



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**"DETERMINAÇÃO DA RAZÃO ISOTÓPICA $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ EM ÁGUAS
NATURAIS E SUA APLICABILIDADE NA INVESTIGAÇÃO DA
INFLUÊNCIA DA ÁGUA DO MAR EM ÁGUAS SUBSUPERFICIAIS DE
ZONAS COSTEIRAS NA REGIÃO BRAGANTINA-PA "**

TESE APRESENTADA POR

ADRIANA BORDALO BRAGA SANTOS

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **25 / 08 / 2000**

Comitê de Tese

.....
CANDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA (Orientador)

.....
THOMAS SCHELLER

.....
KOJI KAWASHITA

Aos meus pais, a minha avó Alice e a minha
filha Taissa, pelo amor, incentivo e
compreensão.

AGRADECIMENTOS

Expresso aqui meus sinceros agradecimentos à pessoas e instituições que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado, que me forneceu o auxílio financeiro para a execução desta dissertação;

Ao centro de Geociências e ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG) da Universidade Federal do Pará, pelo apoio econômico e utilização de toda sua infraestrutura;

Ao meu orientador Prof. Dr. Cândido Augusto Veloso Moura pela sugestão do tema e principalmente pelo acompanhamento, incentivo e amizade;

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pelo auxílio nas análises de espectrometria de massa;

Ao Prof. Dr José Francisco Ramos pela atenção e auxílio indispensáveis nos trabalhos de campo;

Ao Projeto MADAM (Dinamic and Management of Mangrove) pela ajuda nos trabalhos de campo cedendo materiais e algumas vezes transporte;

À técnica e amiga Cintia Maria Silva, que me ajudou inúmeras vezes nos trabalhos laboratoriais;

Aos amigos e colegas de sala pela amizade e por tornarem o ambiente de estudo agradável para a realização desta dissertação: Marlene Furtado da Costa, Marlis Elena Ramirez, Elson dos Anjos, Elcinice Belucio, Maria Clarindo e Silvia Helena Souza;

Ao amigo Pedro Walfir Souza e Filho pelo mapa cedido;

Ao Hemert Amorim pelo carinho, ajuda e incentivo, do início ao fim desta dissertação;

À minha família pelos ensinamentos e apoio nos momentos mais necessários;

E, finalmente, a Deus.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vi
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1- INTRODUÇÃO.....	5
2- GEOLOGIA ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO (Sr) E SUA UTILIZAÇÃO EM ÁGUAS NATURAIS.....	7
3- IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA DE ANÁLISE ISOTÓPICA DO Sr EM ÁGUAS NATURAIS.....	9
3.1- CONTAMINAÇÃO DE Sr NA ANÁLISE ISOTÓPICA.....	9
3.1.1- Generalidades.....	9
3.1.2- Fontes de Contaminação.....	9
3.1.2.1- Contaminação pela Atmosfera.....	9
3.1.2.2- Contaminação pelo Operador.....	9
3.1.2.3- Contaminação pelo Material.....	10
3.1.2.4- Contaminação por Reagentes.....	10
3.2- PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES.....	11
3.2.1- Água.....	11
3.2.2- Ácidos concentrados (HCl e HNO₃).....	13
3.2.3- Soluções de ácidos diluídos.....	14
3.2.4- Ácido ortofosfórico (H₃PO₄).....	14
3.3- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	14
3.4- SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO Sr.....	15
3.4.1- Introdução.....	15
3.4.2- Resina específica de Sr (Sr.Spec).....	15
3.4.3- Preparação das colunas de téflon.....	17
3.4.4 – Procedimento de separação cromatográfica de Sr.....	18

3.5- ANÁLISE ISOTÓPICA DO Sr POR ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	19
3.5.1- Espectrômetro de Massa.....	19
3.5.2- Confeção de filamentos para análise espectrométrica.....	21
3.5.3- Deposição da solução de Sr.....	22
3.5.4-Análise de Sr por espectrometria de massa.....	23
3.6- ANÁLISE DE Sr POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA.....	23
3.6.1- Introdução.....	23
3.6.2- Preparação do traçador de Sr.....	24
3.6.3- Brancos de química para Sr.....	25
3.6.4- Medida da concentração de Sr	26
4- APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE ANÁLISE ISOTÓPICA DE Sr EM	
ÁGUAS NATURAIS.....	27
4.1- ÀREA DE ESTUDO.....	27
4.1.1- Localização.....	27
4.1.2- Clima.....	29
4.1.3- Vegetação.....	29
4.1.4.- Geomorfologia.....	30
4.1.4.1- Planície Costeira.....	30
4.1.4.2- Planície Aluvial.....	31
4.1.4.3- Planície Estuarina.....	31
4.1.4.4- Planalto Costeiro.....	32
4.1.5- Estratigrafia.....	34
4.2- METODOLOGIA DE COLETA DE AMOSTRA.....	35
4.3- METODOLOGIA LABORATORIAL.....	38
4.4- RESULTADOS ANALÍTICOS.....	39
4.4.1- Parâmetros Físicos, Químicos e Físico-Químicos.....	39
4.4.1.1- Temperatura.....	39
4.4.1.2 - pH.....	40
4.4.1.3- Condutividade Elétrica.....	40
4.4.1.4- Sólidos Totais Dissolvidos	41
4.4.1.5- Salinidade.....	42

4.4.2- Medidas de concentração e composição isotópica do Sr.....	44
4.5- DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	46
5- CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	51
ANEXOS.....	55
ANEXO A - PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DO MATERIAL UTILIZADO NA METODOLOGIA.....	56
ANEXO B - PREPARAÇÃO DOS ÁCIDOS.....	59
ANEXO C - PREPARAÇÃO DO TRAÇADOR DE SR.....	62
ANEXO D - CÁLCULO DA CONTAMINAÇÃO DE SR (BRANCO de Sr).....	70
ANEXO E - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SR NAS AMOSTRAS (ANÁLISE DE DILUIÇÃO ISOTÓPICA).....	72
ANEXO F - PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO Sr....	73
ANEXO G – CÁLCULO DA MISTURA ISOTÓPICA DA ÁGUA DO MAR COM A ÁGUA SUBSUPERFICIAL DO POÇO AMAZONAS.....	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 - Monodestilador de água em pyrex e bidestillador de água em quartzo.....	12
Figura 2 - Destilador de quartzo HERAEUS tipo “subboiler”.....	13
Figura 3 - Ilustração da confecção das colunas de téflon para separação de Sr.....	17
Figura 4 - Colunas de separação de Sr, em suporte de acrílico.....	19
Figura 5 - Espectrômetro de massa VG 54 E do Pará-Iso.....	21
Figura 6 - Depósito de Sr em filamento de W (tungstênio).....	22
Figura7 - Mapa de localização da cidade de Bragança (NE do Pará)	28
Figura 8 - Mapa dos ambientes sedimentares da planície costeira Bragantina mostrando os pontos de amostragem selecionados neste trabalho (Modificado de Souza Filho& El Robrini,1998).....	33
Figura 9 - Poço amazonas da Vila do Acarajó (P1).....	35
Figura 10 - Poço tubular localizado próximo ao Pântano Salino (P2).....	36
Figura 11 - Piezômetro de amostragem na área de mangue do Furo do Chato (P3).....	37

RESUMO

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tem sido empregada como traçadora na investigação de misturas de águas naturais. Em função dessa utilização e considerando a potenciabilidade do Laboratório de Geologia Isotópica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso) em desenvolver pesquisas nessa temática, neste trabalho implantou-se no Pará-Iso a metodologia de análise isotópica de Sr em águas naturais. Adicionalmente verificou-se sua aplicabilidade na investigação da influência da água marinha em águas subsuperficiais de zonas costeiras na região Bragantina (PA).

Como a concentração de Sr em águas naturais em geral é baixa (4,3 ppb à 7,7 ppm), é necessário um controle da contaminação deste elemento no laboratório. Portanto para implantação desta metodologia no Pará-Iso, desenvolveu-se atividades laboratoriais voltados para a limpeza rigorosa do laboratório e dos materiais utilizados no procedimento laboratorial. Além disso foram utilizados água tetradestilada ($\text{H}_2\text{O}^{****}$) e ácidos bidestilados no tratamento das amostras.

Para a análise isotópica de Sr, 50 mL de amostra de água foram evaporadas e solubilizadas com ácido nítrico bidestilado (HNO_3^{**}) 3,5 N. Na separação cromatográfica do Sr utilizou-se resina específica para Sr (Sr.spec). Esta resina foi introduzida em colunas de teflon, confeccionadas neste trabalho, e o Sr foi separado com HNO_3^{**} 3,5 N e $\text{H}_2\text{O}^{****}$. Após a separação cromatográfica o Sr foi depositado em filamento de tungstênio (W) utilizando ativador de tântalo. A composição isotópica do Sr foi determinada por espectrometria de massa, no instrumento VG ISOMASS 54 E. A concentração de Sr calculada por diluição isotópica.

Com o intuito de verificar a aplicabilidade dessa metodologia na investigação de mistura de águas naturais, foram realizadas coletas de águas em três pontos na região Bragantina, situada na região costeira do nordeste do Estado do Pará. Os locais de amostragem foram selecionados na tentativa de amostrar águas subsuperficiais em sítios afetados diferentemente por águas marinhas.

A amostragem foi efetuada bimestralmente no período de dezembro de 1998 à outubro de 1999 nas seguintes áreas: 1- em um poço amazonas na Vila do Acarajó, poço escavado em rochas sedimentares continentais do planalto Costeiro; 2- em um poço tubular em uma fazenda próximo ao Pântano Salino e 3- em um piezômetro de amostragem na área de mangue localizado no Furo do Chato.

As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas e as concentrações de Sr calculadas permitiram assegurar o êxito da implantação da análise isotópica de Sr em águas naturais no Pará-Iso. Diferentes razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram obtidas para as águas subsuperficiais dos diversos pontos de coleta. Adicionalmente, no poço amazonas do Acarajó a variação sazonal desta razão ficou patente. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água desse poço amazonas mostram a interação com as rochas continentais, mas também sugerem uma leve influência de águas marinhas, tanto nos meses de maior índice pluviométrico como no período de estiagem.

A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas subsuperficiais do poço tubular próximo ao Pântano Salino, situadas entre 0,70959-0,70984, resultam muito provavelmente, o fato dessas águas estarem percolando sedimentos formados em um ambiente transicional com forte influência marinha. Nas análises das águas subsuperficiais do piezômetro do Furo do Chato, as concentrações de Sr elevadas (15,4-67,7 ppb), o resultado dos parâmetros físico-químicos e as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,70907 – 0,70933) demonstraram, a influência de águas marinhas característica desse ambiente de manguezal.

ABSTRACT

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio has been widely used to trace the mixing of natural waters. Considering the relevance of this application and the potencialities of the Laboratório de Geologia Isotópica of the Universidade Federal do Pará (Pará-Iso) in developing research in this subject, in this work, the methodology of isotope analysis of strontium (Sr) in natural waters was developed. In addition, the use of this methodology to detect the influence of marine waters in subsurface waters of the coastal zone of the Bragantina region (PA) was evaluated.

As the Sr concentration of natural waters is usually very low (4,3ppb – 7,7 ppm), the maximum control of the Sr contamination in the laboratory is required. Thus, during the development of this methodology in the Pará-Iso, a number of procedures was undertaken to keep clean both laboratory and the material used in the laboratory work. Tetra distilled water ($\text{H}_2\text{O}^{****}$) and bi-distilled acids were used in the sample treatment.

For the Sr isotope analysis, 50 mL of water sample were dried down and then dissolved with 3,5 N bi-distilled nitric acid (HNO_3^{**}). A specific resin Sr. Spec was used for chromatographic separation of Sr. This resin was put in teflon columns, manufactured in this work, and the Sr was extracted with 3,5 HNO_3^{**} and $\text{H}_2\text{O}^{****}$. The extracted Sr was deposited in tungsten filament using tantalum activator. The Sr isotopes were measured in a VG ISOMASS 54E mass spectrometer, and the Sr concentration was determined by isotope dilution.

To evaluate the potencialities of this methodology in detecting mixing of natural waters, three samples sites in the Bragantina region, northeastern portion of the State of Pará, were selected for water sampling. These sites were carefully selected to sample subsurface waters in locations differentially affected by marine waters. The sampling was carried out between december/98 and october/99, every other month in the following sites: 1) amazonas-type well in the Acarajó Village dug in continental sedimentary rocks of the Coastal Upland; 2) a well in a farm near a Salt Marsh area; 3) in a piezometer in a mangrove area known as Furo do Chato.

The precise $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measurements and the Sr concentrations obtained in different types of waters show that the aim of developing the Sr isotope analysis in the Pará-Iso has been reached. Different $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were obtained for subsurface water from three different sites, and, at least in the Acarajó site, it is clear the seasonal variation of this ratio. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the water of this well show its interaction with the continental rocks (0,71364), but also suggest a slight mixing with marine waters in both raining and dry period.

The isotope ratio of the subsurface water of the Salt Marsh sample ranging between 0,70959-0,70984 may be the result from the percolation of waters through sediments of transitional environment, where subsurface waters are strongly influenced by marine. In the piezometer of the Furo do Chato the high concentration of Sr, the very peculiar physical and chemical parameters, as well as the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,70907 – 0,70933) show the unequivocal influence of the marine waters in the mangrove environment.

1- INTRODUÇÃO

A composição isotópica do Sr tem sido empregada por um número crescente de pesquisadores no estudo de águas naturais. A literatura mais recente tem mostrado a aplicação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na determinação de fontes de contaminação e misturas de águas naturais (Palmer e Edmond, 1992; Lyons, *et al.*, 1995; Allégre *et al.*, 1996 e Bullen, *et al.*, 1996). Considerando a crescente utilização dessa metodologia, e o fato de o Laboratório de Geologia Isotópica do Centro de Geociências da UFPA (Pará-Iso) realizar rotineiramente análise isotópica de Sr em minerais e rochas, buscou-se com este trabalho, implantar no Pará-Iso a metodologia de análise de Sr em águas naturais. Com isso, esse laboratório colocará a disposição da comunidade científica uma ferramenta moderna e eficaz para o estudo da contaminação ou de mistura de águas naturais.

O desenvolvimento do trabalho se deu basicamente em duas etapas. Uma etapa principal onde foi realizada a implantação da metodologia de análise isotópica de Sr em águas naturais; e uma etapa secundária onde esta metodologia foi aplicada no estudo de águas subsuperficiais de uma zona costeira da região nordeste do Estado do Pará. Na etapa de implantação da metodologia dois procedimentos merecem ser destacados. O primeiro foi o emprego de resina específica de Sr (Sr.spec) para a separação cromatográfica de Sr. Para tanto adaptou-se os procedimentos analíticos experimentais desenvolvidos por Horwitz *et al* (1992). A colocação em rotina no Pará-Iso dessa técnica de extração cromatográfica possibilitou ainda a sua utilização em outros materiais geológicos, como rochas carbonáticas, onde anteriormente a separação de Sr era problemática.

O outro ponto importante foi o procedimento adotado na tentativa de baixar o nível de contaminação de Sr no laboratório, visto que a concentração de Sr em águas naturais é normalmente muito baixa. O pequeno volume de reagentes utilizados na separação cromatográfica e os cuidados na preparação desses reagentes permitiram uma diminuição considerável no nível de contaminação laboratorial. Com isso, o Pará-Iso deu um passo significativo para a realização de análises isotópicas em materiais com baixos teores deste elemento, bem como reduzir a quantidade de amostra a ser analisada.

A região costeira do nordeste do Pará conhecida como zona Bragantina foi escolhida para testar a aplicação dos isótopos de Sr na investigação de águas naturais. Os estudos geológicos realizados nessa região tem revelado a presença de diversos paleoambientes distintamente afetados pela água do mar (Souza Filho, 1995). Com base nessas informações selecionou-se três sítios de amostragem de águas subsuperficiais. Um situado na Vila do Acarajó em rochas silicáticas terciárias do Grupo Barreiras e, portanto, onde as águas de superfície deveriam guardar uma assinatura isotópica continental. O outro sítio localizou-se em uma zona transicional em ambiente de Pântano Salino. O terceiro sítio foi selecionado em uma zona de mangue intermaré, portanto com clara influência marinha. A amostragem foi realizada bimestralmente no período de dezembro de 1998 à outubro de 1999.

Os resultados obtidos nas análises das amostras de águas naturais neste trabalho foram satisfatórios, e de acordo com as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para estas amostras foi possível demonstrar os diferentes paleoambientes encontrados na área em estudo

2- GEOLOGIA ISOTÓPICA DO ESTRÔNCIO (Sr) E SUA UTILIZAÇÃO EM ÁGUAS NATURAIS

O estrôncio (Sr) é um elemento químico do grupo dos metais alcalinos terrosos. Seu raio iônico (1,13 Å) é muito maior que o do Ca (0,99 Å), ao qual ele substitui em muitos minerais como plagioclásio, apatita e carbonato de cálcio). Essa substituição é restrita ao íon Sr^{2+} preferir sítios de coordenação tetraédrica, enquanto que o íon Ca^{2+} pode preencher sítios de coordenação hexa e octaédrica. Por outro lado, o íon Sr^{2+} pode substituir o K^{+1} porém, essa substituição precisa ser acompanhada da mudança de Si^{+4} por Al^{+3} na estrutura do mineral, para preservar a sua neutralidade elétrica. (Faure, 1986)

O Sr está presente em águas naturais em quantidades variáveis. Nos oceanos apresenta uma concentração média de 7,7 ppm (Faure, 1986). Nos rios da Amazônia a concentração do Sr dos materiais em suspensão varia de 40 a 176 ppm e a concentração do Sr em solução situa-se entre 4,3 e 39 ppb (Allégre *et al.*, 1996). A concentração de Sr em águas subterrâneas varia de 6 a 980 ppb, de acordo com os trabalhos de Bullen *et al.* (1996) nos Estados Unidos e de Banner *et al.* (1994) nas Antilhas. Os estudos de Herut *et al.* (1993) indicaram que a concentração de Sr na água da chuva em Israel varia de 96 a 874 ppb.

