>0.81</u>	-0.46	-0.35	-0.68
Tb	-0.61	0.65	<u>0.96</u>	<u>0.90</u>	0.54	0.51	0.57	-0.25	<u>0.89</u>	<u>0.92</u>	-0.64	-0.57	-0.49
Dy	-0.79	0.63	<u>0.86</u>	<u>0.98</u>	<u>0.72</u>	<u>0.71</u>	<u>0.73</u>	-0.56	<u>0.99</u>	<u>0.80</u>	-0.41	-0.31	-0.63
Ho	-0.70	0.50	<u>0.75</u>	<u>0.91</u>	0.63	0.62	0.59	-0.56	<u>0.91</u>	0.61	-0.42	-0.34	-0.64
Er	-0.67	0.72	<u>0.85</u>	<u>0.94</u>	0.59	0.58	<u>0.80</u>	-0.44	<u>0.96</u>	<u>0.79</u>	-0.27	-0.18	-0.48
Tm	-0.68	0.66	<u>0.83</u>	<u>0.94</u>	0.60	0.60	<u>0.75</u>	-0.48	<u>0.95</u>	<u>0.75</u>	-0.32	-0.23	-0.54
Yb	-0.71	0.63	<u>0.94</u>	<u>0.99</u>	0.64	0.62	0.64	-0.45	<u>0.98</u>	<u>0.84</u>	-0.58	-0.50	-0.62
Lu	-0.50	0.56	<u>0.77</u>	<u>0.86</u>	0.42	0.41	0.57	-0.35	<u>0.85</u>	0.59	-0.41	-0.35	-0.49
Pb	<u>0.98</u>	-0.26	-0.63	-0.88	-0.96	-0.95	-0.45	<u>0.85</u>	-0.87	-0.60	0.55	0.43	<u>0.89</u>

Tabela 5 Correlação de Pearson para as amostras de sedimentos de corrente analisados.

reativos nos sedimentos e estimar a atividade mineral (Taylor et al., 1996; Deutsch, 1997; Zhu et al., 2008). Os elementos químicos de um sedimento são considerados em equilíbrio em relação a um mineral se o fator de enriquecimento (FE) for igual a zero (FE = 0). O Fator de Enriquecimento para os sedimentos investigados (Tabela 6) mostra valores acima de 1 para K₂O, Cu, Pb e Zn. O FE > 1 indica o aporte ao meio ambiente via processo natural ou fonte antrópica. Em AV-3 o enriquecimento de Cu (34,8) e Zn (4,56) é significativo, enquanto que Pb e K₂O apresentam enriquecimento moderado. Em AV-6 o enriquecimento foi moderado para K₂O, Cu e Pb. A amostra AV-1 apresenta enriquecimento para K₂O e Pb, enquanto que em AV-4 o enriquecimento foi para o K₂O. Em AV-5 todos os elementos apresentaram deficiência de enriquecimento. O enriquecimento químico desses elementos nas amostras pode ser natural, visto que a região hospeda vários depósitos minerais de Cu, Au, Pb e Zn, entre outros (Biondi, 1999). De qualquer forma, chama a atenção o elevado enriquecimento de Cu e Zn (830-320, respectivamente) na amostra AV-3.

Para os ETRs, o FE mostrou valores acima de 1 para o La, Pr, Sm, Nd e Eu. Em AV-1 o enriquecimento de Nd (1,016) e Eu (1,160) é moderado. Na amostra AV-4 constatou-se enriquecimento de Nd (1,205), Sm (1,004) e Eu (1,266). O FE calculado para o La está acima de 1 em todos os sedimentos investigados com destaque para a amostra AV-5 (2,972), onde o enriquecimento é significativo. Esta amostra, ainda, é enriquecida em Pr (1,168), Nd (1,900), Sm (1,513) e Eu (1,787), sendo os maiores valores de FE obtidos. O enriquecimento químico dos ETRs nos sedimentos investigados, também, pode ser natural, uma vez que precipitados de fosfatos, filossilicatos e oxi-hidróxidos

são importantes para a migração e disponibilidade de ETRs nos sedimentos. Contudo, os sedimentos investigados apresentam pouco ou moderado intemperismo e, conseqüentemente, revelam pouca mobilidade de ETRs, assim, interpreta-se como o reflexo das rochas fontes.

