

## CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DE SEDIMENTOS DAS LAGUNAS DEL PLATA E MAR CHIQUITA, PROVÍNCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA

F. E. Larizzatti<sup>1</sup>, D. I. T. Fávaro<sup>1</sup>, S. M. B. Oliveira<sup>2</sup>, S. R. D. Moreira<sup>3</sup>, B. P. Mazzilli<sup>3</sup> & E. L. Piovano<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Análise por Ativação - IPEN, P.O. Box 11049, CEP: 05422-970, São Paulo, BRAZIL, flaviolarizzatti@uol.com.br, defavaro@curiango.ipen.br.

<sup>2</sup>Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo

<sup>3</sup>Departamento de Radioproteção Ambiental - IPEN, P.O. Box 11049, CEP: 05422-970, São Paulo, BRAZIL

<sup>4</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Sarsfield 299, 5000, Córdoba, ARGENTINA

### ABSTRACT

In the present study, 2 vertical profiles of sediments, with 60 cm depth each one, in the main water body of Mar Chiquita lake and in a satellite lake (Laguna del Plata), were collected. In the 58 samples taken from both profiles, multielemental determination by instrumental neutron activation analysis technique was carried out and the concentration of the elements As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, U, Yb, Zn and Zr could be determined. Some samples were submitted to the X-ray diffraction analysis in order to assess their mineralogical composition. In Laguna del Plata the fine fraction of the sediments is dominated by detrital minerals; in Laguna Mar Chiquita, neoformed minerals are the principal components. By means of cluster analysis of chemical data, distinct groups of samples were identified. These groups may correspond to temporal lake level fluctuations.

### RESUMO

No presente trabalho, dois perfis verticais de sedimentos, com 60 cm de profundidade cada um, foram coletados nas lagunas Del Plata e Mar Chiquita. Nas 58 amostras tomadas dos 2 perfis foram feitas determinações multielementares utilizando-se a técnica de ativação neutrônica instrumental. Foi possível a determinação de 26 elementos, a saber: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr em concentrações variando de  $\mu\text{g g}^{-1}$  a %. Algumas amostras foram submetidas à difração de raios-X para verificação da composição mineralógica. Os resultados indicaram que na Laguna del Plata a fração fina dos sedimentos é dominada pelos minerais detríticos, enquanto que na Laguna Mar Chiquita dominam os minerais neoformados. A análise de agrupamento realizada para os dados químicos permitiu identificar vários grupos de amostras. Esses grupos devem corresponder a flutuações temporais nos níveis das lagunas.

### INTRODUÇÃO

A Laguna Mar Chiquita constitui-se no maior corpo d'água da República Argentina e um dos maiores lagos salgados da América do Sul. Está situada no noroeste da província de Córdoba, aproximadamente entre os 30°25' e 31°00' de latitude sul e 62°10' e 63°10' de latitude oeste. Como consequência de diferentes ciclos hidrológicos, a lagoa sofre grandes variações no nível de suas águas e na sua superfície. No ano de 1976 a superfície da lagoa era de 1980 km<sup>2</sup>, ampliando-se, posteriormente, para cerca de 5000 km<sup>2</sup> no ano de 1981 (MARTINEZ *et al.*, 1994). A Laguna Mar Chiquita caracteriza-se pela presença de águas hipersalinas, porém têm-se observado um decréscimo da salinidade de valores de 77g L<sup>-1</sup> em 1977 (DURIGNEUX, 1978), para 30 g L<sup>-1</sup> em 1982 e 35 g L<sup>-1</sup> em 1989 (MARTINEZ, 1991). No entanto, altos valores de salinidade foram reportados durante o século XX: 360, 291 e 270 g L<sup>-1</sup> para os anos de 1922, 1953 e 1970. A geologia de superfície do lago é caracterizada pela presença de sedimentos fluviais e eólicos de idade quaternária, cuja distribuição está relacionada com a evolução geomórfica recente (MARTINEZ *et al.*, 1994). A Laguna del Plata (62°51'45"- 30°54'38") é um pequeno lago salgado que se liga à Laguna Mar Chiquita. O rio Suquia é seu único tributário, produzindo uma diminuição na sua salinidade quando comparada à da laguna principal (PIOVANO *et al.*, 1999).