O estrôncio tem quatro isótopos estáveis que ocorrem naturalmente, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr , sendo que o ^{87}Sr é radiogênico proveniente do decaimento do ^{87}Rb pela emissão de uma partícula β^- . O isótopo mais abundante é o ^{88}Sr com 82,53%, e o menos abundante é o ^{84}Sr , que perfaz apenas 0,26% do total dos átomos de Sr. Devido ao acréscimo de ^{87}Sr radiogênico, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia com o tempo e em função da razão Rb/Sr do material. Atualmente as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas do Sr dissolvido na água do mar situam-se na faixa de 0,709177 e 0,70923. (Kawashita *et al.*, 1997) Essa razão é considerada homogênea devido ao longo tempo de residência do Sr nos oceanos, da ordem de 5×10^6 anos, quando comparado com o tempo de mistura das águas oceânicas, de cerca de 10^3 anos (Thomas Filho *et al.*, 1995).

Nas águas continentais a composição isotópica do Sr é variável e depende da idade e da razão Rb/Sr das rochas por onde as águas percolam ou escoam, bem como também da solubilidade relativa dos diferentes minerais que podem estar em contato com essas águas. Nas águas dos rios da Amazônia a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em materiais em suspensão varia entre $0,71319 \pm 0,00002$ e $0,75640 \pm 0,00002$ e tem sempre mais Sr radiogênico que o material dissolvido cuja

razão varia de $0,708776 \pm 0,000025$ e $0,733172 \pm 0,000029$. Isso pode ser explicado pelo fato de o material dissolvido conter uma parte significativa de Sr derivado de águas pluviais, que possuem baixa razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Allégre *et al.*, 1996). Segundo estes autores a composição isotópica do Sr em águas pluviais situa-se entre aquela da água do mar e a de rochas carbonáticas. Com base na curva de variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para carbonatos marinhos fanerozóicos proposta por Burke *et al.*, (1982), observa-se que os valores mais baixos dessa razão isotópica situam-se em torno de 0,707. Um exemplo de que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das águas pluviais se situam entre aproximadamente 0,707 e 0,709, é extraído do trabalho de Herut *et al.* (1993) que mostraram que a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em águas de chuva de Israel situa-se entre $0,70792 \pm 10$ e $0,70917 \pm 7$.

A composição isotópica do Sr em águas subterrâneas é bastante variável e, em geral, é uma mistura da composição isotópica do Sr da água de recarga e da composição isotópica da rocha que a água percola. Nas águas subterrâneas de Wisconsin, EUA a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia de 0,70741 e 0,71213 (Bullen *et al.*, 1996), enquanto que nas águas subterrâneas da Austrália, Collerson *et al.* (1988) encontraram valores variando entre $0,70446 \pm 7$ e $0,71176 \pm 4$. Os valores mais baixos foram interpretados como resultado da mistura entre a água de recarga do aquífero com rochas ígneas máficas cenozóicas que apresentam uma assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ juvenil.

Segundo Lyons *et al.* (1995) a variação na composição isotópica do Sr tem sido usada para determinar: (1) a fonte de Sr de um particular corpo de água; (2) a história geoquímica dessas águas (interação rocha-água); e (3) o potencial de mistura dessas águas. Diversos trabalhos realizados registram as aplicações dos isótopos do Sr no estudo do sistema de águas superficiais e subterrâneas. Palmer & Edmond (1992), estudaram a composição isotópica do Sr em diferentes bacias de drenagem que alimentam o oceano, para investigar os mecanismos que resultam no aumento da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas dos rios.

Naftz *et al.* (1997) usaram valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ para identificar a fonte de salinidade em um aquífero de água doce no estado de Utah nos Estados Unidos, e, Lyons *et al.* (1995), usaram os isótopos de Sr para determinar a mistura de água subterrânea com água salobra em uma zona praiana na Austrália.

3- IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA DE ANÁLISE ISOTÓPICA DO Sr EM ÁGUAS NATURAIS

3.1- CONTAMINAÇÃO DE Sr NA ANÁLISE ISOTÓPICA

3.1.1- Generalidades

Na determinação da composição isotópica de Sr em águas naturais deve-se ter o cuidado com problemas advindos da contaminação de Sr em função da baixa concentração deste elemento na amostra. A contaminação, que é uma fonte de erro presente em todas as etapas de uma análise isotópica pode ser reduzida através da destilação de reagentes (ácidos e água), pela diminuição da quantidade de reagentes durante a abertura da amostra e separação cromatográfica do Sr, através de uma limpeza rigorosa do laboratório e, principalmente, dos materiais a serem utilizados durante o tratamento químico da amostra. Minimizando o efeito desta contaminação, deve-se alcançar o pleno êxito da metodologia.

3.1.2 - Fontes de Contaminação

3.1.2.1 - Contaminação pela Atmosfera

O Sr presente na atmosfera é proveniente de várias fontes sendo principais a poeira do cimento e cal. Dessa forma é necessário que a sala utilizada no tratamento químico da amostra seja dotada de um sistema de insulflamento de ar filtrado e purificado, que gera uma pressão positiva funcionando assim como uma barreira para entrada de ar impuro. A sala de química deve ser revestida com tinta especial para pintura das paredes e tetos sem a presença de Sr, mantendo assim um nível aceitável de contaminação para o desenvolvimento desta metodologia .

3.1.2.2- Contaminação pelo Operador

A contaminação pelo operador é arbitrária e constante, por isso talvez seja a fonte mais difícil ser controlada. Sendo assim, alguns cuidados devem ser tomados para que seja reduzido o nível desta contaminação. Por exemplo ao entrar na sala de química o operador deve usar bata e

sapatos exclusivos deste ambiente, mantidas em uma ante-sala. Este vestuário serve para proteger o laboratório da poeira que pode ser trazida pelo operador. Deve-se ainda limitar ao máximo as entradas e saídas do operador na sala de química, especialmente durante a separação cromatográfica, muito embora em todas as etapas da preparação da amostra (abertura, separação cromatográfica e depósito em filamento) haja também risco de contaminação.

3.1.2.3- Contaminação pelo Material

A avaliação do branco de laboratório é importante, pois é o único fator que determina o limite de detecção nas análises por espectrometria de massas. Entretanto, podem ocorrer contaminações durante a separação das amostras, provenientes de frascos, reagentes, etc., sendo necessário um elevado controle na limpeza do material analítico utilizado. Esse material deve ser o mais limpo possível e protegido ao máximo do contato com a poeira.

Os frascos e recipientes utilizados nesta metodologia devem ser de teflon, um composto halogenado com longas cadeias carbônicas ($-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$). Este material é o mais adequado às condições experimentais visto que apresenta uma grande inércia química, além de uma alta resistência à abrasão ácida.

Neste trabalho utilizou-se béqueres de savilex rosqueados de teflon e béqueres de teflon para a evaporação, abertura e separação cromatográfica do Sr, e colunas de teflon na separação o qual são lavados conforme anexo A, onde somente as ponteiros são de polipropileno.

3.1.2.4- Contaminação por Reagentes

Os ácidos e a água sendo os principais reagentes utilizados na metodologia constituem-se fontes potenciais de contaminação durante o procedimento químico. Os reagentes utilizados durante as diversas etapas deste trabalho foram: 1) abertura (somente para as amostras do Furo do Chato): ácido clorídrico bidestilado (HCl^{**}) ; 2) solubilização das amostras: ácido nítrico bidestilado (HNO_3^{**}) e; 3) separação cromatográfica do Sr: água tetradestilada ($\text{H}_2\text{O}^{****}$) e HNO_3^{**} .

Todos os ácidos empregados são de qualidade PA da Merck, específicos para análises químicas laboratoriais, porém precisam ser purificados, já que são potenciais fontes de contaminação de Sr.

3.2- PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE REAGENTES

Os reagentes químicos contribuem bastante para a contaminação das amostras, o que obriga a purificação dos mesmos. Rodrigues, (1992) relata a redução do nível de contaminação em Pb no laboratório, após várias etapas de destilação conforme segue: HCl (monodestilado) - 5 vezes; H₂O (tridestilado) – 10 vezes; HNO₃ (monodestilado) – 10 vezes.

3.2.1- Água

A água utilizada neste trabalho é proveniente da COSANPA (Companhia de Saneamento do Pará), que é armazenada em uma caixa d'água e filtrada antes de abastecer a sala de química do Pará-Iso. Esta água é deionizada com subsequente monodestilação em destilador em pyrex SCHOTT/GERATE. A água monodestilada alimenta um bidestilador em quartzo HERAEUS gerando uma água tridestilada, que é acondicionada em garrações de polipropileno, de onde é retirada para consumo (Figura 1).

A água tridestilada é principalmente utilizada para o enxágue de material e preparação de soluções ácidas para a lavagem de material.



Figura 1 – Monodestilador de água em pyrex e bidestilador de água em quartzo.

Parte desta água tridestilada é posteriormente destilada mais uma vez em destilador de quartzo tipo “subboiler” HERAEUS 0,5 Kw, 220 v (Figura 2), o qual apresenta um sistema de destilação por evaporação sem chegar a ebulição. A água tetradestilada(H₂O*****) é armazenada em garrafas de teflon até sua utilização. Esta água tetradestilada foi utilizada para a preparação dos demais reagentes empregados neste trabalho.



Figura 2- Destilador de quartzo HERAEUS tipo “subboiler”.

3.2.2- Ácidos concentrados (HCl e HNO_3)

A purificação destes ácidos é realizada por destilação em “subboiler” de quartzo, anteriormente descrito obtendo ácidos com baixos teores de impurezas. Os ácidos são armazenados em garrafas de teflon. O HNO_3 utilizado para destilação é o concentrado, porém o HCl é destilado a partir de uma solução diluída a 50 % ($\sim 6\text{N}$), para evitar o desprendimento intenso de fumaça caso fosse destilado a partir da solução concentrada ($\sim 12\text{N}$).

3.2.3- Soluções de ácidos diluídos

As soluções destinadas a análise são preparadas a partir dos reagentes bidestilados e diluídos em água tetradestilada, verificando a concentração das soluções através de titulação com NaOH 1 N (a preparação das soluções; HNO_3^{**} 3,5 N, HNO_3^{**} 7 N e HCl^{**} 2,5 N estão descritas no anexo B)

As soluções para lavagem de materiais são preparadas a partir de ácidos concentrados diluídos com água tridestilada.

3.2.4- Ácido ortofosfórico (H_3PO_4)

Esta solução com concentração de 0,1 M é obtida a partir do ácido concentrado PA da Merck diluído com água tetradestilada e estocada em tubos de ensaio de plástico, e armazenada na geladeira.

3.3- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o conhecimento da parte prática da metodologia, como: manuseio das colunas de teflon, ajuste da quantidade de resina Sr-spec e dos reagentes a serem adicionados para o procedimento de separação, bem como verificar a qualidade dos resultados analíticos, realizou-se primeiramente análises com amostra teste de água coletada no poço tubular da Universidade Federal do Pará.

Realizou-se três análises com esta amostra, a primeira análise foi para a determinação da composição isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com uma quantidade em torno de 100mL de amostra. As duas análises seguintes foram para obtenção da concentração de Sr nesta água, utilizando o método de diluição isotópica que será descrito posteriormente, utilizando 100mL e 50 mL de amostra.

As amostras foram evaporadas completamente na chapa de grafite a uma temperatura em torno de 100 °C em béqueres de teflon. Em seguida foram solubilizadas com 0,7 mL de HNO_3^{**} 3,5 N para posterior separação cromatográfica do Sr em colunas de teflon utilizando com a resina Sr.spec , seguindo o procedimento descrito no anexo F.

3.4- SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO Sr

3.4.1- Introdução

Para que seja determinada a composição isotópica de um dado elemento químico por espectrometria de massa com fonte de ionização termal e, a determinação da abundância desse elemento pela técnica de diluição isotópica, o elemento deve ser rigorosamente separado dos demais, para que não ocorram interferências isobáricas e dificuldades de ionização o que acarreta a não confiabilidade nas análises. Desde os trabalhos pioneiros de Aldrich *et al.*¹ *apud* Pin *et al*, (1994) a extração cromatográfica com resina de troca iônica tem sido uma importante ferramenta para isolar o elemento de interesse.

Em geral esquemas de separação são baseados em diferenças mínimas de coeficientes de distribuição nas colunas de troca iônica e nos volumes requeridos para eluição

3.4.2- Resina específica de Sr (Sr.Spec)

A resina específica de Sr, fabricada pela indústria Eichrom tem nome comercial Sr.Spec. Esta resina consiste de um solução de éter de coroa DtBuCH18-C6 (18-crown-6) em 1 octanol suportada pelo substrato inerte Amberchrom CG-72ms (Horwitz *et al*,1991). Esse material permite a extração de Sr por solução de ácido nítrico. Nessa resina somente o Pb e uma quantidade pequena de Ba são também retidos (Pin, *et al* 1994).

Esse material de extração cromatográfica combina a força e a seletividade da extração por solvente com a facilidade do uso da resina cromatográfica. Essa resina exclusiva para o Sr cuja capacidade é de 8,9 mg Sr/mL de resina, necessita somente de pouca quantidade de ácido nítrico diluído ou de água destilada para a eluição do Sr. Isso elimina a dependência de solventes caros (Pin e Bassin, 1992).

¹ ALDRICH, L.T.; DOAK, J.B.; DAVIS, G.L. 1953 – Am. J. Sci., (251): 377

Segundo Pin e Bassin (1992) o Ca e o Rb são elementos críticos pois apresentam dificuldades na separação com o uso do método de troca iônica. O Ca por ter grande similaridade química com o Sr é de difícil separação. A ocorrência de Ca residual torna baixa a eficiência de ionização do Sr e a estabilidade do feixe de íon durante a análise no espectrômetro de massa. Porém se obtém facilmente uma excelente separação do Ca do Sr com a utilização da resina específica de Sr. Spec.

Igualmente é necessário o isolamento perfeito de Sr do Rb para determinações precisas da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pois o ^{87}Rb causa interferências isobáricas. A ionização do Rb por espectrometria de massa é muito eficiente, e mesmo pequenas quantidades de Rb podem resultar na interferência de massa no início da análise, especialmente quando amostras com alta razão Rb/Sr estão sendo analisadas (Pin e Bassin, 1992).

Pode se dizer que 95% de Sr é extraído quando se utiliza resina específica (Pin e Bassin, 1992). A vantagem da resina Sr.Spec é que ela permite alcançar uma boa separação do Sr utilizando pequenas colunas em um curto espaço de tempo (Horwitz *et al*, 1990).

A resina específica de Sr com partículas finas com granulometria entre (50-100 μm) empregada nesta metodologia é livre de interferências de muitos metais, como cálcio, alumínio e ferro, mesmo que esses metais estejam presentes em quantidades que excedam a capacidade da coluna. Essa propriedade faz com que a Sr.Spec seja ideal para separação de Sr envolvendo amostras ambientais (Horwitz *et al*, 1992). Dessa forma a resina Sr.Spec foi utilizada neste trabalho para a separação cromatográfica de Sr nas amostras de águas naturais.

Antes de sua utilização, no entanto procedeu-se a limpeza da resina; transferindo a quantidade desejada de resina para um recipiente de teflon e iniciou-se a lavagem adicionando $\text{H}_2\text{O}^{****}$ e levando até a chapa quente à 50 °C, algumas vezes por dia deve-se agitar este recipiente, deixar decantar a resina e proceder a troca da água com auxílio de uma pipeta, deve-se repetir este procedimento pelo menos quatro vezes, e finalmente a resina é estocada na geladeira com $\text{H}_2\text{O}^{****}$.

3.4.3- Preparação das colunas de téflon

O material utilizado para a confecção das colunas de separação foi de teflon termo-retrátil com 10,40 mm de diâmetro. Na preparação das colunas de téflon fez-se teste para determinar a temperatura ideal de retração do téflon. Primeiramente utilizou-se estufas a temperaturas variadas, porém não foi atingido a retração desejada. Posteriormente colocou-se em mufla, novamente com resultado insatisfatório, pois o material retraiu de maneira disforme. Finalmente o sucesso foi obtido com a utilização de uma pistola de ar quente a uma temperatura de 350 °C. Em um intervalo de tempo relativamente curto a retração uniforme do téflon termoretrátil foi alcançada.

Para moldar as colunas utilizou-se um cilindro de vidro de ~13 mm de diâmetro para servir como apoio para evitar o encolhimento total do téflon, durante o aquecimento e formar o reservatório para receber o líquido de eluição (Figura 5).