4 Conclusões

Nossos dados provem novos entendimentos dos depósitos sedimentares fluviais do arroio do Salso na confluência das bacias hidrográficas Baixo Jacuí e Vacacaí-Mirim em Caçapava do Sul-RS. Assim, podemos mencionar que:

(1) as razões K₂O/Al₂O₃, Al₂O₃/TiO₂, Th/Sc, Th/Co e Th/Cr indicam que os sedimentos investigados têm proveniência a partir de rochas ígneas félsicas, sugerindo o Complexo Granítico Caçapava do Sul como área fonte;

(2) os índices de intemperismo Plagioclase Index of Alteration e Chemical Index of Alteration suportam grau de intemperismo moderado nesses sedimentos fluviais, preservando parte do plagioclásio, feldspato e micas e desenvolvimento de minerais secundários;

(3) os elementos traços mostram uma tendência variada quando comparada com a fácies leucogranítide do CGCS, FPF e PAAS;

(4) as variações dos elementos incompatíveis indicam um enriquecimento em Ba e K; empobrecimento em Th, U, Rb, Nb, P, Y.

(5) o enriquecimento em elementos terras raras leves com relação aos elementos terras raras pesados

Amostra/ Elementos	K ₂ O	Cu	Pb	Zn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
AV-1	1,14	-	1,20	-	1,421	0,143	0,616	1,016	0,849	1,160	0,519	0,661	0,643	0,524	0,418	0,392
AV-3	1,15	34,80	1,32	4,56	1,290	0,121	0,524	0,808	0,711	0,986	0,418	0,598	0,646	0,526	0,360	0,394
AV-4	1,04	-	-	-	1,677	0,200	0,734	1,205	1,004	1,266	0,959	0,813	0,912	0,661	0,452	0,482
AV-5	0,69	-	0,95	0,26	2,972	0,447	1,168	1,900	1,513	1,787	0,793	0,942	0,981	0,711	0,486	0,479
AV-6	1,21	1,37	1,54	-	1,272	0,114	0,523	0,780	0,693	0,947	0,445	0,647	0,787	0,534	0,439	0,480

Tabela 6 Fator de Enriquecimento (FE) para os metais e ETRs nos sedimentos investigados. Nota: destacados os valores de FE > 1.

indica que as amostras analisadas apresentam padrões geoquímicos semelhantes àqueles encontrados na fácies leucogranitóide do CGCS, ademais, sinalizam origem proveniente de material ígneo;

(6) a forte anomalia negativa de Ce, mostrada no padrão multi-elementos normalizados à crosta superior e comparados com a fácies leucogranitóide, reflete a oxidação primária derivada da circulação de fluidos na fácies leucogranitóide do CGCS;

(7) o enriquecimento em K₂O, Cu, Zn, Pb é natural, visto que a região hospeda vários depósitos minerais de Cu, Au, Pb e Zn, entre outros; da mesma forma que o enriquecimento em La, Pr, Sm, Nd e Eu como um reflexo dos filossilicatos, oxí-hidróxidos e fosfatos herdados da rocha fonte.

Buscando compreender as prováveis proveniências do conjunto de minerais a partir da petrografia verifica-se que os minerais primários indicam origem relacionada ao CGCS com associação de rochas metamórficas de médio a baixo grau. A ausência de minerais autigênicos e de alterações significativas na estrutura e forma (dissolução, crescimento secundário, etc.) demonstram pouca importância dos fenômenos diagenéticos nos sedimentos fluviais investigados.