O presente trabalho tem por objetivo estudar características mineralógicas e geoquímicas de dois testemunhos de sedimentos das lagunas Mar Chiquita e Del Plata. Análise multielementar dessas amostras foi realizada pela técnica de ativação neutrônica instrumental no IPEN, utilizando-se o método comparativo (BODE *et al.*, 1990). As amostras foram também submetidas à difração de raios-X, para análise mineralógica. Esse estudo faz parte do projeto

“Investigação Paleolimnológica da Laguna Mar Chiquita” que está sendo desenvolvido por pesquisadores da Argentina, em associação com pesquisadores do IPEN-SP. Alguns resultados preliminares de análises multielementares e taxas de sedimentação de um testemunho da laguna del Plata, foram apresentados por Larizzatti (LARIZZATTI *et al.*, 2001).

#### MATERIAIS E MÉTODOS

Dois testemunhos (Testemunho 3: Laguna del Plata; Testemunho 5: Laguna Mar Chiquita) de 60 cm de profundidade cada um foram coletados em novembro de 1997, usando um amostrador de sedimentos do tipo Beeker (Eijkelpamp). Os testemunhos foram seccionados de 2 em 2 cm, gerando cada um 30 amostras. Foi separada a fração <0,062mm para determinação química e mineralógica.

Para análise multielementar, cerca de 200 mg de cada amostra e 150 mg dos materiais de referência foram pesados em sacos de polietileno e juntamente com padrões sintéticos dos elementos de interesse foram submetidos à irradiação por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $1012 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN. Duas séries de contagens foram realizadas: uma após sete dias de decaimento, durante a qual as amostras foram contadas por duas horas, quantificando-se os seguintes elementos: As, Br, La, Na, Nd, Sb, Sm e U. A segunda contagem foi feita após 15 a 20 dias de decaimento, por cerca de 2 horas no caso das amostras e materiais de referência, e por cerca de 20 minutos no caso dos padrões sintéticos. Os seguintes elementos puderam ser determinados: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Yb, Zn e Zr. A espectrometria gama foi feita utilizando-se um detector gama X de Ge hiperpuro acoplado a um analisador multicanal S100 da Canberra e eletrônica associada. Para validação dessa metodologia, os materiais de referência Buffalo River Sediment SRM 2704 (NIST – National Institute of Standards & Technology) e Soil-7 (IAEA - International Atomic Energy Agency) (TORO *et al.*, 1990) foram utilizados nas análises. Análise estatística multivariada foi empregada no tratamento dos dados obtidos.

A composição mineralógica das amostras foi determinada por difração de raios X, usando um equipamento Philips PW3710 com tubo de Cu, na faixa de 3 a 60°.

#### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A composição mineralógica das amostras analisadas é mostrada na Tabela 1. Os sedimentos da Laguna del Plata são compostos essencialmente por minerais detríticos (quartzo, feldspato e mica), e contêm subordinadamente minerais neoformados como calcita e halita. Algumas amostras apresentam traços de caolinita e goethita. Na Laguna Mar Chiquita, ao contrário, é a fração neoformada que predomina (gipso, calcita e halita). Esta fácies evaporítica pode estar dispersa no sedimento, ou formar camadas de até 4 cm de espessura. Quartzo, feldspato e mica estão presentes em quantidades subordinadas.

Os resultados das análises químicas são apresentados na Tabela 2. As médias dos teores dos elementos analisados nas amostras das duas lagunas não mostram grandes diferenças. Pode-se apenas perceber que os sedimentos da Laguna Mar Chiquita são um pouco mais enriquecidos em Ba, Br e Na, e empobrecidos em Fe, Cr, Co, Sc e Rb, que aqueles da Laguna del Plata. Isso reflete o caráter mais evaporítico dos sedimentos da Laguna Mar Chiquita, e mais detrítico no caso da Laguna del Plata.