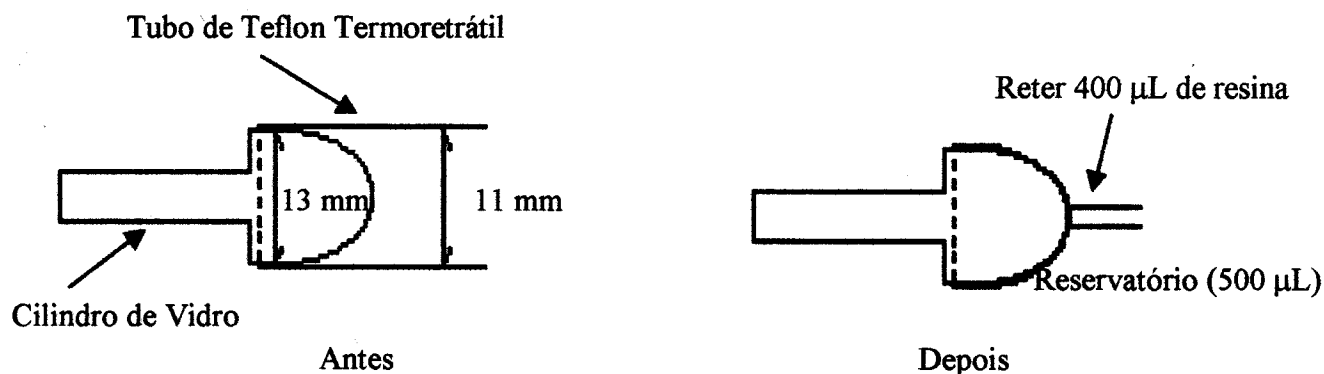


Figura 3 – Ilustração da confecção das colunas de téflon para separação de Sr

Na extremidade fina dessas colunas foi introduzido um disco de téflon com diâmetro de 3,40 mm, que é utilizado para impedir a passagem da resina durante a eluição.

As colunas já com o disco de téflon foram enxaguadas com (água monodestilada) H_2O^* e H_2O^{***} sucessivamente, e estocadas em HNO_3^{**} 7N.

3.4.4 – Procedimento de separação cromatográfica de Sr

Antes de iniciar a separação cromatográfica do Sr deve-se virar as colunas de ponta a cabeça e injetar água tridestilada, para evitar a formação de bolhas de ar na parte fina das colunas. Em seguida elas são colocadas no suporte de acrílico conforme figura 4 e imediatamente enxaguadas com $\text{H}_2\text{O}^{****}$. Como estas colunas são estocadas em HNO_3^{**} 7N, elas devem ser enxaguadas três vezes com $\text{H}_2\text{O}^{****}$ para a eliminação total do ácido.

Preenche-se as colunas com $\text{H}_2\text{O}^{****}$, tomando-se o cuidado para que a coluna não fique seca antes da colocação da resina. O recipiente contendo a resina estocada em $\text{H}_2\text{O}^{****}$ é agitado e cerca de 250 μL são adicionados nas colunas de teflon com auxílio de pipeta volumétrica. Em seguida é efetuada a limpeza da resina com duas lavagens sucessivas de 500 μL de $\text{H}_2\text{O}^{****}$.

O condicionamento da resina é feito com 500 μL de HNO_3^{**} 3,5 N. Posteriormente adiciona-se 500 μL da amostra que foram solubilizadas com HNO_3^{**} 3,5 N. Realiza-se o enxágüe da coluna adicionando 1200 μL de HNO_3^{**} 3,5 N para a retirada dos outros elementos químicos presentes na amostra enquanto que o Sr é retido na resina. A separação do Sr propriamente dita ocorre com a adição de 1000 μL de $\text{H}_2\text{O}^{****}$. O Sr presente é recuperado em béqueres de teflon onde são adicionados 10 μL de H_3PO_4 0,1 M, com o propósito de aglutinar todo o estrôncio presente na amostra. Os béqueres são levados a chapa de grafite a uma temperatura de 100 °C para a completa evaporação e posterior deposição. O anexo F descreva minuciosamente todo o procedimento de separação cromatográfica.

As colunas são enxaguadas com H_2O^{***} viradas de ponta a cabeça até o descarte total da resina e estocadas novamente em HNO_3^{**} 7N.

Para a adição de $\text{H}_2\text{O}^{****}$ e HNO_3^{**} utilizou-se conta-gotas de teflon, as gotas foram calibradas de acordo com o peso, para permitir a contagem das mesmas durante o procedimento. Portanto, pode-se dizer que todos os volumes de reagente utilizados são aproximados.

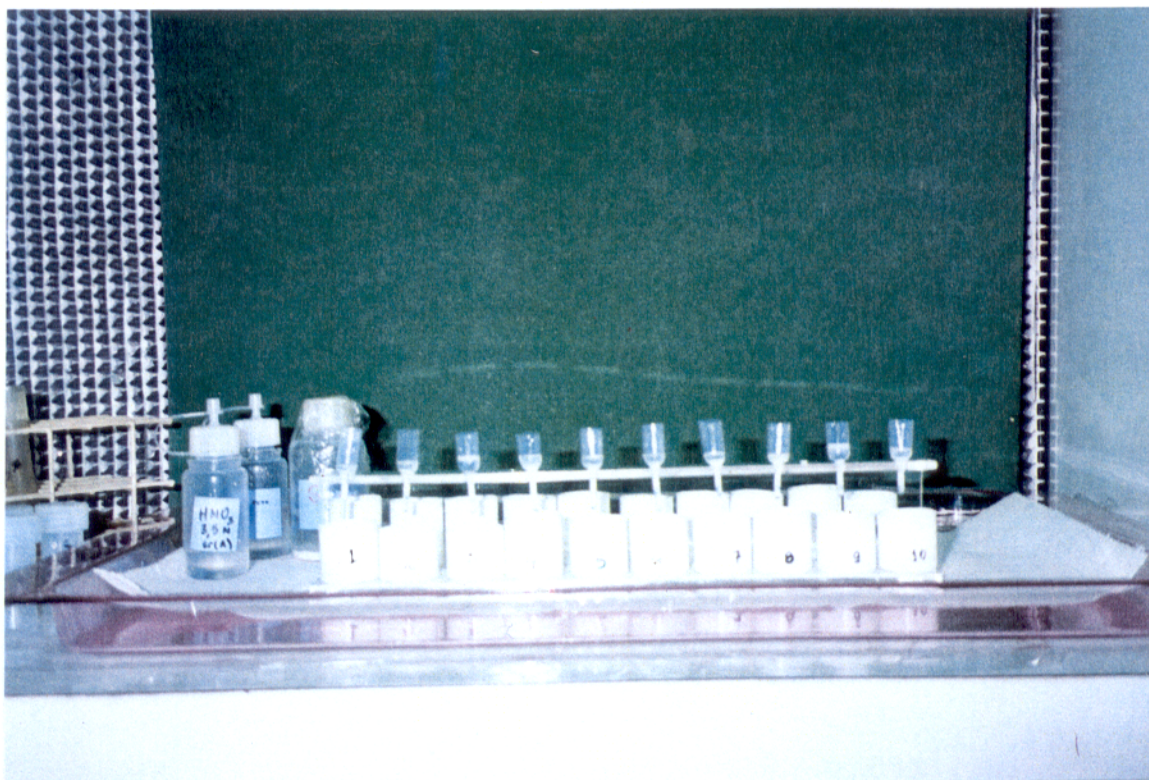


Figura 4 – Colunas de separação de Sr, em suporte de acrílico.

3.5- ANÁLISE ISOTÓPICA DO SR POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

3.5.1- Espectrômetro de Massa

A espectrometria de massa com fonte de ionização termal é a técnica mais usada para a determinação de razões isotópicas requeridas para estudos geocronológicos com os sistemas Rb-Sr, Sm-Nd e U-Th-Pb, e ainda para a determinação de concentrações de diversos elementos químicos por diluição isotópica. (Potts, 1987)

Segundo Faure (1986) o espectrômetro de massa com fonte de ionização termal (thermal ionization mass spectrometry – TIMS) é desenhado para a separar cargas atômicas e moléculas com base nas suas massas utilizando campos elétrico e magnético. Esse instrumento emprega métodos eletrônicos de detecção de íons separados, e consiste em três partes essenciais: (1) uma fonte iônica onde são produzidos feixes de íons mono-energéticos; (2) analizador magnético, e

(3) coletor de íons. Todas essas partes do espectrômetro de massa são evacuadas a pressão na ordem de 10^{-6} a 10^{-9} mm Hg. Amostras gasosas e sólidas podem ser analisadas, dependendo do tipo de fonte de íons. No caso de amostra sólidas, após a prévia separação química, a solução contendo o elemento a ser analisado, é depositada em um filamento que pode ser de W (tungstênio), Re (rênio) ou Ta (tântalo). A quantidade de amostra depositada geralmente situa-se em desde cerca de alguns nanogramas e microgramas, dependendo do elemento e tipo de filamento (simples, duplo ou triplo). A deposição é efetuada dissolvendo a amostra em 1 μL de HNO_3 6N, procedimento descrito no item 3.5.3. Após ser introduzido na fonte do espectrômetro de massa o filamento é então aquecido eletricamente a uma temperatura suficiente para volatilizar o elemento a ser analisado. A elevada temperatura do filamento em que se depositou a amostra para a evaporação do solvente, e/ou a incandescência de um filamento adjacente, causam vapores de neutros e íons do elemento.

Dessa forma, a amostra é condicionada para que seja formado um resíduo amorfo para a análise espectrométrica. Os íons são extraídos para o analisador de massa pela aplicação de uma diferença de potencial (~ 8 KV) e o feixe dos íons é colimado por uma série de lentes eletroestáticas.

No analisador, o feixe de íons entra em um campo magnético produzido por um eletroímã onde os pólos são cuidadosamente posicionados de maneira que a linha do campo magnético fique perpendicular a direção da trajetória dos íons. O campo magnético desvia os íons ao longo do caminho onde o ângulo de desvio é inversamente proporcional à massa dos isótopos. Desse modo, os íons mais pesados são desviados menos que os íons leves. O feixe de íons agora separado com base na massa dos átomos continua através do tubo analisador até o coletor de íons onde é detectado eletricamente. O sinal elétrico resultante consiste em uma série de picos que ao variar o campo magnético forma o espectro de massa do elemento. Cada pico corresponde a uma determinada relação massa/ carga que identifica cada isótopo no espectro de massa do elemento a ser analisado. A altura desses picos é proporcional a abundância relativa desse isótopo. (Faure, 1986)

O equipamento empregado neste trabalho é da marca VG 54 E (Figura 7) que é equipado com um setor magnético (90°), uma fonte de ionização termal e, um sistema de monocoletor de íons composto por um copo de Faraday e um detector Daly.

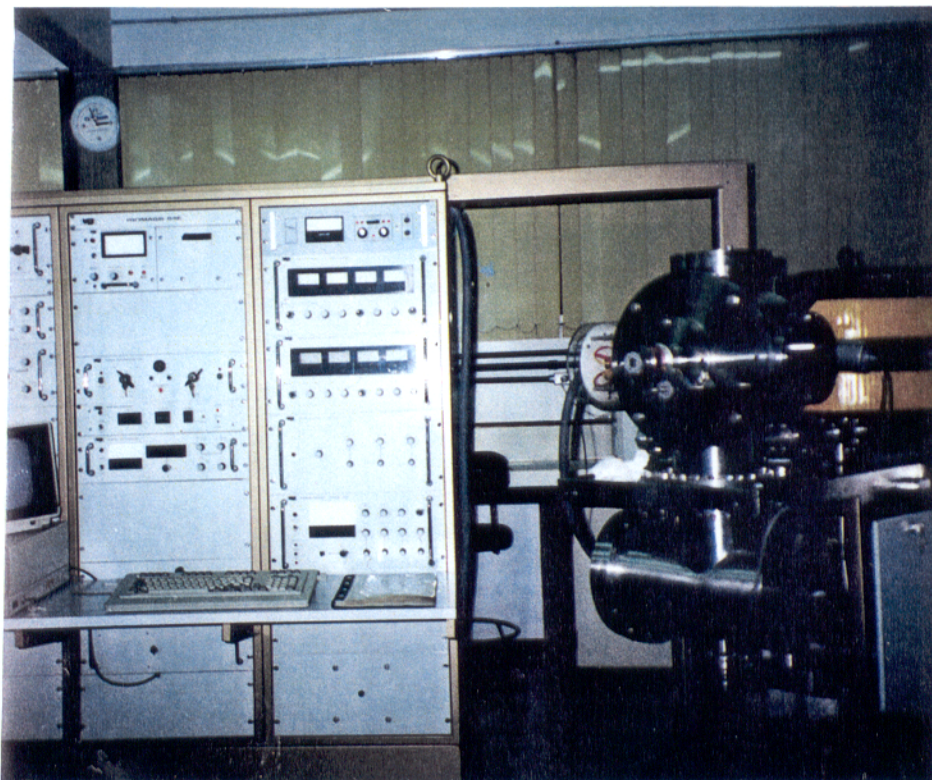


Figura 5 – Espectrômetro de massa VG 54 E do Pará-Iso

3.5.2- Confeção de filamentos para análise espectrométrica

Para a análise espectrométrica de Sr foram utilizados filamentos simples de W (tungstênio). Para preparação destes filamentos, inicialmente os suportes dos filamentos são lixados, lavados com água tridestilada (H_2O^{***}) e ácido clorídrico monodestilado (HCl^*), imersos na cuba de ultrason. Em seguida os filamentos de W são soldados nos suportes e degaseificados para eliminação de impurezas. Esta degaseificação é feita em alto vácuo com pressão da ordem de $10^{-5} - 10^{-6}$ torr, em condições de temperatura em torno de 1800°C por um tempo de duas horas e, corrente elétrica de 4 A.

3.5.3- Deposição da solução de Sr

Essa etapa tem início com a lavagem do capilar, que se encontra em garrafas de teflon imersos em $\text{H}_2\text{O}^{****}$, este capilar é introduzido na extremidade da agulha de uma micro-seringa. A lavagem do capilar é feita com $\text{H}_2\text{O}^{****}$ e, enquanto isso, o filamento de W esta sendo pré aquecido no amperímetro a uma corrente de 1,5 A (Figura 6. Coleta-se 1 μL de ativador de Ta (tântalo) que é introduzido no centro do filamento. Em seguida, aumenta-se a corrente para 2,3 A até a solução ficar totalmente seca.

Baixando a corrente novamente para 1,5 A, adiciona-se cerca de 2 μL de HNO_3^{**} (~6N) no béquer que contém o concentrado de Sr, em seguida 1 μL desta solução (amostra + HNO_3) é depositada no filamento de W, que é aquecido lentamente até 2,3 A até a secura completa da solução.

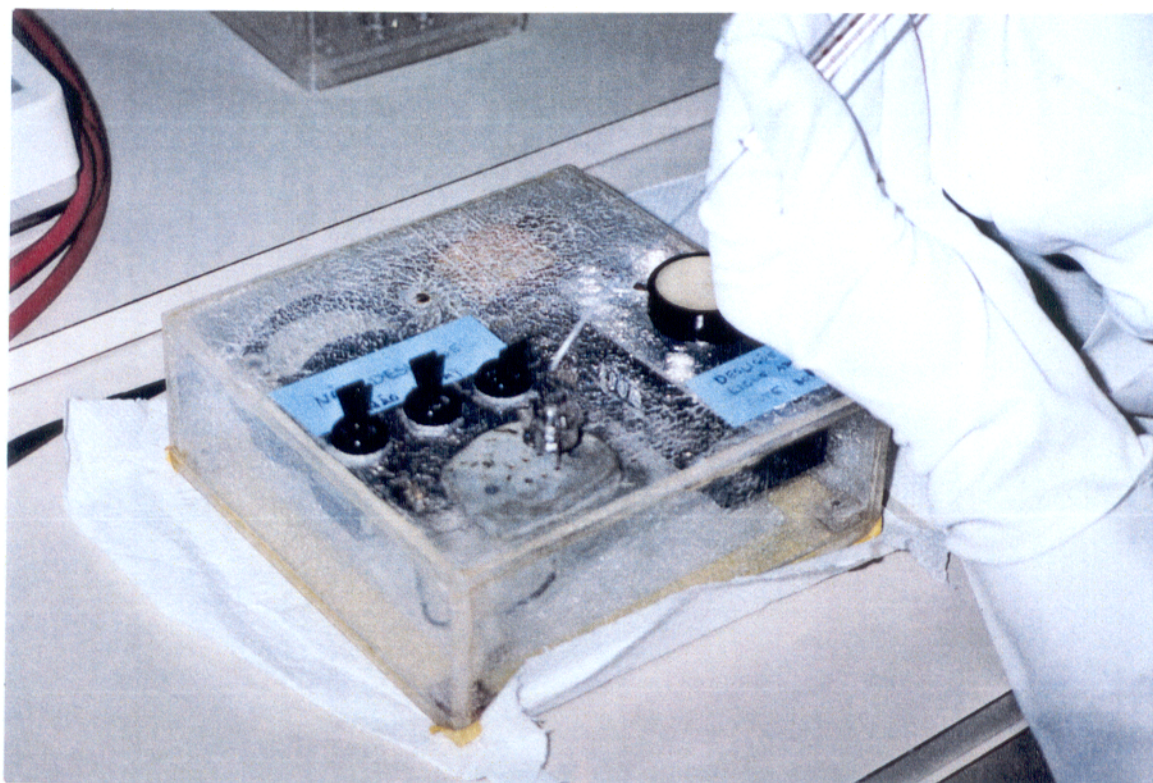


Figura 6 – Depósito de Sr em filamento de W (tungstênio).

3.5.4- Análise de Sr por espectrometria de massa

O filamento contendo o Sr depositado é introduzido no espectrômetro de massa para a análise isotópica. As intensidades das massa do Sr são determinadas em um ciclo de leitura na seguinte sequência de massa 88 - 86,5 - 86,5 - 87 - 85 - 86 - 84. Dez ciclos de leitura constituem um bloco de análise, onde as médias das razões isotópicas são calculadas, e os valores distantes 2 δ da média são eliminados. Ao todo, 9 blocos de análise são obtidos ao longo da análise isotópica do Sr. No período em que as análises isotópicas foram realizadas foi efetuado o padrão NBS-987 com 7 leituras, obtendo-se uma média de $0,710219 \pm 0,000014$ para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. A composição isotópica do Sr na amostra teste de água do poço tubular da UFPA foi determinada à partir da evaporação de 100mL de amostra. O resultado obtido para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi de $0,71136 \pm 0,00015$.