5 Referências

- Alloway, B.J.; Jackson, A.P. & Morgan, H. 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Science of the total Environment*, 91: 223-236.
- Armstrong-Altrin, J.S.; Lee, Y.I.; Verma, S.P. & Ramasamy, S. 2004. Geochemistry of sandstones from the upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: Implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of sedimentary Research*, 74(2): 285-297.
- Bacci, D.L.C.; Landim, P.M.B. & Eston, S.M. 2006. Aspectos e impactos ambientais de pedreira em área urbana. *Revista da Escola de Minas de Ouro Preto*, Ouro Preto, 59(1): 47-54.
- Bazaes Casanova, A.A.W. 2013. *Comparación de corrección teórica de efecto matriz, análisis de interferencias y corrección por compensación para quipos portátiles de fluorescencia de rayos x en minerales y suelos*. Universidade de Chile, Dissertação de Mestrado.
- Belluta, I.; Tofoli, L.A.; Corrêa, L.C.; Carvalho, L.R. & Silva, A.M.M. 2008. Impactos provocados por metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e em sedimentos no Córrego do Cintra – Botucatu-SP. *Salusvita*, 27(2): 239-258.
- Biondi, J.C. 1999. Distribuição no tempo geológico dos principais depósitos minerais brasileiros: 1. Cadastro dos modelos genéticos e idades dos depósitos. *Revista Brasileira de Geociências*, 29(4): 505-516.
- Bittencourt, M.F. 1983. *Geologia, petrologia, e estrutura dos metamorfios da região de Caçapava do Sul, RS*. Porto Alegre. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação de Mestrado.
- Chemale, Jr., F. 2000. Evolução geológica do Escudo Sul-rio-grandense. In: HOLZ, M. & DE ROS, L.F. (eds.). *Geologia do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre: CIGO/UFRGS, p. 13-52.
- Condie, K.C.; Boryta, M.D.; Liu, J., & Qian, X. 1992. The origin of khondalites: geochemical evidence from the Archean to early Proterozoic granulite belt in the North China craton. *Precambrian Research*, 59(3-4): 207-223.
- CPRM, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil, 2010. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul: Programa Geologia do Brasil.
- Cullers, R.L. 1995. The controls on the major-and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, USA. *Chemical Geology*, 123(1-4): 107-131.
- Cullers, R.L. 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 4955-4972.
- Cullers, R.L. 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51(3): 181-203.
- Cullers, R.L. & Podkovyrov, V.N. 2000. Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Research*, 104(1-2): 77-93.
- Cullers, R.L.; Basu, A. & Suttner, L.J. 1988. Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA. *Chemical Geology*, 70(4): 335-348.
- Deutsch, W.J. 1997. *Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to contamination*. Lewis Press, New York.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2006. Manual de métodos de análise de solo, v. 2.
- Fedo, C.M.; Nesbitt, H.W. & Young, G.M. 1995. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 921-924.
- Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. 1984. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, New York, NY, USA, 2nd edition.
- Gomes, C.H.; Dessart, R.L.; Sperandio, D.G.; Borges, N.P. & Barbosa, A.S. 2017. Geoquímica de Sedimentos de Corrente da Confluência das Bacias Hidrográficas: Baixo Jacuí e Vacacaí-Mirim, como Ferramenta de Planejamento Ambiental, RS, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 16, Armação dos Búzios, RJ, 2017. Resumos expandidos, Rio de Janeiro.
- Goulart, R.V.; Remus M.V.D. & Reis R.S. dos. 2013. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETRs das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*, 40(1): 75-97.
- Harnois, L. 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55: 319-322.
- Hartmann, L.A.; Chemale Jr, F. & Philipp, R.P. 2007. Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano. In: Iannuzzi, R.; Frantz, J.C. 50 Anos de Geologia. Porto Alegre: Comunicação e Identidade, p. 97-123.
- Hayashi, K.I.; Fujisawa, H.; Holland, H.D. & Ohmoto, H. 1997. Geochemistry of ~ 1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4115-4137.
- Huang, J.; Feng, L.J.; Lu, D.B.; Zhang, Q.R.; Sun, T. & Chu, X.L. 2014.

**Geoquímica de Sedimentos da Confluência das Bacias Hidrográficas Baixo Jacuí e
Vacacaí-Mirim, Caçapava do Sul-RS: Implicações para Proveniência e Intemperismo Químico**

Cristiane Heredia Gomes; Delia del Pilar Montecinos de Almeida & Diogo Gabriel Sperandio