Considerando os sedimentos de cada laguna, tomada separadamente, pode-se também perceber a existência de variações sistemáticas. Na Laguna del Plata, a análise de agrupamento mostrou a existência de 2 grupos de amostras muito bem individualizados (Fig. 1). O Grupo 1 (3-1, 3-2, 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7, 3-12, 3-13, 3-14, 3-15, 3-16 e 3-17) apresenta teores mais elevados de Fe e dos elementos a ele correlacionados (Co, Cr, Sc, Zn) que o Grupo 2 (3-8, 3-9, 3-10, 3-11, 3-18, 3-19, 3-20, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24, 3-25, 3-26, 3-27, 3-28, 3-29 e 3-30). Este, por sua vez, encontra-se enriquecido em Ba, U, Zr e Hf, em relação ao Grupo 1.

Considerando os sedimentos de cada laguna, tomada separadamente, pode-se também perceber a existência de variações sistemáticas. Na Laguna del Plata, a análise de agrupamento mostrou a existência de 2 grupos de amostras muito bem individualizados (Fig. 1). O Grupo 1 (3-1, 3-2, 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7, 3-12, 3-13, 3-14, 3-15, 3-16 e 3-17) apresenta teores mais

elevados de Fe e dos elementos a ele correlacionados (Co, Cr, Sc, Zn) que o Grupo 2 (3-8, 3-9, 3-10, 3-11, 3-18, 3-19, 3-20, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24, 3-25, 3-26, 3-27, 3-28, 3-29 e 3-30). Este, por sua vez, encontra-se enriquecido em Ba, U, Zr e Hf, em relação ao Grupo 1.

**Tabela 1** - Composição mineralógica de algumas amostras dos testemunhos 3 e 5, obtidas pela técnica de difração de raios-X.

Laguna del Plata							
	Quartzo	Feldspato	Mica	Calcita	Halita	Caolinita	Goethita
3-1	xxxx	xxx	xxx	x	x	(x)	-
3-4	xxxx	xx	xx	x	x	-	-
3-7	Xxx	xx	xx	x	x	-	-
3-10	xxxx	xx	x	xx	x	-	-
3-13	xxxx	xx	xx	x	x	(x)	-
3-16	xxxx	xxx	xxxx	x	x	(x)	x
3-19	xxxx	xx	xxx	x	x	x	-
3-22	xx	xxxx	xx	x	x	x	-
3-25	xx	xxxx	xx	x	x	-	x
3-28	xxxx	xxx	xx	x	x	-	-
Laguna de Mar Chiquita							
	Quartzo	Feldspato	Mica	Calcita	Halita	Caolinita	Gipso
5-1	xx	(x)	x	(x)	xxx	-	-
5-4	x	x	x	xx	xxx	-	x
5-7	xx	x	xx	xxx	xx	(x)	-
5-10	x	x	x	xxx	xx	-	-
5-13	-	x	x	xxx	x	-	-
5-16	x	x	xx	xxx	x	-	-
5-19	x	xx	xx	xxx	xx	(x)	xx
5-22	xx	(x)	-	xxx	x	-	x
5-25	x	x	x	xxx	xx	(x)	xx
5-28	xxx	xx	xx	xxx	x	-	xx

(xxx) dominante; (xx) abundante; (x) presente; (+) traços, (-) ausente

**Tabela 2** - Médias das concentrações dos elementos de interesse ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para os sedimentos das lagunas.