3.6- ANÁLISE DE Sr POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA

3.6.1- Introdução

O espectrômetro de massa pode ser usado para determinar a concentração do elemento em uma amostra através da técnica analítica conhecida como diluição isotópica (Moore *et al*, 1973, Henderson, 1984). Esse método é baseado na determinação da composição isotópica de um elemento, através de uma mistura de uma quantidade conhecida de traçador com uma quantidade desconhecida de um elemento. O traçador é uma solução (líquida ou gasosa) contendo uma concentração conhecida de um elemento particular no qual a composição isotópica foi alterada pelo enriquecimento de um dos isótopos.

A amostra a ser analisada contém uma concentração desconhecida de um elemento cuja composição isotópica é conhecida. Quando uma determinada quantidade de amostra é misturada com uma determinada quantidade de traçador, a composição da mistura pode ser usada para calcular a quantidade do elemento na amostra. A análise por diluição isotópica é aplicada a todos os elementos não radiogênicos que tenham dois ou mais isótopos, contanto que o traçador seja enriquecido de um desses isótopos (Faure, 1986), portanto perfeitamente aplicável ao Sr que possui 4 isótopos.

Uma determinada quantidade ou volume de solução do traçador é então acrescentada a uma determinada quantidade ou volume da amostra. Essa mistura deve atingir total homogeneização, e é analisada no espectrômetro de massa para determinar a sua composição isotópica. O resultado é expresso em termos da razão da abundância de dois isótopos, e é usada para calcular a concentração do elemento em questão na amostra. (Faure, 1986)

As concentrações de Sr nas amostras foram calculadas conforme os cálculos demonstrados no anexo E, considerando as razões obtidas através da análise de espectrometria de massa.

3.6.2- Preparação do traçador de Sr

Considerando o fato de que no Pará-Iso somente eram realizadas análises por diluição isotópica em amostras de rochas utilizando um traçador misto Rb-Sr, teve que ser preparado um traçador específico de Sr para a utilização na metodologia da análise isotópica de Sr em águas naturais.

Esta solução do traçador foi preparada à partir do traçador sólido ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) enriquecido de ^{84}Sr (81%). Este material foi diluído com HCl 2N, formando uma solução traçadora mãe, e 100 μL desta solução foi misturado com 200 μL de titrisol (concentrado de Sr). Este procedimento foi realizado para determinar por diluição isotópica a concentração de ^{84}Sr na solução mãe do traçador.

Após esta etapa 100 μL de solução mãe foram diluídos com 100 mL de HCl, para a fabricação do traçador de Sr utilizado neste trabalho. Este traçador recebeu a denominação de traçador 9 seguindo a sequência de numeração dos traçadores preparados no Pará-Iso. As razões isotópicas deste traçador foram:

$$86/84 = 0,054998$$

$$87/84 = 0,021387$$

$$88/84 = 0,165433$$

Para a determinação da concentração de ^{84}Sr no traçador de Sr, foi necessário fazer a calibração deste, misturando-o com solução titrisol. Realizou-se várias combinações utilizando diferentes proporções da mistura traçador-titrisol.

Essas misturas foram evaporadas e depositadas em filamentos de W, e os resultados das razões obtidas através da análises no espectrômetro de massa permitiram a realização de cálculos para o conhecimento da concentração de ^{84}Sr no traçador. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 1. O anexo C descreve pormenorizadamente todos os cálculos efetuados nesta etapa do trabalho.

Tabela 1- Composição isotópica e concentração de ^{84}Sr no traçador

Traçador	C Sr 84	86/84	87/84	88/84
Sr 9	0,08104	0,054988	0,021387	0,165433

3.6.3- Brancos de química para Sr

Análises de brancos de química são realizados com a finalidade de estimar a contaminação introduzida durante o procedimento químico habitual. Esse teste pode ser feito repetindo o procedimento usual sem a presença da amostra, realizado em conjunto com o lote de amostras, permitindo assim determinar a quantidade de Sr introduzido como contaminação.

Através da leitura dos brancos de química por espectrometria de massa é possível fazer uma avaliação dos níveis de contaminação nas diversas etapas do procedimento analítico. No entanto, neste trabalho determinou-se o branco de Sr no procedimento analítico como um todo.

Análises de branco de Sr anteriores no Pará-Iso realizadas no período de 1996 à 1999 forneceram valores variando de 4 a 9 ng de Sr. Segundo Toro (1998), que realizou a análise de brancos neste laboratório, os valores encontrados para Sr foram 4,02 a 5,95 ng.

Neste trabalho foi realizada uma análise de branco no procedimento que forneceu o valor de 2,12 ng. Os cálculos envolvidos na determinação do teor de Sr oriundo do procedimento analítico são demonstrados no anexo D.

O valor obtido (2,12 ng), embora abaixo dos valores de Toro, (1998) ainda não são considerados ideais, por isso optou-se por analisar cerca de 50 ml de amostra de água para eliminar um eventual efeito da contaminação laboratorial no procedimento analítico.

3.6.4 – Medida da concentração de Sr

Como já foi mencionado anteriormente para se conhecer a concentração de Sr nas amostras é necessário misturar a mesma com o traçador, através da análise de diluição isotópica. Foram realizadas duas análises com a amostra teste, a primeira com aproximadamente 50 g de amostra e a segunda com aproximadamente 100 g. A estas amostras foi adicionada em torno de 0,1 g de traçador e, através de cálculos conforme anexo E se chegou ao resultado de 567 ppb de Sr para estas amostras. Portanto o volume de 50 g foi considerado o suficiente para se analisar, já que as concentrações nestas amostras testes foram similares.

4- APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE ANÁLISE ISOTÓPICA DE Sr EM ÁGUAS NATURAIS

4.1- ÁREA DE ESTUDO

4.1.1- Localização

A área de estudo situa-se no município de Bragança que, segundo alguns autores também pertence à região do Salgado, por se encontrar na zona litorânea. Esta região chamada de Bragantina por Ackerman (1964), esta compreendida entre o litoral, ao norte, o vale do rio Guamá, ao sul, o vale do rio Gurupi, ao leste e os rios Pará e Tocantins, a oeste (Francisco *et al*, 1971).

O município de Bragança situado às margens do rio Caeté, no nordeste do Estado do Pará, se distancia 208 km de Belém. O acesso é feito pela BR-316, até o município de Capanema, onde prossegue-se pela rodovia estadual PA-242 até o município de Bragança (Figura 8). Daí segue-se pela rodovia estadual PA-458 que liga a cidade de Bragança a localidade Ajuruteua para os três pontos selecionados para amostragem neste trabalho.

O primeiro ponto situa-se na Vila do Acarajó, a 6 km de Bragança nas coordenadas 01°01'05'' S e 046°46'06'' W, o segundo na fazenda de propriedade do Sr Victor Paes próximo ao Pântano Salino a 22,5 km de Bragança nas coordenadas 00°54'42'' S e 046°40'49'' W e o terceiro na região denominada Furo do Chato a 29,5 km de Bragança e coordenadas 00°52'14'' S e 046°39'06'' W.

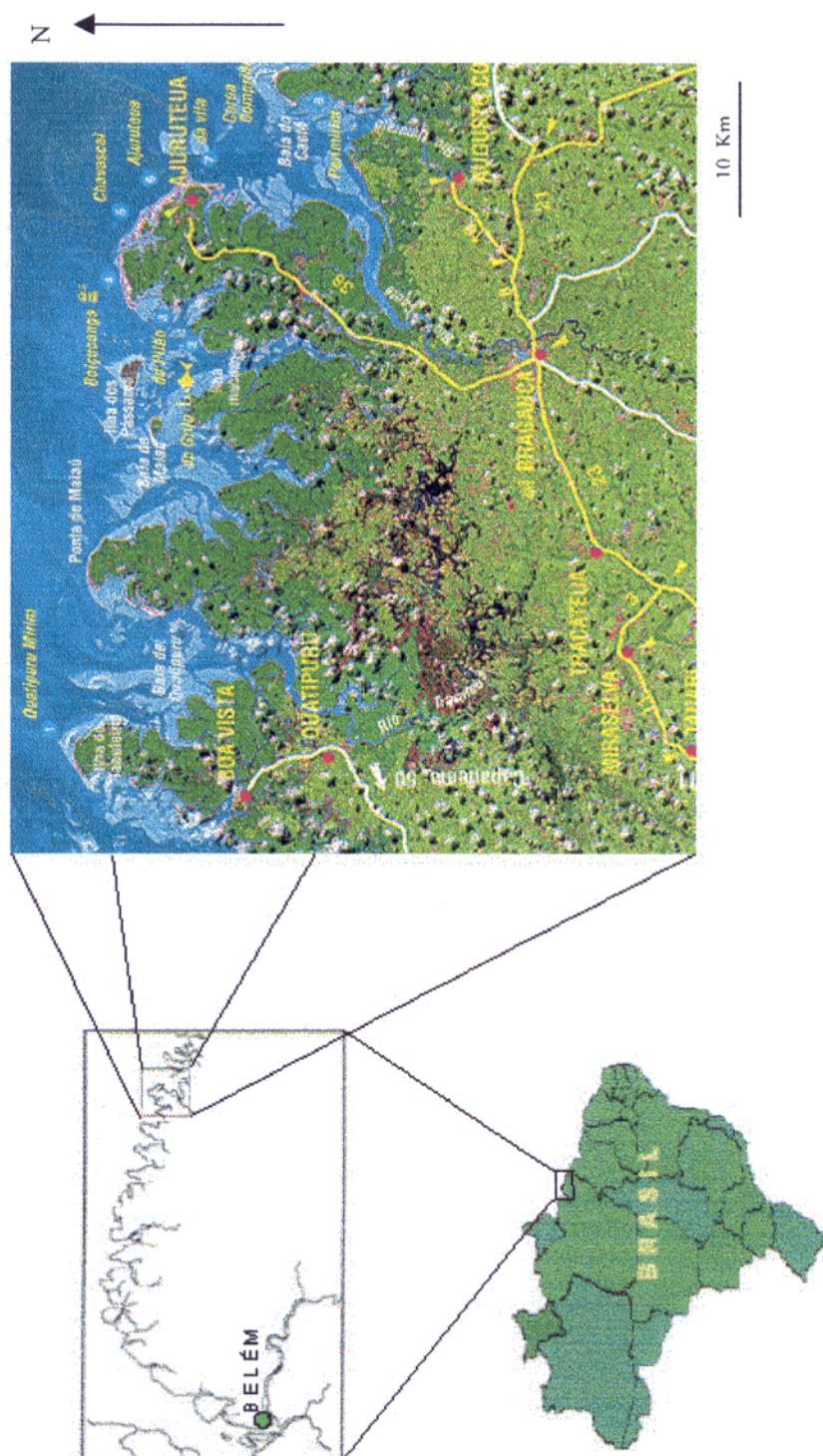


Figura 7 – Mapa de localização da cidade de Bragança (NE do Pará) (Modificado de Guia de Praias/97, 1997)

4.1.2- Clima

O clima da região Bragantina se caracteriza por ser quente e úmido, e do tipo Am 2 (segundo adaptação da classificação de KOPPEN) destacando-se um período de seca de junho a novembro e um chuvoso bem acentuado, com chuvas fortes de dezembro a maio. A pluviosidade média anual oscila de 2.500mm a 3.000 mm (Martorano *et al.*, 1993).

Nessa área ocorre uma variação térmica influenciada pelo regime pluviométrico e umidade relativa do ar, que varia entre 80 e 91 %. A variação média anual da temperatura para esta região situa-se entre 21,1 °C e 30,9 °C, com média de 25,7 °C, sendo que os valores máximos de até 42 °C podem ser atingidos nos meses de agosto a outubro (Martorano *et al.*, 1993).

4.1.3- Vegetação

A vegetação desta área está enquadrada no contexto das florestas secundárias sobre o planalto costeiro e das formações pioneiras, representadas pela vegetação de mangue, campos herbáceos e campos arbustivos sobre a planície costeira.

A vegetação de mangue se entende nas áreas que sofrem influência de águas salinas e salobras, ocupando toda a planície costeira de Bragança. As espécies dominantes são *Rhizophora* L., *Avicennia* L. e *Lagunculária* L.

A *Rhizophora* L. é reconhecida pela ramificação peculiar das raízes de sustentação, arqueadas e subaéreas, permitindo a fixação em ambientes constituídos por sedimentos lamosos e encharcados. A *Avicennia* L., apresenta dois tipos de raízes: uma horizontal muito ramificada e outras verticais subaéreas que filtra os nutrientes, a *Lagunculária* L. não possui raízes aéreas e sim expansões das raízes nutreicas com pneumatóforos (Schaeffer-Novelli & Cintron, 1986).

Em áreas alagadas periodicamente, sob influência de águas pluviais e salobras, ocorre a vegetação de campo herbáceo que são representadas por pântanos salinos vegetados, predominantemente, por *Alecharias* sp. (juncos) (Souza Filho, 1995).

4.1.4.- Geomorfologia

Souza Filho (1995) dividiu a Planície Costeira Bragantina em 4 unidades morfológicas distintas a saber: Planície Costeira, Planície Aluvial, Planície Estuarina e Planalto Costeiro.

4.1.4.1- Planície Costeira

È a mais extensa das unidades morfológicas, abrangendo uma área de 615,7 km limitada a sul por falésias mortas de 1 a 2 m de altura esculpidas no Planalto Costeiro, e a norte dessa zona dominam os processos marinhos, sendo recortada pela Planície Estuarina.

Representa ambientes da pântanos salinos (interno e externo), manguezais (de supra e intermaré), cheniers, planície arenosa, dunas costeiras e praias. O Pântano Salino é representado pelos “Campos de Bragança”, que ocupam uma área de 82,7 km² estando sob influência do domínio da supramaré. Os manguezais são constituídos por sedimentos lamosos, colonizados principalmente por *Ryzophora* e *Avicenia*, submetidos a influência das marés, ocupando uma área de 466,8 km².

Os manguezais são caracterizados em termos de tipo de sedimento e vegetação. A razão da utilização deste critério é que estes depósitos são representados estratigraficamente por um espesso pacote de lama (> 6 m) rico em matéria orgânica, sem estruturação aparente, apresentado por vezes lentes milimétricas de areia intercalada e forte bioturbação e fitoturbação. Diferenciando-se da unidade de pântano salino, pelas características morfológicas e tipo de vegetação.

Cheniers são corpos arenosos que repousam sobre os depósitos lamosos do manguezal de intermaré, isolados da planície arenosa pela progradação lamosa subsequente. Estes corpos ocupam uma área de 5,5 km² e marcam um período de interrupção da progradação da planície costeira. A planície arenosa ocorre na porção distal da planície costeira, margeando os depósitos de manguezal e dunas costeiras. Ocupando uma área de 49 km² e integra a zona de intermaré.

As dunas costeiras são limitadas a sul por manguezais e a norte pela planície arenosa, perfazendo uma área de 6,4 km². Os campos de dunas mais frequentes são formados por dunas fixadas por campos arbustivos que constituem cristas paralelas a linha de costa, produzidas pela estabilização de dunas longitudinais e piramidais de aproximadamente 7m e 5m respectivamente. A praia encontra-se margeando a planície de maré lamosa (manguezal de intermaré), sendo seccionada pelos canais de marés (Souza Filho, 1995).

4.1.4.2- Planície Aluvial

A Planície Aluvial é determinada por depósitos de sedimento ao longo do Rio Caeté (Souza Filho, 1995). Estende-se a sul do limite da maré na planície estuarina à altura de Bragança, abrangendo uma área de 3 km². Esta Planície é coberta por floresta de manguezal e subdividida em Canal Fluvial, Planície de inundação e Levee (Souza Filho, 1995).

4.1.4.3- Planície Estuarina

A Planície Estuarina é a unidade geomorfológica dominante na área costeira de Bragança. É limitada ao sul pela planície aluvial no limite superior da influência das marés e a norte pela zona onde dominam os processos marinhos, ocupando uma área de 462 km². É margeada pela Planície Costeira em sua posição distal e pelo Planalto Costeiro na proximal, é dominada por processos marinhos e formada por três subunidades morfológicas: canal estuarino, córrego de maré e planície de inundação.

O canal estuarino varia da porção distal para a proximal, refletindo progressivamente a influência das marés ao longo do canal estuarino. Este é representado, principalmente, pelo estuário do Rio Caeté. córregos de marés são canais distributários que recortam a Planície Costeira. Apresentam forma meandrante a retilínea, com largura máxima de 100m. Em direção ao continente são bifurcados, rasos e estreitos com substrato lamoso; em direção ao mar, os mesmos são singulares e largos, com fundo arenoso.

Na planície de inundação ao longo do funil estuarino, no segmento retilíneo e meandrante ocorrem os depósitos lamosos da planície costeira. No canal de curso superior, as planícies de inundação são constituídas por sedimentos pelíticos fitoturbados, ricos em matéria orgânica (Souza Filho, 1995).