- Multiple climate cooling prior to Sturtian glaciations: Evidence from chemical index of alteration of sediments in South China. *Scientific Reports*, 4:1–4.
- Kabata-Pendias, A. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, New York, NY, USA, 3rd edition.
- Kertzman, F.C.; Oliveira, A.M.S.; Salomão, F.X.T. & Gouveia, M. I. F. 1995. Mapa da erosão do estado de São Paulo. *Revista do Instituto Geológico*, volume especial, 31-36.
- Kirkby, M.J. & Cox, N.J. 1995. A climatic index for soil erosion potential (CSEP) including seasonal and vegetation factors. *Catena*, 25(1-4): 333-352.
- Laux, J.H. & Lindenmayer, Z.G. 1998 Caracterização da mineralização Cu (Au) de um setor da Mina Uruguai, Minas do Camaquã, Brasil: Geotermometria da clorita. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE GEOLOGIA, 6, Buenos Aires, 1998. Resumos, Buenos Aires, 3: 124-129.
- Leite, A.L.S.; Silva, C.M.G. & Barbosa, R. Análise ergonômica no processo da extração de calcário laminado: estudo de caso. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 23, Ouro Preto: SEP, 2003, p. 1-7.
- Liu, Y.G.; Miah, M. R.U. & Schmitt, R.A. 1988. "Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(1):1361-1371.
- Madhavaraju, J.; Ramasamy, S.A.R.U.F.F.E.L.L.; Ruffell, A. & Mohan, S.P. 2002. Clay mineralogy of the late Cretaceous and early Tertiary successions of the Cauvery Basin (southeastern India): implications for sediment source and palaeoclimates at the K/T boundary. *Cretaceous Research*, 23(2): 153-163.
- Mukaka, M.M. 2012. A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, 24(3): 69-71.
- Nagarajan, R.; Armstrong-Altrin, J.S.; Nagendra, R.; Madhavaraju, J. & Moutte, J. 2007. Petrography and geochemistry of terrigenous sedimentary rocks in the Neoproterozoic Rabanpalli Formation, Bhima Basin, Southern India: implications for paleoweathering conditions, provenance and source rock composition. *Journal-Geological Society of India*, 70(2): 297.
- Nardi, L.V.S. & Bittencourt, M.F.A.S. 1989. Geologia, petrologia e geoquímica do Complexo Granítico de Caçapava do Sul, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 19(2): 153-169.
- Neis, L.P. 2017. *Aplicação de razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e geoquímica em mármores do Escudo Sul-Rio-Grandense*. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação de Mestrado, 74 p.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715–717.
- Nesbitt, H.W.; Young, G.M.; McLennan, S.M. & Keays, R.R. 1996. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *The Journal of Geology*, 104(5): 525-542.
- Nyakairu, G.W. & Koeberl, C. 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal*, 35(1): 13-28.
- Oliveira, J.G.; Barroso, I.; Dessart, R.L.; Gomes, C.H. 2015. Análise física de sedimentos depositados em dois recursos hídricos da cidade de Caçapava do Sul, RS. In: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 7, Alegre, 2015. *Resumos expandidos*, Alegre, UNIPAMPA.
- Pan, X.; Li, D.C. & Peng, A. 2002. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 9: 143–148.
- Pédrot, M.; Dia, A.; Davranche, M. & Gruau, G. 2015. Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater. *Geoderma*, 239: 84-96.
- Philipp, R.P. Machado, R. & Chemale Jr.F. 2003. Reavaliação e Novos Dados Geocronológicos (Ar/Ar, Rb/Sr e Sm/Nd) do Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul: Implicações Petrogenéticas e Idade de Reativação das Zonas de Cisalhamento. *Revista do Instituto de Geociências, Geol. USP Sér. Cient.*, 3: 71-84.
- Ribeiro, M. 1966. *Geologia da quadricula de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul—Brasil* (No. 127). Divisão de Fomento da Produção Mineral.
- Sillanpää, Mikko. 1972. *Trace elements in soils and agriculture*. FAO, Roma (Italia), 67 p.
- Simões, S.J.C. & Coiado, E.V. 2001. Processos erosivos. In: PAIVA, J.B.D. DE. & PAIVA, E.M.C. DIAS DE. (ed.). *Hidrologia Aplicada a Gestão de Pequenas Bacias Hidrográficas*. Porto Alegre: ABRH, p. 283-293.
- Sinitsyn, V.A.; Aja, S.U.; Kulik, D.A. & Wood, S.A. 2000. Acidbase surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated, Marblehead illite: I. results of an experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 185–194.
- Soliani Jr.E. 1986. *Os dados geocronológicos do escudo sul-rio-grandense e suas implicações de ordem geotectônica*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo Tese de Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação.
- Sun, S.S. & McDonough, W.S. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313-345.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. 1985. *The continental crust: Its evolution and composition*. London: Blackwell.
- Taylor, J.R.; Weaver, T.R.; Mephail, D.C. & Murphy, N.C. 1996. Characterization and Impact Assessment of Mine Tailings in The King River System and Delta, Western Tasmania. Final Report: Project No. 5 Mt. Lyell Remediation Res. and Demonst. Program.
- Teixeira, G. & Gonzales, M. 1988. Minas do Camaquã, Município de Caçapava do Sul, RS. In: SHOBENHAUS, C. (ed.), *Principais depósitos Minerais do Brasil*. DNPM, p. 34-40.
- Tertre, E.; Hofmann, A. & Berger, G. 2008. Rare earth element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the generalised composite approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1043–1056.
- Vilela, L.A.F. 2015. *Cério, lantânio, neodímio e ítrio no crescimento de milho na presença e ausência de micorriza em casa de vegetação e da aplicação de mix desses elementos na produção de grãos em campo*. Universidade Federal de Lavras, Tese de Doutorado, p. 134.
- Wildner, W. & Lopes, R.C. 2010. Evolução Geológica do Paleoproterozoico ao Recente. In: VIEIRA, A.C. & SILVA, D.R.A. (ed.). *Geodiversidade do estado do Rio Grande do Sul*. Editora UFRGS, p. 18-20.
- Wrafter, J.P. & Graham, J.R. 1989. Short Paper: Ophiolitic detritus in the Ordovician sediments of South Mayo, Ireland. *Journal of the Geological Society*, 146(2): 213-215.
- Wronkiewicz, D.J. & Condie, K.C. 1987. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9): 2401-2416.
- Yongming, H.; Peixuan, D.; Junji, C. & Posmentier, E.S. 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the total environment*, 355(1-3): 176-186.
- Zhu, G.F.; Su, Y.H. & Feng, Q. 2008. The hydrochemical characteristics and evolution of groundwater and surface water in the Heihe River Basin, northwest China. *Journal of Hydrogeology*, 16: 167-182.