Laguna del Plata				Laguna de Mar Chiquita				
	Grupo 1 (n = 13)	Grupo 2 (n = 17)	Média total (n = 30)	Grupo 1 (n = 11)	Grupo 2 (n = 15)	Grupo 3 (n = 2)	Média total (n = 28)	
As	15,3	33,5	25,6	34,4	47,7	78,8	49,1	
Ba	351,8	519,7	447,0	613,5	447,5	340	515,7	
Br	20,5	14,8	17,3	31,5	21,2	28,7	24,7	
Ce	73,8	71,4	72,4	53,5	47,6	47,2	49,3	
Co	14,0	12,7	13,3	11,6	10,5	10,4	11,1	
Cr	49,4	42,2	45,3	33,0	28,1	28,6	29,8	
Cs	9,9	8,9	9,4	8,1	7,3	7,2	7,7	
Eu	1,2	1,1	1,1	0,83	0,78	0,72	0,8	
Fe(%)	4,1	3,7	3,9	3,06	2,74	2,73	2,9	
Hf	4,3	4,9	4,6	2,8	2,8	2,5	2,8	
La	29,8	27,8	28,7	21,9	19,4	19,6	19,9	
Lu	0,4	0,4	0,4	0,30	0,29	0,40	0,3	
Na(%)	3,3	3,0	3,1	4,5	3,1	3,7	3,7	
Nd	34,2	31,4	32,6	26,2	25,3	25,3	25,3	
Rb	152,7	127,0	138,2	108	88,7	83,6	93,4	
Sb	0,7	0,7	0,7	0,74	0,81	0,93	0,8	
Sc	13,8	12,9	13,3	10,3	9,05	9,5	9,5	
Se	0,6	0,5	0,6	0,39	0,38	0,41	0,4	
Sm	6,4	6,0	6,2	4,63	4,25	4,45	4,4	
Ta	1,3	1,2	1,3	0,93	0,79	0,86	0,8	
Tb	0,8	0,7	0,8	0,64	0,54	0,60	0,6	
Th	12,6	11,1	11,8	8,9	8,1	7,2	8,4	
U	5,8	12,7	9,7	11,4	14,4	21,2	14,1	
Yb	2,3	2,2	2,3	1,7	1,48	1,44	1,6	
Zn	138,4	105,9	120,0	93,9	82,7	80,5	88,1	
Zr	174,3	217,4	198,7	178,6	206,7	217,3	191,6	



Para Laguna Mar Chiquita, a análise de agrupamento revelou a existência de 3 grupos de amostras (Fig. 2). O Grupo 1 (5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6, 5-17, 5-18, 5-19, 5-29 e 5-30) está enriquecido em Ba, Na e Br em relação ao Grupo 2 (5-7, 5-8, 5-9, 5-10, 5-11, 5-12, 5-13, 5-14, 5-15, 5-16, 5-20, 5-23, 5-24, 5-27, 5-28). O Grupo 3, formado de apenas 2 amostras (5-25 e 5-26), é mais empobrecido em Ba e mais enriquecido em Na e Br que o Grupo 2.

Os grupos de amostras postos em evidência pela análise de agrupamento correspondem sempre, tanto na Laguna del Plata com na Laguna Mar Chiquita, a séries de amostras que representam intervalos contínuos. As diferenças composicionais entre esses intervalos devem estar refletindo flutuações temporais no nível das lagunas: nível alto e, portanto, águas mais diluídas, ou nível baixo com alto conteúdo de sais dissolvidos.