4.1.4.4- Planalto Costeiro

O Planalto Costeiro é composto de sedimentos silicáticos do Grupo Barreiras (Souza Filho, 1995). Representa uma superfície plana arrasada, suavemente ondulada e fortemente dissecada, com cotas entre 50 e 60 m, que diminuem progressivamente na direção à planície costeira a norte (Costa *et al.*, 1977). Este contato é marcado por uma mudança litológica (sedimentos areno-argilosos avermelhados do Grupo Barreiras e lamosos da planície costeira) e vegetacional (floresta secundária e mangue) brusca e morfologia brusca (falésias mortas de até 1 m de altura (Souza Filho, 1995)

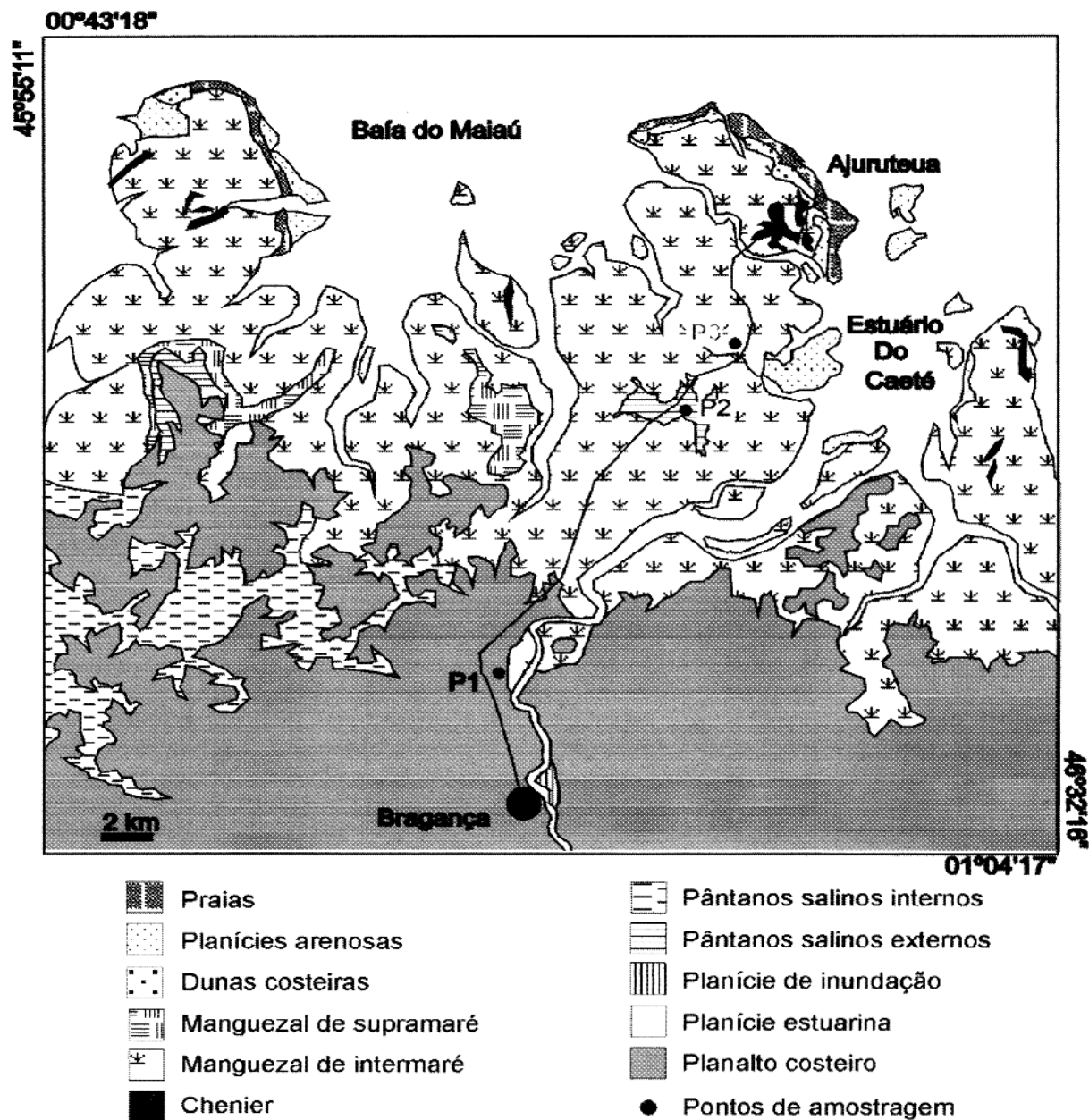


Figura 8 - Mapa dos ambientes sedimentares da planície costeira Bragantina mostrando os pontos de amostragem selecionados neste trabalho (Modificado de Souza Filho & El Robrini, 1998)

4.1.5- Estratigrafia

Na área de estudo são identificadas fundamentalmente duas unidades estratigráficas representados pela sequência sedimentar terciária do Grupo Barreiras e pelos sedimentos quaternários que o recobrem parcialmente. Estas unidades se assentam discordantemente sobre um embasamento que abrange desde rochas de idade paleoproterozóica até mesozóica. As rochas mais antigas desse embasamento são representadas pelos granitóides da Suíte Tromai (2,1 Ga) e pelas sequências metavulcano-sedimentares do Grupo Gurupi. O substrato de idade paleozóica é registrado pelos arenitos eocambrianos da Formação Piriá. Por sua vez, o substrato mesozóico é caracterizado pelas sequências sedimentares da Bacia Bragança-Vizeu, representadas pelos pelitos da Formação Codó-Grajaú, e pelos conglomerados, arenitos, carbonatos e pelitos marinhos da Formação Itapecuru.

No Mioceno Inferior, após um importante episódio de transgressão marinha que depositou os calcários e margas da Formação Pirabas seguiu-se uma fase regressiva responsável pela deposição do Grupo Barreiras (Góes *et al.*, 1990). Segundo Rossetti *et al.* (1989) esta unidade é constituída por conglomerados polimíticos intercalados com sedimentos arenosos e argilosos. O Grupo Barreiras é a única unidade aflorante que sustenta o Planalto Costeiro que constitui o embasamento da Planície Costeira Bragantina (Souza Filho, 1995). Os sedimentos areno-argilosos pleistocênicos e os depósitos sedimentares recentes das Planícies Costeiras, Estuarina e Aluvionar representam a sedimentação do Quaternário (Souza Filho, 1995). A Planície Costeira é constituída por uma sequência transgressiva basal de areia e lamas de origem marinha/estuarina na base, seguida por uma sequência regressiva de lamas orgânicas de pântanos salinos e planície de maré (manguezal).

4.2- METODOLOGIA DE COLETA DE AMOSTRA

A amostragem das águas naturais foram realizadas em poços ao longo da estrada Bragança – Ajuruteua. Efetuou-se as coletas bimestralmente no período de dezembro de 1998 a outubro de 1999, com o objetivo de acompanhar a variação sazonal da região.

Foram coletadas cerca de 18 amostras, três amostras em cada ida ao campo nos meses de dezembro de 1998, março, maio, julho, agosto e outubro de 1999.

Os três pontos de amostragem foram os seguintes: (P1) poço amazonas na vila do Acarajó, situado na região geomorfologicamente definida como Planalto Costeiro (Figura 9). Um poço amazonas é um poço aberto, escavado rudimentarmente, até atingir o lençol freático mais superficial do local. A Figura 10 mostra uma visão geral do poço amostrado.



Figura 9 – Poço amazonas da vila do Acarajó (P1).

(P2) poço tubular com o nível estático variando em torno de dois metros, na fazenda de propriedade do Sr. Victor Paes, situada no ambiente de Pântano Salino (Figura 11) e (P3) um piezômetro feito pelo projeto MADAM (Dinamic and Management of Mangrove) para estudos hídricos, localizado na área de mangue intermaré no Furo do Chato (Figura 12). Estes dois últimos sítios de amostragens localizam-se na região geomorfologicamente definida como Planície Costeira (Figura 9).



Figura 10 – Poço tubular localizado próximo ao Pântano Salino (P2).



Figura 11 – Piezômetro de amostragem na área de mangue do Furo do Chato (P3).

Para a coleta da água do poço na fazenda e do piezômetro do Furo do Chato, foi utilizado uma bomba de sucção acionada por uma bateria de carro, sendo que no piezômetro foi retirada, primeiramente toda a água contida no tubo e esperou-se encher novamente para iniciar a coleta.

Em todas as coletas foram utilizadas garrafas de 1 litro de polipropileno devidamente lavadas conforme anexo A, e no momento da amostragem foi feito o ambiente com a água local. Foram realizados in situ as medidas de alguns parâmetros físicos, químicos e físico-químicos. As análises de temperatura e pH foram realizadas em pHmetro HANNA Hi-730 e as análises de condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e salinidade foram realizadas através do aparelho “WTW condutivimeter”.

4.3- METODOLOGIA LABORATORIAL

As amostras foram filtradas no dia seguinte da coleta em campo, no Laboratório de Hidroquímica da UFPA, em filtros de 0,45 μm com um aparelho de filtragem marca “Millipore”, e acidificadas com HNO_3^{**} até pH em torno de 2 e estocadas em garrafas de 500mL de polipropileno na geladeira até a separação cromatográfica para a análise isotópica.

Cerca de 50 mL das amostras de água do poço da fazenda e do poço amazonas da região do Acarajó foram evaporadas e posteriormente solubilizadas com 0,7 mL de HNO_3^{**} 3,5 N para realizar a separação cromatográfica do Sr utilizando resina Sr.Spec. Para as amostras do Furo do Chato, após diversos testes para determinar a melhor quantidade a ser evaporada se concluiu que de 5 a 10 mL eram suficientes para a evaporação, devido a alta concentração de sais resultando na formação de abundante resíduo mineral, provavelmente um sulfato de cálcio, após a evaporação. Em função disso, para essa amostra de água subsuperficial do furo do Chato teve que ser feita a dissolução do resíduo mineral, com 2 mL HCl^{**} 2,5 N até a evaporação completa do ácido. Para melhor solubilização destas amostras foi ainda necessário acrescentar 1,5 mL de HNO_3^{**} 3,5 N e levá-las a cuba de ultrason por 3 minutos.

O procedimento acima descrito foi para determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Para a determinação da concentração de Sr na amostra por análise de diluição isotópica, todas as amostras juntamente com o traçador tiveram que ser pesadas para então serem evaporadas.

Nas análises efetuadas, as quantidades ideais de traçador e amostra para minimizar os erros foram estabelecidas à partir do programa MelPro (Melhor Proporção), desenvolvido no LGI.

4.4- RESULTADOS ANALÍTICOS

4.4.1- Parâmetros Físicos, Químicos e Físico-Químicos

4.4.1.1- Temperatura

No ambiente aquático os processos físicos, químicos e biológicos são afetados pela temperatura. Nas águas superficiais, a temperatura da água está relacionada com o clima local. As águas subterrâneas têm temperaturas pouco variáveis que refletem a média anual das temperaturas atmosféricas do local, incrementado pelo gradiente térmico em função da profundidade (Custódio & Llamas, 1976).

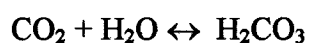
A tabela 2 mostra que a temperatura das águas subsuperficiais dos pontos de amostragem variaram entre 27,1 °C à 30,8 °C variação característica do clima de nossa região. Na água do poço amazonas da Vila do Acarajó a temperatura máxima atingida foi de 28,5 °C na coleta realizada em outubro/99 e a mais baixa de 27,1 °C, no mês de março/99. O fato deste poço ser aberto (amazonas), faria com que a temperatura da água entrasse mais rapidamente em equilíbrio com a temperatura do ambiente, justificando assim a pequena variação da temperatura observada na água.

Na amostragem realizada no poço tubular foram registradas as maiores temperaturas das águas subsuperficiais da área estudada. No mês de dezembro/98 e julho/99 a temperatura da água subsuperficial baixou de 30,8 °C até 27,8 °C e posteriormente voltou a crescer atingindo novamente 30 °C em outubro/99. No piezômetro do Furo do Chato as temperaturas mais altas foram obtidas em dezembro/98 e março/99 quando ultrapassou 29 °C, em maio/99 atingiu o valor mais baixo (27,5 °C); nos meses subsequentes a temperatura voltou a aumentar até atingir novamente valores superiores a 29 °C em outubro.

4.4.1.2- pH

O pH de uma água é definido como sendo a medida da concentração do íon H^+ em solução, $[-\log (H^+)]$, e determina a capacidade da água em atacar minerais e rochas. (Levinson, 1974)

A dissociação do ácido carbônico (H_2CO_3), produto da dissolução do CO_2 na água tem um papel fundamental no controle do pH da água, através das reações abaixo (Hem, 1970; Levinson, 1974)



Nas águas naturais, os valores de pH normalmente variam de 4 a 9. Na água do mar, o pH em geral varia de 8 a 8,3. Nas águas dos rios da Amazônia os valores comumente variam de 4 até 8 (Mason, 1971).

Observa-se pela tabela 1 que o pH das águas coletadas estão dentro dos valores esperados para águas naturais. No poço amazonas (P1) e no poço tubular (P2) esse parâmetro teve uma pequena variação de 4,38 à 5,8, (tabela 2) pH ácido característico dessas águas. Em contra partida observa-se o pH neutro, situado em torno de 7 da água no Furo do Chato (P3), ou seja, aproximando-se do pH da água do mar.

4.4.1.3- Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica da água, expressa em $\mu S/cm$, é a medida da capacidade da água conduzir eletricidade a uma determinada temperatura, sendo portanto dependente do conteúdo iônico. Uma elevada condutividade elétrica pode indicar, influência da água do mar. A dissolução de ácidos e a conseqüente liberação de íons H^+ não neutralizados, pode também aumentar o valor da condutividade elétrica. (Hem, 1970). Nas água superficiais, mais comumente os valores da condutividade elétrica situam-se entre 50 e 1.500 $\mu S/cm$ (Bittencourt, 1994); na água do mar entre 45.000 e 55.000 $\mu S/cm$.

As amostras de águas do poço amazonas forneceram valores de condutividade elétrica dentro do intervalo mencionado para águas superficiais, que variaram de 46,5 à 89,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores mais baixos em torno de 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foram alcançados nos meses de dezembro/98 e março/99, onde se registra normalmente os maiores índices pluviométricos da região nordeste do Pará. Nos meses mais secos os valores de condutividade voltam a subir. Esta estreita ligação entre a variação da condutividade e a precipitação pluviométrica da região, claramente observada neste ponto de amostragem é explicada novamente pelo fato de ser um poço aberto.

Nas amostras da água do poço tubular, a condutividade se apresentou um pouco mais elevada variando de 74,9 até 150,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tabela 2). Estes valores mais elevados são de certa forma esperados, uma vez que o poço tubular foi perfurado na região de Pântano Salino. No entanto não se observa uma relação muito clara entre a sazonalidade e os valores da condutividade elétrica, provavelmente por se tratar de água subsuperficial de um poço tubular, sem o contato direto com a atmosfera.

A condutividade das águas coletadas no Furo do Chato mereceram destaque, devido aos seus valores extremamente altos quando comparados aos outros dois pontos de amostragem. Os valores da condutividade neste ponto variou entre 47.000 e 58.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tabela 2), mostrando uma tendência crescente no sentido dos meses mais secos. Estes valores são altos em função deste piezômetro ser localizado na região de mangue intermaré, portanto, a água subsuperficial é dominada pela água do mar.

No mês de outubro não foi possível fazer a medida da condutividade elétrica devido a problemas apresentados pelo equipamento.

4.4.1.4- Sólidos Totais Dissolvidos

O total de sólidos dissolvidos (STD) é um índice da quantidade de substâncias dissolvidas na água, os valores são expressos em ppm (mg/L). O conteúdo de sólidos totais dissolvidos está diretamente relacionado com a condutividade elétrica. Em águas doces os valores de STD variam entre 50 e 1500 ppm podendo chegar até 300.000 ppm em salmouras e para a água do mar o conteúdo de STD é em torno de 35.000 ppm (Custódio & Llamas, 1976).

O teor de sólidos totais dissolvidos para as amostras do poço amazonas (P1) e tubular (P2) estão diretamente relacionados com os valores da condutividade elétrica. Para o poço amazonas estes valores variaram de 43 à 88 mg/L, sendo os valores mais baixos observados nos meses onde historicamente são registrados como de maior precipitação pluviométrica. Para o poço tubular os valores de STD variaram entre 81 e 132 mg/L (tabela 2) novamente não podendo se observar uma relação clara deste parâmetro com a sazonalidade como descrito na condutividade elétrica.

Nas águas subsuperficiais do Furo do Chato (P3) não foi possível a medida de STD, pelo fato de que os valores estarem acima do nível de detecção do equipamento. Também não foi possível registrar este parâmetro no mês de outubro devido a defeito no equipamento.

4.4.1.5- Salinidade

A salinidade é levemente menor do que o peso total dos sólidos dissolvidos por quilograma, e pode ser expressa em gramas por quilograma (g/kg) de água do mar, ou em partes por mil (‰). No oceano aberto, a salinidade é, em média, de 35 ‰. (Mason, 1971)

Nas águas subsuperficiais amostradas no poço amazonas(P1) e tubular (P2) a salinidade é zero ao longo dos meses amostrados, porém nas amostras do piezômetro (P3) a salinidade se apresentou entre 33,4 e 38,8 ‰. mostrando uma tendência crescente do período chuvoso para o de estiagem.(tabela 2).

Tabela 2 - Parâmetros Físicos, Químicos e Físico-Químicos das águas subsuperficiais amostradas. Os valores de condutividade elétrica (C) do piezômetro no Furo do Chato são dados em mS/cm.

DATA	LUA	Poço amazonas do Acarajó (P1)							Poço tubular no Pântano Salino (P2)							Piezômetro no Furo do Chato (P3)						
		Hora	pH	C uS/cm	T °C	STD mg/L	Sal ‰	M	Hora	pH	C uS/cm	T °C	STD mg/L	Sal ‰	M	Hora	pH	C mS/cm	T °C	STD mg/L	Sal ‰	M
15/12/98	Mg	11:30	4,39	46,9	28,0	43	0	E	11:00	4,38	150,5	30,8	132	0	BM	9:20	7,07	47,0	29,9	-	30,5	V
09/03/99	C	17:30	5,80	46,5	27,1	51	0	BM	9:45	5,11	74,9	29,5	81	0	E	11:30	7,30	50,9	29,7	-	33,4	V
11/05/99	Mg	11:00	5,38	64,3	28,0	63	0	E	10:45	5,09	86,5	28,5	85	0	E	10:25	7,22	56,4	27,5	-	37,5	E
08/07/99	Mg	08:40	4,64	89,5	27,8	88	0	E	10:20	4,58	112,6	27,8	112	0	E	10:50	7,05	55,0	28,8	-	36,5	E
31/08/99	C	09:15	4,40	67,0	28,4	63	0	PM	09:45	4,26	98,0	28,9	98	0	PM	10:10	6,74	58,1	28,0	-	38,8	PM
25/10/99	C	09:45	5,12	-	28,5	-	0	V	10:25	4,42	-	30,0	-	0	V	11:15	7,06	-	29,4	-	-	V

Tabela 2 - Parâmetros Físicos, Químicos e Físico-Químicos das águas subsuperficiais amostradas. Os valores de condutividade elétrica (C) do piezômetro no Furo do Chato são dados em mS/cm.

Lua	M - Maré	C - condutividade elétrica
Mg- minguate	E- enchente	T - temperatura
C- cheia	BM- baixa-mar	STD - sólidos totais dissolvidos
	PM- préa-mar	Sal- salinidade
	V- vazante	

4.4.2- Medidas de concentração e composição isotópica do Sr

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para as amostras de água do poço amazonas da Vila do Acarajó variaram entre 0,71027 e 0,71364 e as concentrações de Sr total variaram de 13,4 a 58,0 ppb (tabela 3). Nos meses de julho, agosto e outubro/99 os valores da razão isotópica foram relativamente similares variando de 0,71158 e 0,71170, sendo que a concentração de Sr na água neste período decresceu de 58 ppb para 28,1 ppb. Por outro lado no mês de maio/99 foi registrado o maior valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que se situou em 0,71364 e, a concentração foi a mais baixa até então registrada. Nos meses mais chuvosos de dezembro/98 a março/99, foram registrados concentrações acima de 50 ppb na água, porém as razões isotópicas foram as mais baixas, 0,71027 e 0,71038, respectivamente.

Para a amostra de águas do poço tubular localizado na região de Pântano Salino as razões isotópicas se apresentaram com valores relativamente uniformes variando de 0,70959 e 0,70984 e bem menores que aqueles registrados nas águas do poço amazonas. As concentrações de Sr variaram entre 93,0 e 114,6 ppb, portanto mais elevadas que as amostras da Vila do Acarajó (tabela 3). Em geral a concentração de Sr é ligeiramente mais alta nos meses mais chuvosos de dezembro/98 e março/99, situando em torno de 114 ppb nos demais meses esta concentração situa-se entre 93 e 104 ppb. Por outro lado os meses de dezembro/98 e março/99 apresentaram valores mais baixos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que variaram entre 0,70959 e 0,70974, enquanto que nos meses subsequentes esta razão isotópica foi levemente mais alta variando de 0,70976 até 0,70984.

A tabela 3 mostra ainda que as amostras de água do piezômetro localizado no Furo do Chato possuem valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando de 0,70907 à 0,70933 e as concentrações de Sr se apresentaram extremamente elevadas situando-se entre 15,4 e 23,2 ppm com um valor extremo de 67,7 ppm. Estes valores mais elevados de Sr na faixa de partes por milhão, são esperados em função destas águas possuírem alta salinidade refletindo uma contribuição direta da água do mar, isso também é refletido na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que é também muito próxima daquela da água do mar ($0,70918 \pm 0,00004$).

Tabela 3 – Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e a concentração de Sr nas águas subsuperficiais amostradas.

DATA	Poço amazonas do Acarajó (P1)		Poço tubular no Pântano. Salino(P3)		Piezômetro no Furo do Chato (P3)	
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	CSr total (ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	CSr total (ppb)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	CSr total (ppb)
Dez/98	$0,71027 \pm 0,00008$	57,8	$0,70959 \pm 0,00006$	113,6	$0,70914 \pm 0,00004$	15.435
Mar/99	$0,71038 \pm 0,00008$	54,9	$0,70974 \pm 0,00006$	114,7	$0,70921 \pm 0,00007$	67.699
Mai/99	$0,71364 \pm 0,00009$	13,4	$0,70979 \pm 0,00003$	98,1	$0,70916 \pm 0,00006$	20.209
Jul/99	$0,71170 \pm 0,00006$	58,0	$0,70977 \pm 0,00002$	103,6	$0,70933 \pm 0,00006$	23.252
Ago/99	$0,71161 \pm 0,00004$	32,0	$0,70976 \pm 0,00005$	93,0	$0,70907 \pm 0,00006$	22.225
Out/99	$0,71158 \pm 0,00004$	28,1	$0,70984 \pm 0,00006$	97,2	$0,70917 \pm 0,00005$	21.594

4.5- DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A composição isotópica de Sr reflete claramente os diferentes ambientes onde as águas subsuperficiais foram amostradas. No piezômetro do Furo do Chato situado no manguezal de intermaré, onde a influência marinha é evidente, os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ situaram-se muito próximas da razão isotópica da água do mar. A razão mais baixa de 0,70907 verificada no mês de agosto/99 pode refletir uma contribuição marinha, muito embora este valor seja ligeiramente inferior ao sugerido para a água do mar ($0,70918 \pm 0,00004$). No mês de julho esta razão foi ligeiramente mais alta, refletindo muito provavelmente uma pequena contribuição de Sr proveniente dos sedimentos continentais para as águas subsuperficiais.

Entre maio/99 e outubro/99 os valores da concentração de Sr variaram entre 20 ppm e 23 ppm, de certa forma refletindo a concentração de Sr nestas águas subsuperficiais nos períodos mais secos, sendo maio um mês de transição. Esta concentração é bem mais alta que a média reportada para a água do mar em função provavelmente de uma evaporação mais acelerada nessa zona de manguezal intermaré. A concentração de 15,4 ppm observada em dezembro/98, nas águas subsuperficiais do piezômetro, pode refletir uma contribuição das águas pluviais, carreando sedimentos e diluindo o Sr trazido pela água do mar.

O valor anormalmente alto de 67,7 ppm de Sr observado em março/99, estaria associado a ocorrência de maré de sizígia, ou seja, épocas de grandes marés no equinócio em lua cheia. Nessa ocasião ocorre o avanço significativo da água do mar na região de manguezal, provocando a remobilização dos materiais inconsolidados (sedimentos de manguezal) e um conseqüente aumento de sólidos dissolvidos na água. A razão isotópica mais alta de 0,70921 observada neste mês mostraria esta contribuição mais acentuada de material continental.

No outro extremo tem-se o poço amazonas da Vila do Acarajó, escavado em sedimentos continentais e diretamente influenciado por águas pluviais. A partir da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ observa-se uma assinatura isotópica tipicamente de águas subsuperficiais continentais. No entanto as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podem ser agrupadas em três conjuntos distintos. Nos meses de dezembro/98 e março/99 meses de maior precipitação pluviométrica essa razão isotópica foi de 0,71027 e 0,71038. Em maio/99, um mês de transição entre o período chuvoso e o seco, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi de 0,71364, enquanto que nos meses tipicamente mais secos (julho, agosto e outubro/99) essa razão isotópica variou entre 0,71158 e 0,71170. Acredita-se que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevada

encontrada em maio/99 pode representar mais fielmente a composição das águas subsuperficiais do poço amazonas do Acarajó. Essa interpretação é apoiada pelo fato de os parâmetros físico-químicos de condutividade e STD estarem na faixa de valores para os meses mais secos, e a concentração de Sr na água desse poço ser a mais baixa 13,4 ppb (tabela 3). Dessa forma interpretou-se a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71364 da água do poço amazonas como resultado de maior contribuição de Sr radiogênico proveniente das rochas continentais percoladas pelas águas de subsuperfície que fluem para esse poço.

Os valores mais baixos da razão isotópica de 0,71027 e 0,71038 observados respectivamente, nos meses de dezembro/98 e março/99, período chuvoso, poderiam, a princípio, ser interpretados como o resultante da contribuição de águas pluviais. Os valores mais baixos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água de chuva, contribuiriam para a diminuição da razão isotópica das águas do poço amazonas, mascarando a sua assinatura isotópica continental. Muito embora não tenha sido feito neste trabalho análise isotópica da água de chuva, nem medida a concentração de Sr nessas águas, sabe-se da literatura que a concentração de Sr na água de chuva em geral é maior que o teor de Sr dissolvido em águas subsuperficiais continentais. Os estudos realizados por Herut *et al* (1993) registraram teores de Sr na água de chuva variando entre 97 e 874 ppb. Consequentemente, no caso das águas de um poço amazonas, nos meses de maior precipitação pluviométrica seria esperado um aumento no teor de Sr, o que é observado nos meses de dezembro/98 e março/99.

Alternativamente, os valores mais baixos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ poderiam ser atribuídos a uma pequena pluma ou intrusão marinha nas águas costeiras de subsuperfície da região Bragantina., Provocando uma tênue mistura entre estes dois tipos de água. Tal hipótese é razoável pois nos períodos chuvosos ocorrem as marés altas, sobretudo no mês de março durante o equinócio. Aceitando o teor de 14 ppb de Sr na água do poço amazonas do Acarajó e considerando um teor médio de 7,7 ppm de Sr para a água oceânica, é possível estimar, através de modelo matemático, que a mistura de apenas 0,55 % de água do mar com a água de subsuperfície do poço amazonas reduziria os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71364 para 0,71028 resultando em uma concentração de 56,27 ppb de Sr (Anexo G). Esses valores são perfeitamente compatíveis com a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e os teores de Sr encontrados nos meses de dezembro/98 e março/99. Dessa forma, essa hipótese é adotada como a mais provável para explicar a variação encontrada na composição isotópica do Sr na água do poço amazonas do Acarajó.

Entre os meses de julho/99 e outubro/99, período tipicamente mais seco, de baixa precipitação pluviométrica, os valores de concentração de Sr variaram de 58 e 28,1 ppb, porém as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram bastante uniformes situando-se entre 0,71170 e 0,71158, praticamente se superpondo nos limites dos erros analíticos (tabela 3). O aumento do teor de Sr nas águas do poço amazonas acompanhado da diminuição da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, poderia ser igualmente explicado por um leve avanço da água do mar nas águas subsuperficiais da zona costeira da região Bragantina no período mais seco, essa contribuição seria pequena de modo a não afetar os parâmetros físico-químicos destas águas continentais, mas o suficiente para ser registrada pela composição isotópica do Sr. Aplicou-se o modelamento matemático utilizado anteriormente e, considerando os mesmos parâmetros adotados em termos da concentração de Sr e razão isotópica dos membros finais considerado (Anexo G). Com base nesses dados estima-se que a mistura de apenas 0,2% de água do mar seria suficiente para reduzir a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71364 para 0,71130 com um aumento da concentração de Sr de 14 ppb para aproximadamente 29,37 ppb.

O poço tubular situado no Pântano Salino estaria na situação intermediária entre os dois ambientes anteriormente discutidos, guardaria uma assinatura isotópica mais próxima da água do mar, porém com uma pequena contribuição de Sr radiogênico. Por outro lado, a baixa concentração de Sr (93-115 ppb) dessas águas subsuperficiais, muito mais inferior que o teor encontrado em águas marinhas, e os parâmetros físico-químicos similares aos medidos no poço amazonas, e extremamente distintos daqueles do Furo do Chato (tabela 2), sugerem muito mais a presença de águas continentais do que marinhas. Consequentemente, é muito provável que a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reflita o fato dessas águas estarem percolando sedimentos formados em ambiente transicional com forte influência marinha durante a sua formação.

Ao longo do período de amostragem a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permaneceu relativamente constante, o que mostra que a variação sazonal não influenciou significativamente na razão isotópica do Sr nestas águas subsuperficiais, muito embora a concentração de Sr tenha variado ligeiramente.

5- CONCLUSÃO

A determinação satisfatória das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e das concentrações de Sr nas amostras de águas subsuperficiais, coletadas na região Bragantina, atestam o êxito da implantação dessa metodologia utilizando resina específica de Sr (Sr.Spec) no Pará-Iso.

O sucesso da implantação desta técnica de extração cromatográfica, deve-se principalmente às separações químicas obtidas com elevada resolução. O Ca, interferente em função da similaridade química com o Sr, e o Rb que é o principal interferente isobárico do Sr foram totalmente separados do Sr com o emprego da resina Sr.Spec. Pequenas quantidades de Rb detectadas em algumas amostras no início da análise espectrométrica foram rapidamente eliminadas devido ao alto potencial de volatilização do Rb a baixas temperaturas. Em resumo pode-se dizer que as razões isotópicas de Sr determinadas estão isentas desses dois elementos interferentes, contribuindo para a confiabilidade do procedimento implantado.

Outra vantagem dessa metodologia é a utilização de somente dois eluentes (H_2O e HNO_3), o que torna esse procedimento simples e menos exaustivo, do que aqueles empregados em outras técnicas de separação cromatográfica de Sr. A utilização de uma reduzida quantidade de reagentes, a limpeza rigorosa do laboratório e dos materiais utilizados, bem como, destilação dos reagentes foram decisivos para a redução do branco total de Sr, possibilitando a análise de materiais com baixa concentração de Sr.

As razões isotópicas do Sr (0,71027 – 0,71364) na água do poço amazonas na Vila do Acarajó, atestam a interação dessa águas com rochas continentais, e sugerem uma pequena influência de águas marinhas nos meses de maior e menor precipitação pluviométrica. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71364 seria mais representativa da razão isotópica das águas subsuperficiais, desse poço amazonas.

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando de 0,70959 a 0,70984 fornecida pela águas subsuperficiais amostradas em poço tubular, do Pântano Salino, registram que essas águas percolam sedimentos formados em ambiente transicional com forte influência marinha durante a sua formação

As concentrações de Sr para as amostras de água subsuperficial do piezômetro localizado no Furo do Chato, situaram-se entre 15 e 67 ppm e muito mais elevadas do que as concentrações de Sr dos outros dois pontos de coleta. Isso era esperado pelo fato desse ponto de coleta se situar em um ambiente mangue intermaré. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para estas amostras se aproximaram daquela da água do mar (0,70918). Os parâmetros físico-químicos medidos (condutividade, salinidade e pH), o teor de Sr e a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nessas águas subsuperficiais, indicam claramente a contribuição das águas marinhas.

Finalmente, com a implantação dessa metodologia no Pará-Iso além de tornar possível a utilização dessa ferramenta em estudos ambientais, será possível empregar a resina Sr.Spec na separação cromatográfica de Sr em carbonatos, bem como reduzir a quantidade de amostras necessárias para estudos isotópicos.

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKERMAN, F.L. – 1964 - Geologia e Fisiografia da Região Bragantina. Estado do Pará. *Cadernos da Amazônia*, 2: 92.
- ALLÉGRE, C.J.; DUPRÉ, B.; NÉGREL, P. GAILLARDET, J. – 1996 - Sr-Nd-Pb isotopes systematics in Amazon and Congo river systems: Constrains about erosion processes- *Chem. Geol.*, 131: 93-112.
- BANNER, J.L.; MUSGROVE, M. CAPO, R.C. - 1994 - Tracing groundwater evolution in a limestone aquifer using Sr isotopes: Effect of multiple sources of dissolved ions and mineral-solution reactions - *Geology*, 22: 687-690.
- BITTENCOURT, A.V.L. – 1994 – *Hidroquímica*. (1º Curso Sulamericano sobre avaliação e vulnerabilidade de aquíferos. departamento de Geologia UFPR).
- BULLEN, T.D.; KRABBENHOFT, D.P. KENDALL, C. – 1996 - Kinetic and mineralogic controls of the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin - *Geoch. et Cosm. Acta.*, 60: 1807-1821.
- BURKE, W.H.; DENISON, R.E.; HETHERINGTON, E.A; KOEPNICK, R.B.; NELSON, H.F. OTTO, J.B. – 1982 – Variation of sea water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ through Phanerozoic time – *Geology*, 10: 516-519.
- COLLERSON, K.D., ULLMAN, W.J JORGENSEN, T. – 1988 - Groundwaters with unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the Great Artesian Basin, Australia - *Geology*, 16: 59-63.
- COSTA, J.L.; ARAÚJO, A A F.; VILLAS BOAS, J.M.; FARAIS C. A S.; SILVA NETO, C.S.; WANDERLEY FILHO, V.J.R. – 1977 – **Projeto Gurupi**, Belém, DNPM/CPRM. v.1, 258p.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.R. – 1976 – *Hidrologia Subterrânea*. Barcelona, Primeira Edição. 2: 1157
- FAURE, G – 1986 - *Principles of Isotope Geology*. 2. Ed. New York, John Wiley & Sons, Inc. 589p.
- FRANCISCO, B.H.R.; LOEWENSTEIN, P.; SILVA, O. F.; SILVA, G.G.- 1971 - Contribuição a Folha de São Luiz (SA-22) no Estado do Pará. *Boletim do Museu Emílio Goeldi*, 17: 1-40. Nova Série.