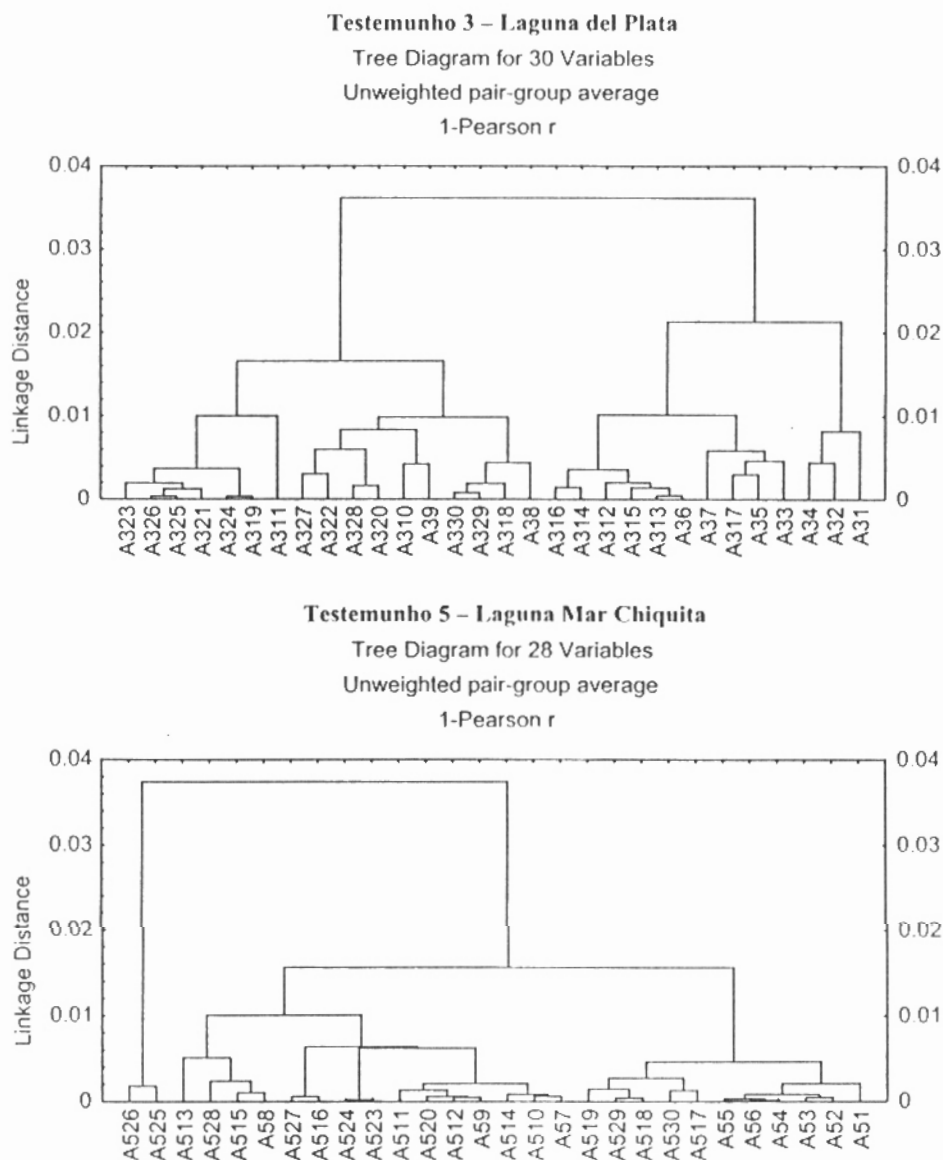


Figura 1 - Análise de agrupamento para os testemunhos 3 e 5 ("cluster analysis").

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BODE, P.; HOFFMAN, E.L.; LINDSTROM, R.L.; PARRY, S.J. & ROSENBERG, R.J. (1990) - Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory. *I.A.E.A., Tecdoc 564*, Vienna, 251pp.
- DURIGNEUX, J. (1978) - Composicion química de las aguas y barros de la laguna Mar Chiquita en la provincia de Córdoba, *Academia Nacional de Ciencias, Miscelánea n° 59*, Córdoba, 12pp.

- LARIZZATTI, F.E.; FÁVARO, D.I.T.; MOREIRA, S.R.D.; MAZZILLI, B.P. & PIOVANO, E.L. (2001) - Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata, Córdoba, Argentina. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (no prelo).
- MARTINEZ, D.E. (1991) - Caracterización geoquímica de las aguas de la laguna Mar Chiquita, provincia de Córdoba, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de Córdoba, 274 pp.
- MARTINEZ, D.E.; GÓMEZ PERAL, M.A. & MAGGI, J. (1994) - Caracterización geoquímica y sedimentológica de los fangos de la laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba: Aplicación del Análisis Multivariante. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **49**(1), pp. 26-38.
- PIOVANO, E.L.; MOREIRA S. R. D.; MORALES, J. A.; MAZZILLI, B. P. & DEFEIRIS, P. J. (1999) - *II South American Symposium on Isotope Geology*, Córdoba, Argentina, pp. 430-432.
- TORO, E.C.; PARR, R.M. & CLEMENTE, S.A. (1990). Biological and Environmental Reference Materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants. *IAEA/RL/128*, Vienna, pp. 48-49.