- GIÓIA, S.M.C.L. – 1997 - *Preparação da metodologia Sm-Nd para datação das amostras geológicas e sua aplicação em rochas das áreas de Firminópolis, Fazenda Nova e Americano do Brasil*–GO, Brasília, Universidade de Brasília. Instituto de Geociências. 121p. (Dissertação de Mestrado).
- GÓES, A M; ROSSETTI, D.F.; NOGUEIRA, A C.R.; TOLEDO, P.M. – 1990 – Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do Estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, Belém, 2: 3-15. Série Ciências da Terra.
- GUIA DE PRAIAS/97 1997 – *Revista Quatro Rodas*. Ed. Abril.225p.
- HEM, J.D. – 1970 – *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters*, 363 p. (U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1473)
- HENDERSON,P.- 1984 – *Rare earth element geochemistry*. New York, Elsevier, 510p.
- HERUT,B; STARINSKY,A KATZ,A. – 1993 - Strontium in rainwater from Israel: Sources, isotopes and chemistry- *Earth and Planet. Sci. Lett.*,**120**:77-84.
- HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L. CHIARIZIA, R. – 1992 - A novel Strontium selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extration and Ion Exchange*, **10**(2), 313-336.
- HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L. FISHER, E.D. – 1990 - Extraction of Strontium from nitric acid solution using dicyclohexeno-18-crown-6 and its derivatives. *Solvent Extration and Ion Exchange*, **8** (Issues 4 and 5).
- HORWITZ, E.P.; DIETZ, M.L. FISHER, E.D. – 1991 - Separation and preconcentration of strontium from biological and environmental samples by extraction chromatographic using a crown ether. *Anal. Chem.*, **63**,522.
- KAWASHITA, K.; MARQUES, F.; SOARES E.; PINTO M.S. - 1997 - Proposta para valores de consenso para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em carbonatos de estrôncio NBS-987 e SrN (E & A) , In: Actas X Semana de Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Braga, Portugal: 397-400.
- LEVINSON, A A –1974 – *Introduction to exploration geochemistry*. Illinois, Applied. Publ. 614p.
- LYONS,W.B.; TYLER,S.W.; GAUDETTE,H.E. LONGD.T. – 1995 - The use of strontium isotopes in determining groundwater mixing and brine fingering in a playa spring zone, Lake Tyrrell, Australia- *J. Hydrol.*,**187**: 225-239.

- MARTORANO, L.G; PERREIRA, L.C; CÉZAR, E.G.M.; PEREIRA, I.C.B. - 1993 - *Estudos Climáticos do estado do Pará, Classificação climática (KOPPEN) e Deficiência Hidrica (THORNTHWHITE, MATHER)*- Belém, SUDAM/EMBRAPA, SNLCS. 53p.
- MASON, B.H. – 1971 – *Princípios de Geoquímica*, São Paulo, Editora USP, 381p.
- MOORE, L.J.; MOODY, J.R.; BARNES, I.L.; GRAMLICH, J.W.; MURPHY, T.J.; PAULSEN, P.J.; SHIELDS, W.R. – 1973 – Trace determination of rubidium and strontium in silicate glass standard reference materials. *Analytical Chemistry*. **45** (14): 2384-2387.
- NAFTZ, D.L.; PETERMAN, Z.E. SPANGLER, L.E. – 1997 - Using $\delta^{87}\text{Sr}$ values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, greater Aneth oil field, Utah, USA- *Chem. Geol.*, **141**:195-209.
- PALMER, M.R. & EDMOND, J.M. – 1992 - Controls over the strontium isotope composition of river water - *Geoch. Et Cosm. Acta.*, **56**: 2099-2111.
- PIN, C. & BASSIN, C. – 1992 – Evaluation of a strontium – specific extration chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Anal. Chim. Acta*, **269**: 249-255.
- PIN, C.; BRIOT, D.; BASSIN, C. POITRASSON, F. – 1994 - Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography- *Anal. Chim. Acta*, **298**: 209-217.
- POTTS, P.J. – 1987 – *Handbook of Silicate Analysis*. London. Blakie. 622p.
- RODRIGUES, E.M.S.- 1992 - *Implantação da Metodologia Pb-Pb em Rocha Total: Exemplo de Aplicação na Província Mineral de Carajás (PA)*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 128p. (Dissertação de Mestrado).
- ROSSETTI, D.F.; TRUCKENBRODT, W.; GÓES, AM. – 1989 – Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na Região Bragantina, nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, Belém, **1**: 25-74. Série Ciências da Terra.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y & CINTRON, G. – 1986 - *Guia para Estudos de Áreas de Manguezal; estrutura, função e flora*. São Paulo, *Caribbean Ecological Research*. 150p.
- SOUZA FILHO, P.W.M. - 1995 - *A Planície Costeira Bragantina (NE do Pará): Influência das variações do nível do mar na morfoestatigrafia costeira durante o Holoceno*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 123p. (Dissertação de Mestrado).

- SOUZA FILHO, P.W.M. & EL ROBRINI, M. – 1998 - As variações de nível relativo do mare a estatigrafia de sequências da Planície Costeira Bragantina, Nordeste do Pará, Brasil- *Bol. Mus. Pará. Emílio Goeldi*, sér. Ciênc. da Terra, **10**; 45-78.
- THOMAZ-FILHO, A; MIZUSAKI, A M.P; KAWASHITA, K. TORQUATO, J.R. – 1995 - Geocronologia Nuclear – *Revista de Geologia* – **8**: 213-219.
- TORO, M.A G. – 1998 – *Estudo dos isótopos de sr e pb das rochas e mineralizações da região de Portovelo- Zaruma (El Oro), Equador*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 144 p. (Dissertação de Mestrado).

ANEXOS

ANEXO A - PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DO MATERIAL UTILIZADO NA METODOLOGIA.

1- Limpeza das garrafas de polipropileno para a coleta das amostras de H₂O

- Enxaguar as garrafas com H₂O * e H₂O ***;
- Colocar as garrafas na chapa quente a 50 °C com HNO₃* 50 % por 24 horas;
- Enxaguar novamente com H₂O *** e deixar mais 24 horas na chapa a 50 °C com H₂O ***;
- Deixar secar a temperatura ambiente para o uso.

2- Limpeza das garrafas de teflon para acondicionamento do traçador de Sr

- Enxaguar as garrafas com H₂O *;
- Deixar as garrafas em banho maria com H₂O *** na chapa quente a 50 °C por 24 horas;
- Deixar novamente em banho maria com HNO₃* 70 % na chapa a 70 °C por 24 horas;
- Enxaguar com água H₂O *** e deixar em banho maria com HCl ** 50 % na chapa a 70 °C por pelo menos 24 horas;
- Enxaguar novamente com H₂O *** deixando as garrafas com H₂O *** por 24 horas na chapa a 50 °C;
- Deixar secar a temperatura ambiente para a sua utilização.

3- Limpeza das garrafas para o acondicionamento dos ácidos

- Enxaguar as garrafas com H₂O * e H₂O ***;
- Colocar as garrafas na chapa quente a 50 °C com HNO₃* 70 % por 24 horas;
- Enxaguar novamente com H₂O *** deixando as garrafas com H₂O *** por 24 horas na chapa a 50 °C;
- Deixar secar a temperatura ambiente para o uso.

4- Limpeza dos conta-gotas de téflon para acondicionamento dos  cidos

- Enxaguar as garrafas com H_2O *;
- Colocar na chapa a 50°C por 24 horas com H_2O ***;
- Deixar evaporar na chapa quente a 50°C por 12 horas com HNO_3 *** 70 %;
- Enxaguar com H_2O ***;
- Deixar novamente evaporar na chapa por 12 horas com HNO_3 *** 70 %;
- Deixar na chapa por 12 horas com H_2O ***;
- Deixar secar a temperatura ambiente para uso.

5- Limpeza dos béqueres de teflon e frascos de savilex

1  lavagem dos béqueres de téflon:

- Limpar os béqueres com acetona;
- Deixar com extr n  diluído a 50 % por 24 horas fora da chapa quente;
- Enxaguar com H_2O ***;
- Deixar na chapa quente a 50°C por 24 horas com 50 % HNO_3 **;
- Deixar novamente na chapa a 70°C por 24 horas com H_2O ***;
- Deixar secar a temperatura ambiente para o uso.

1  lavagem dos frascos de rosqueados de Savilex :

- Enxaguar com H_2O *;
- Deixar na chapa quente a 50°C por 24 horas com H_2O ***;
- Colocar HNO_3 90% e deixar na chapa a 50°C por 12 horas;
- Enxaguar bem com H_2O ***;
- Deixar novamente na chapa com HNO_3 ** 50 % por 24 horas;
- Enxaguar com H_2O *** deixando com H_2O *** por 12 horas;
- Enxaguar com H_2O ***;
- Deixar secar a temperatura ambiente para o uso.

2ª lavagem dos béqueres de teflon e dos frascos rosqueados de Savilex :

- Enxaguar com H_2O *** 3 vezes, na segunda vez colocar no ultrason por 5 minutos;
- Deixar com água régia (HCl */ HNO_3 * 3 : 1) a 50 % por 12 horas na chapa quente a 70 °C;
- Enxaguar novamente com H_2O ***;
- Deixar na chapa a 100 °C com H_2O *** durante no mínimo 6 H;
- Deixar novamente na chapa a 100 °C com HNO_3 * 50% durante 6 H;
- Enxaguar com H_2O ***;
- Deixar na chapa a 50 °C com H_2O *** por 12 horas;
- Deixar secar a temperatura ambiente para o uso.

(#) A 1ª lavagem foi antes do uso deste material, durante o procedimento utilizou-se a 2ª lavagem Extran1- MA02 neutro MERCK

6- Limpeza das ponteiros de polipropileno

- Enxaguar com H_2O * e H_2O ***;
- Colocar no ultrason por 10 minutos com H_2O ***;
- Deixar na chapa quente a 80 °C por 12 horas com H_2O ***;
- Deixar novamente na chapa a 50 °C por 24 horas com HNO_3 * 70%;
- Enxaguar com H_2O *** deixando na chapa a 50 °C com H_2O *** por 24 horas
- Deixar secar a temperatura ambiente para a utilização das mesmas.

As soluções foram todas diluídas com H_2O ***

ANEXO B - PREPARAÇÃO DOS ÁCIDOS

1- Ácido Nítrico (HNO_3)

Foi utilizado HNO_3 da Merck concentrado o qual foi destilado duas vezes em sub-boiler de quartzo, no final destas destilações o ácido fica com uma concentração em torno de 13 N, confirmou-se esta concentração através da titulação com NaOH (hidróxido de sódio) da Merck 1N e indicador fenolftaleína. Após três titulações tirou-se uma média e a concentração do ácido ficou em 13,8 N.

- Preparação de soluções

As soluções foram preparadas à partir da solução de HNO_3^{**} 13,8 N, utilizando balão de fundo chato e os cálculos através da equação A:

$$V1 \cdot N1 = V2 \cdot N2 \quad (\text{equação A})$$

onde:

V1 – volume a ser retirado da solução HNO_3^{**} 13,8 N

V2 – volume a ser preparado

N1 – concentração da solução (13,8 N)

N2 – concentração da solução desejada

Para a preparação de 500 mL de HNO_3^{**} 7 N à partir do HNO_3^{**} 13,8 N:

$$V1 \cdot N1 = V2 \cdot N2$$

$$V1 \cdot 13,8 = 500 \text{ mL} \cdot 7$$

$$V1 = 253,62 \text{ mL de } \text{HNO}_3^{**} 13,8 \text{ N}$$

O volume de 253,62 mL de HNO_3^{**} 13,8 N foi aferido em balão de 500 mL com $\text{H}_2\text{O}^{****}$. E posteriormente esta solução foi titulada com NaOH 1N para a sua padronização. Após três titulações a média nos forneceu o valor de 7,1 N

- Preparação de 250 mL de HNO_3^{**} 3,5 N à partir do HNO_3^{**} 13,8 N:

$$V1 \cdot N1 = V2 \cdot N2$$

$$V1 \cdot 13,8 = 250 \text{ mL} \cdot 3,5$$

$$V1 = 63,405 \text{ mL de } \text{HNO}_3^{**} 13,8 \text{ N}$$

O volume de 63,405 mL de HNO_3^{**} 13,8 N foi aferido em balão de 250 mL com $\text{H}_2\text{O}^{****}$. Essa solução foi titulada com NaOH 1N para a sua padronização. Após três titulações a média nos forneceu o valor de 3,48 N

2- Ácido Clorídrico (HCl)

Foi utilizado HCl da Merck concentrado e diluiu-se para 50 % o qual foi destilado duas vezes em sub-boiler de quartzo, no final destas destilações o ácido fica com uma concentração em torno de 6 N, confirmou-se esta concentração através da titulação com NaOH (hidróxido de sódio) da Merck 1N e indicador fenolftaleína. Após três titulações tirou-se uma média e a concentração do ácido ficou em 6,33 N.

- Preparação de soluções

As soluções foram preparadas à partir da solução de HCl ** 2,5 N, utilizando balão de fundo chato e seguindo a equação A.

- Preparação de 500 mL de HCl^{**} 2,5 N à partir do HCl^{**} 6,33 N:

$$V1 \cdot N1 = V2 \cdot N2$$

$$V1 \cdot 6,33 = 500 \text{ mL} \cdot 2,5$$

$$V1 = 197,5 \text{ mL de } \text{HCl}^{***} 6,33 \text{ N}$$

O volume de 197,5 mL de HCl^{***} 6,33 N foi aferido em balão de 500 mL com $\text{H}_2\text{O}^{****}$. Essa solução foi titulada com NaOH 1N para a sua padronização. Após três titulações a média nos forneceu o valor de 2,5 N.

Os cálculos para a padronização das soluções de ácidos utilizando NaOH como titulante e fenolftaleína como indicador, foram realizados à partir da fórmula $V \cdot N = V' \cdot N'$ onde: V- volume do ácido ; N- concentração do ácido; V'- volume da base (NaOH); N'- concentração do base (1 N).

ANEXO C – PREPARAÇÃO DO TRAÇADOR DE Sr

Pesou-se 32,68 mg do traçador sólido ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) e diluiu-se com 4,5 ml de $\text{HCl}^{**} 2\text{N}$, o que nos forneceu uma solução “mãe” de traçador de 4,54377 g. Em seguida 100 μL da “solução mãe” foi misturada com 200 μL de titrisol com concentração de 284,7 ppm de Sr.

Evaporou-se essa solução em béquer de teflon na chapa quente a 100 °C, e depositou-se em filamento de W para posterior leitura da composição isotópica da mistura por espectrômetria de massa.

1) Cálculos da concentração de Sr na solução mãe ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)

P.M ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) _____ peso do traçador sólido

P.A (Sr) _____ x

208,6 _____ 32,68 mg

84,6 _____ x x = 13,25 mg de Sr

13,25 mg de Sr em 4,544 g de solução traçador

$13,25 \div 4,544 \text{ g} = 2,916 \text{ mg/g de Sr total} \approx 3 \text{ mg/g}$

2) Cálculo da concentração de ^{84}Sr no traçador

Como o traçador é enriquecido com 81 % de ^{84}Sr :

$2,916 \times 0,81 (81\%) = 2,36196 \div 1 \text{ mol de Sr } (84,6) = 0,0279 = 27,9 \mu\text{mol/g de } ^{84}\text{Sr}$

Concentração calculada a partir do sólido = 27,9 $\mu\text{mol/g de } ^{84}\text{Sr}$

3) Cálculo da concentração de ^{84}Sr com base na composição isotópica da mistura

Razão isotópica $^{84}\text{Sr} / ^{88}\text{Sr}$ lida no espectrômetro = 2,839

Aplicando as equações B e C abaixo calculou-se a concentração de ^{84}Sr no traçador:

$$\text{CSr} = [98,732 + 10,377 \cdot (87/86)_a] \text{C88a} \quad (\text{equação B})$$

Onde:

$\text{CSr} = 284,7$ titrisol

$(87/86)_a = 0,7080$ (certificado titrisol)

$$[84] = \frac{\text{Ma} / \text{Mt} \cdot \text{C88a} \cdot (84/88)_m - (84/88)_a}{1 - (84/88)_m \cdot (88/84)_t} \quad (\text{equação C})$$

Onde:

Ma = massa da amostra (titrisol)

Mt = massa do traçador

$(84/88)_a = 0,00678$ (natural)

$(84/88)_m$ = razão 84/88 na mistura (titrisol + traçador)

$(88/84)_t$ = razão 88/84 do traçador (0,1654)

Concentração de ^{84}Sr na solução mãe de traçador calculada a partir da composição isotópica da mistura = $28,88 \mu\text{mol/g}$ de ^{84}Sr

4) Preparação do Traçador de Sr

Diluiu-se $100 \mu\text{L}$ da “solução mãe” com 100 mL de $\text{HCl}^{**} 2,5\text{N}$, o traçador foi diluído 1000 vezes, e colocou-se em uma garrafa de teflon cuidadosamente lavada (anexo A), e acondicionou-se na geladeira.

5) Determinação da composição isotópica do traçador de Sr

Como cada grama de traçador tem aproximadamente 3 μg de Sr, fez-se três pesagens em torno de 1g de traçador :

$$T1 = 1,01603 \text{ g}$$

$$T2 = 1,06348 \text{ g}$$

$$T3 = 1,00902 \text{ g}$$

Após a evaporação e posterior depósito em filamentos de W, a análise por espectrometria de massa forneceu dados das razões 86/88, 84/88, 87/86 para cada depósito.

	84/88	86/88	87/86
T1	$6,045566 \pm 0,000195$	$0,332421 \pm 0,000015$	$0,388939 \pm 0,000028$
T2	$6,040268 \pm 0,000175$	$0,332392 \pm 0,000016$	$0,390989 \pm 0,000034$
T3	$6,040998 \pm 0,000142$	$0,332283 \pm 0,000015$	$0,389005 \pm 0,000029$

As razões 86/84, 88/84, 87/84 foram calculadas da seguinte forma:

I – Calculo da razão 88/84 para T1, T2 e T3:

T1 razão 84/88 = $6,045566 \pm 0,000195$

$$ER = E / (84/88) = 0,000195 / 6,045566$$

$$ER = 0,000032$$

$$88/84 = 1 / (84/88) = 1 / 6,045566$$

$$88/84 = 0,165410$$

$$EA = 88/84 \times ER = 0,165410 \times 0,000032$$

$$EA = 0,000005$$

$$\mathbf{88/84 = 0,165410 \pm 0,000005}$$

Onde; E = Erro

ER = Erro relativo

EA = Desvio padrão

T2 e T3 seguiram o mesmo cálculo acima descrito.

Para calcular a média das razões de T1, T2 e T3 utiliza-se a equação D:

$$T \pm W = (\sum_{i=1}^n T_i W_i) / (\sum_{i=1}^n W_i) \pm (1/\sum_{i=1}^n W_i)^{-2} \quad (\text{equação D})$$

onde:

T = razão isotópica

W = EA (desvio padrão)

O resultado obtido para a média da razão 88/84 considerando T1, T2 e T3

$$\mathbf{88/84 = 0,165433}$$

II- Cálculo da razão 86/84 para T1, T2 e T3:

$$\mathbf{T1 \quad razão 86/88 = 0,332421 \pm 0,000015}$$

$$\text{razão 84/88} = 6,045566 \pm 0,000195$$

$$86/84 = (86/88) / (84/88) = 0,332421 / 6,045566$$

$$86/84 = 0,054986$$

$$ER\ 86/88 = E\ (86/88) / (86/88) = 0,000015 / 0,332421$$

$$ER\ 86/88 = 0,000045$$

$$ER\ 84/88 = E\ (84/88) / (84/88) = 0,000195 / 6,045566$$

$$ER\ 84/88 = 0,000032$$

$$EA\ 86/88 = ER\ 86/88 \times 86/84 = 0,000045 \times 0,054986$$

$$EA\ 86/88 = 0,000002$$

$$EA\ 84/88 = ER\ 84/88 \times 86/84 = 0,000032 \times 0,054986$$

$$EA\ 84/88 = 0,000002$$

$$\mathbf{86/84 = 0,054986 \pm 0,000002}$$

T2 e T3 seguiram o mesmo cálculo acima descrito.

Para calcular a média das razões de T1, T2 e T3 utiliza-se a equação D
 O resultado obtido para a média da razão 86/84 considerando T1, T2 e T3
 $86/84 = 0,054998$

III- Cálculo da razão 87/84 para T1, T2 e T3:

T1 razão 87/86 = $0,388939 \pm 0,000028$
 razão 86/84 = $0,054986 \pm 0,000002$
 $84/86 = 1 / (86/84) = 1 / 0,054986$
 $84/86 = 18,186447$
 $87/84 = (87/86) / (84/86) = 0,388939 / 18,186447$
 $87/84 = 0,021386$
 $ER\ 87/86 = E\ (87/86) / (87/86) = 0,000028 / 0,388939$
 $ER\ 87/86 = 0,000072$
 $ER\ 86/84 = E\ (86/84) / (86/84) = 0,000002 / 0,054986$
 $ER\ 86/84 = 0,000036$
 $ER\ 84/86 = E\ (86/84) / (84/86) = 0,000036 / 18,186447$
 $ER\ 84/86 = 0,000655$
 $EA\ 87/86 = ER\ 87/86 \times 87/84 = 0,000072 \times 0,021386$
 $EA\ 87/86 = 0,000001$
 $EA\ 84/86 = ER\ 84/86 \times 87/84 = 0,000655 \times 0,021386$
 $EA\ 84/86 = 0,000014$
 $87/84 = 0,021386 \pm 0,000014$

T2 e T3 seguiram o mesmo cálculo acima descrito.

O resultado obtido para a média da razão 87/84 considerando T1, T2 e T3

$87/84 = 0,021387$

6) Calibração do traçador de Sr

Para calibrar o traçador 9 misturou-se o mesmo com a solução de Sr da Merck titrisol, utilizou-se uma ampola de titrisol (1 g de Sr em 7% de HCl), diluiu-se para aproximadamente 5000 ppm de Sr com HCl** 2,5 N, para isso pesou-se em torno de 200 g dessa solução (titrisol + HCl** 2,5 N).

Peso da solução = 214,46 g

Massa de Sr no titrisol / Peso da solução

$1\text{ g} / 214,46\text{ g} = 0,0046628\text{ g} = 4662,8742\text{ ppm de Sr} \approx 4663\text{ ppm de Sr}$

Concentração solução (titrisol + HCl** 2,5 N) = 4663 ppm de Sr

Preparou-se 50 mL de solução com aproximadamente 300 ppm de Sr à partir da solução de 4663 ppm de Sr:

3,51528 g de solução com 4663 ppm de Sr

47,2934 g de HCl** 2,5 N

Peso da solução final = 50,80868 g

$$V.N = V'.N'$$

$$3,51528\text{ g} \times 4663\text{ ppm} = 50,80868\text{ g} \times N'$$

$$N' = 322,6171\text{ ppm de Sr}$$

Concentração da solução final = 322,617 ppm de Sr

Em seguida foram realizadas várias misturas de traçador de Sr e solução de titrisol com 322,617 ppm de Sr para o cálculo da concentração de Sr por diluição isotópica.

$$\text{a} - 1 : 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \approx 100\text{ }\mu\text{L traçador 9} + \approx 100\text{ }\mu\text{L titrisol} \\ 84,15\text{ mg tr. 9} + 97,77\text{ mg titr.} \end{array} \right.$$

$$\text{b} - 1 : 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \approx 100\text{ }\mu\text{L traçador 9} + \approx 100\text{ }\mu\text{L titrisol} \\ 80,19\text{ mg tr. 9} + 91,29\text{ mg titr.} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 c - 1 : 2 & \left\{ \begin{array}{l} \approx 100 \mu\text{L traçador 9} + \approx 200 \mu\text{L titrisol} \\ 91,31 \text{ mg tr.9} + 208,03 \text{ mg titr.} \end{array} \right. \\
 d - 2 : 1 & \left\{ \begin{array}{l} \approx 200 \mu\text{L traçador 9} + \approx 100 \mu\text{L titrisol} \\ 177,53 \text{ mg tr.9} + 94,03 \text{ mg titr.} \end{array} \right. \\
 e - 3 : 1 & \left\{ \begin{array}{l} \approx 300 \mu\text{L traçador 9} + \approx 100 \mu\text{L titrisol} \\ 293,22 \text{ mg tr.9} + 93,42 \text{ mg titr.} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

As soluções acima preparadas foram evaporadas para então serem depositadas em filamentos de W.

Os resultados obtidos da razão 84/88 para as cinco misturas foram:

a	b	c	d	e
0,029635	0,030113	0,018410	0,056750	0,089392

Utilizando a equação B e considerando:

CSr (concentração de titrisol) = 322,617 ppm

(87/86) a titrisol = 0,7080

Se chegou a concentração de ^{88}Sr na amostra

$C_{88a} = 3,041291 \mu\text{mol/g}$

Para o conhecimento da concentração 84 do traçador foi necessário ser realizado cálculos utilizando a equação C, onde:

Ma = massa da solução de titrisol

Mt = massa do traçador

(84/88)m = razão 84/88 na mistura (titrisol + traçador)

Concentração de ^{84}Sr para a mistura b, utilizando a equação C :

$$M_a (\text{titrisol}) = 91,29 \text{ mg}$$

$$M_t = 80,19 \text{ mg}$$

$$(84/88)_m = 0,030113$$

$$[84] = \frac{91,29}{80,19} \times 3,041292 \times \frac{0,030113 - 0,00678}{1 - 0,030113 \times 0,165433}$$

$$[84] = 0,08119$$

Esse cálculo foi realizado também para as quatro misturas (a, c, d, e) e se chegou as seguintes concentrações de ^{84}Sr :

a	b	c	d	e
0,08116	0,08119	0,08083	0,08078	0,08125

$$\text{Média das concentrações} = 0,08104$$

ANEXO D – CÁLCULO DA CONTAMINAÇÃO DE Sr (BRANCO de Sr)

Para a análise do branco segue-se todo o procedimento habitual de análise de diluição isotópica porém sem a amostra, somente com o traçador e o cálculo para a concentração de Sr segue as equações E, F e G.

$$\frac{[88]_a}{[88]_t} = \frac{(84/88)_t - (84/88)_m}{(84/88)_m - (84/88)_a} \quad (\text{Equação E})$$

$$C_{88\ a} = \frac{M_t}{M_a} \times C_{88\ t} \times \frac{[88]_a}{[88]_t} \quad (\text{Equação F})$$

$$C_{Sr\ total} = [98,732 + 10,377 \times (87/86)_a] C_{88^a} \quad (\text{Equação G})$$

Onde :

$(84/88)_t$ = razão 84/88 do traçador

$(84/88)_a$ = razão 84/88 da amostra natural

$(84/88)_m$ = razão 84/88 fornecida pelo espectrômetro

M_t = massa do traçador em mg

M_a = massa da amostra em mg

$C_{88\ t}$ = concentração de estrôncio 88 no traçador

$(87/86)_a$ = razão 87/86 fornecida pelo espectrômetro

- Cálculo do branco total de Sr

$$(84/88)_t = 1 / (88/84)_t = 1 / 0,165433$$

$$(84/88)_t = 6,044743$$

$$(84/88)_a = 0,006745$$

$$(84/88)_m = 5,948231$$

$$M_t = 91,94 \text{ mg}$$

$$M_a = 1 \text{ (valor considerado para brancos)}$$

$$C_{88t} = C_{84t} \times (88/84)_t = 0,08104 \times 0,165433$$

$$C_{88t} = 0,013406$$

$$(87/86)_a = 0,7$$

Utilizando a equação E:

$$[88]_a = \frac{6,044743 - 5,948231}{5,948231 - 0,006745} = 0,016244$$

$$[88]_t = 5,948231 - 0,006745$$

Utilizando a equação F:

$$C_{88a} = 91,94 / 1 \times 0,013406 \times 0,016244$$

$$C_{88a} = 0,020021$$

Utilizando a equação G:

$$C_{Sr \text{ total}} = [98,732 + 10,377 \times 0,7] \times 0,020021$$

$$C_{Sr \text{ total}} = 2,122144 \text{ ng}$$

ANEXO E - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SR NAS AMOSTRAS (ANÁLISE POR DILUIÇÃO ISOTÓPICA)

Para a realização dos cálculos da concentração de Sr total nas amostras utilizou-se as equações E, F e G.

- Exemplo do cálculo com a amostra coletada no mês de outubro de 1999 no P1 (poço amazonas da Vila do Acarajó)

$$(84/88)_t = 6,044743$$

$$(84/88)_a = 0,006745$$

$$(84/88)_m = 0,555995$$

$$M_t = 0,1013 \text{ mg}$$

$$M_a = 50,8210 \text{ mg}$$

$$C_{88t} = 0,13406$$

$$(87/86)_a = 0,711316$$

$$\frac{[88]_a}{[88]_t} = \frac{6,044743 - 0,555995}{0,555995 - 0,006745} = 9,921725$$

$$C_{88a} = 0,1013 / 50,8210 \times 0,13406 \times 9,921725$$

$$C_{88a} = 0,000265$$

$$C_{Sr \text{ total}} = [98,732 + 10,377 \times 0,711316] \times 0,000265$$

$$C_{Sr \text{ total}} = 0,028120 \text{ ppm} = 28,1 \text{ ppb}$$

ANEXO F – PROCEDIMENTO PARA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO Sr

1) Evaporação das amostras

Para a análise da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, foram evaporados em torno de 50 mL das amostras do P1 e P2 e, de 15 a 20 ml das amostras do P3. Todas as amostras foram evaporadas completamente em béqueres de teflon na chapa aquecedora a 100 °C.

Para a análise da diluição isotópica pesou-se em torno de 50 g das amostras do P1 e P2 e misturou-se com 0,1 g do traçador e, para as amostras do P3 pesou-se de 5 a 10 mg e 0,1 g do traçador. Novamente todas as amostras foram evaporadas completamente em béqueres de téflon na chapa aquecedora a 100 °C.

2) Abertura das amostras do P3

Em virtude da formação do concentrado de sulfato de cálcio na evaporação dessas amostras, foi realizado a abertura deste concentrado em béquer de téflon com 1-2 mL de HCl** 2,5 N. A amostra foi levada a chapa aquecedora até a completa evaporação do ácido à uma temperatura em torno de 100 °C. Posteriormente foi adicionado 1,7 mL de HNO₃** 3,5 N para a solubilização e, finalmente estas amostras foram levadas a cuba de ultrason por 5 minutos.

3) Manuseio das colunas de téflon

As colunas de téflon utilizadas na separação cromatográfica devem ser estocadas em um béquer contendo HNO₃ ** 7N e enxaguadas três vezes com H₂O *** para eliminar o ácido. As colunas devem ser viradas de “ponta a cabeça” e injetar H₂O*** para evitar a formação de bolhas de ar.

Colocar as colunas no suporte de acrílico e acrescentar algumas gotas de H₂O**** no reservatório da coluna, o suficiente para não ficar sem água durante a adição da resina o que proporcionará novamente a formação de bolhas de ar.

Durante esse procedimento as colunas devem estar sempre cobertas, para evitar depósito de partículas do ar, para isso utiliza-se copinhos de plásticos reservados para este fim.

4) Separação Química do Sr

- Antes de iniciar a separação todas as amostras devem ser solubilizadas com 0,7 mL de HNO_3 ** 3,5 N;
- Adicionar 250 μL da resina Sr.spec nas colunas (antes da utilização o recipiente contendo a resina deve ser agitado);
- Efetua-se a limpeza da resina com duas lavagens consecutivas de 500 μL de H_2O ****, tendo o cuidado de esperar descer toda a água para a segunda lavagem;
- Após a descida da água, equilibrar a resina com 500 μL de HNO_3 ** 3,5 N;
- Adicionar 500 μL da amostra;
- Enxaguar a coluna quatro vezes consecutivas com 300 μL de HNO_3 ** 3,5 N. Esperar a descida total de cada parcela para fazer a introdução da seguinte;
- Após a última lavagem retirar o recipiente que coletava os líquidos que passaram pela coluna, os quais serão desprezados e trocar por béquer de teflon para a coleta da porção enriquecida de Sr;
- Inicia a eluição do Sr introduzindo duas vezes 500 μL de H_2O **** para a coleta da solução concentrada de Sr;
- Adicionar 10 μL de H_3PO_4 0,1 M;
- Descartar a resina e lavar a colunas com H_2O ***;
- Colocar os béqueres na chapa aquecedora a 90 °C até à secura.

Os reagentes utilizados encontram-se em conta-gotas de teflon e realizou-se a calibração das gotas de acordo com seus respectivos pesos.

Todo o procedimento dura em torno de 7 horas.

5) Deposição no filamento

- Encaixar um porta - filamento com auxílio de uma pinça no dispositivo para deposição de amostra, ligar o amperímetro em uma corrente de 1,5 A durante um tempo mínimo de 30 segundos;
- Lavar o capilar já introduzido na microseringa três vezes com $\text{H}_2\text{O}^{****}$;
- Coletar 1 μL de ativador de Ta (tântalo) com auxílio da microseringa e colocar no centro do filamento de W (tungstênio) pré- aquecido, aumentando a corrente para 2,3 A e esperando até que a solução fique totalmente seca e baixar a corrente para 1,5 A;
- Coletar 2 μL de HNO_3^{**} 6 N e adicionar sobre o concentrado de Sr;
- Após o ácido ter diluído parte da amostra, coletar 1 μL da solução (ácido + amostra) e colocar sobre o centro do filamento, aumentando a corrente novamente para 2,3 A, esperar até a solução secar completamente e retirar do dispositivo para deposição de amostra.
- Após o depósito dos filamentos inicia-se a montagem do tambor para leitura no espectrômetro de massa.

ANEXO G – CÁLCULO DA MISTURA ISOTÓPICA DA ÁGUA DO MAR COM A ÁGUA SUBSUPERFICIAL DO POÇO AMAZONAS.

Os cálculos foram executados à partir das equações abaixo :

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{M} = \frac{a}{\text{Sr M}} + b \quad (\text{Equação H})$$

Onde :

$$a = \frac{\text{Sr A} \cdot \text{Sr B} [(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{A} - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{B}]}{(\text{SrA} - \text{Sr B})} \quad (\text{Equação I})$$

$$b = \frac{\text{Sr A} (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{A} - \text{Sr B} (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{B}}{\text{Sr A} - \text{Sr B}} \quad (\text{Equação J})$$

Onde :

Sr A - concentração de Sr na água do poço amazonas

Sr B - concentração de Sr na água do mar

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{A}$ – razão isotópica na água do poço amazonas

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{B}$ – razão isotópica na água do mar

Sr M – concentração de Sr na mistura

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{M}$ - razão isotópica na mistura

f – fator da mistura (A e B)

Aplicando os cálculos para as amostras de água do poço amazonas nos meses chuvosos (dezembro/98 e março/99) e considerando que :

Sr A – 14 ppb

Sr B - 7700 ppb

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{A} = 0,71365$

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{B} = 0,70918$

Sr M – 56,27

f – 99,45 % A e 0,55 % B

Aplicando as equações I e J se obtém:

a = 0,06255

b = 0,70917

Aplicando a equação H se obtém:

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})\text{M} = 0,71028$