

Evidência Geoquímica de Solos Formados pela Interação de Guanos com Rochas Vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE)

Geochemical Evidence for the Formation of Soils by Interaction Between Guano and Volcanic Rocks, Rata Island, Fernando de Noronha (Pernambuco)

Sonia Maria Barros de Oliveira¹ (soniaoli@usp.br), Luiz Carlos Ruiz Pessenda² (pessenda@cena.usp.br), Suzy Eli Marques Gouveia² (suzely@cena.usp.br), Deborah Inês Teixeira Fávaro³ (defavaro@ipen.br), Marly Babinski¹ (babinski@usp.br)

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

²Centro de Energia Nuclear na Agricultura - ESALQ/USP, Piracicaba, SP, BR

³Centro de Reator de Pesquisa - Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN, São Paulo, SP, BR

Recebido em 23 de abril de 2009; aceito em 15 de julho de 2009

RESUMO

Os solos fosfáticos encontrados na porção norte da ilha Rata, no Arquipélago de Fernando de Noronha, foram formados pela reação do guano de aves marinhas com as rochas máficas intemperizadas da Formação Quixaba. Os minerais fosfáticos determinados no solo incluem a crandalita como o constituinte mais importante. A assinatura do guano preservada no solo é caracterizada por altos teores de Cu, Pb, Zn, As, U, e Sr. Por outro lado, a herança da assinatura geoquímica dos nefelina basaltos é demonstrada pelas concentrações anômalas de Ba, Nb, Ta, Cr, Hf, V e Zr nos solos e pela notável similaridade entre os padrões de ETR na rocha e nos solos.

Palavras-chave: Solos fosfáticos; Guano; Fernando de Noronha; Ilha Rata; Crandalita.

ABSTRACT

The phosphatic soils found in the northern part of the Rata island, in the Fernando de Noronha Archipelago, were formed by reaction of bird guano with weathered mafic rocks of the Quixaba Formation. Phosphate minerals identified include crandallite as a major constituent. The unique guano signature preserved in soil is characterized by high levels of Cu, Pb, Zn, As, U, and Sr. On the other hand, the inheritance of the geochemical signature of the nepheline-basalts is demonstrated by the anomalous concentrations of Ba, Nb, Ta, Cr, Hf, V and Zr in soils, and by the remarkable similarity between REE patterns in rock and soils.

Keywords: Phosphatic soils; Guano; Fernando de Noronha; Rata island; Crandallite.

INTRODUÇÃO

São bastante conhecidos os depósitos de fosfato de origem biogênica que ocorrem em ilhas das regiões tropicais, especialmente nos oceanos Pacífico e Índico, resultantes da interação entre as soluções de lixiviação dos produtos da excreção de aves marinhas (guanós) e os calcários subjacentes dos recifes de corais (Stodart e Scoffin, 1983; Ahron e Veeh, 1984; Liu et al., 2008). No oceano Atlântico, a presença de fosforitos originados da interação de guanós com rochas carbonáticas foi registrada, por exemplo, na Jamaica (Garrett et al., 2008). Nesse caso, a contribuição do guano ficou demonstrada pela preservação de uma assinatura geoquímica característica, com elevados teores de Cd, Zn, Ag, Be, U e Y. A composição isotópica do oxigênio dos fosfatos vem sendo também utilizada como marcador genético, uma vez que a assinatura isotópica dos guanós pode ser preservada durante a diagênese (Aharon e Veeh., 1984; Ayliffé et al., 1992).

Nas ilhas oceânicas vulcânicas, pode ocorrer interação entre o guano e os produtos do intemperismo das rochas basálticas, tal como é descrito em *Cooks Head Rock* e *Green Island*, na Nova Zelândia (Landis e Craw, 2003). Nesse caso, formaram-se os fosfatos taranakita e leucofosfita, com elementos provenientes do basalto (Al, Fe e Ti) e do guano (P e K). Esses materiais acumularam-se em vênulas e crostas sobre a rocha fresca aflorante nas ilhas.

No Brasil, foi descrita a formação de crostas derivadas da alteração intempérica de basaltos e guanós nas ilhas do arquipélago de Abrolhos, no estado da Bahia (Flicoteaux e

Melfi, 2000). Os principais minerais identificados foram a leucofosfita e a variscita. Também em Fernando de Noronha (PE), na porção sul da ilha Rata, Almeida (1955) mencionou a existência de depósitos fosfatados, de origem atribuída a guanós, desenvolvidos sobre rochas sedimentares do Quaternário (calcarenitos). Conhecidos desde o século XIX, constituem reserva superior a meio milhão de toneladas de minério, com teor médio de 19,6% de P_2O_5 ; os principais fosfatos presentes são a apatita e a wavelita. No entanto, mais ao norte da ilha, existem solos ricos em fosfatos de outra natureza, desenvolvidos a partir da interação do guano com rochas vulcânicas. É objetivo deste trabalho caracterizá-los, e estabelecer a ligação geoquímica de origem, demonstrando que neles está presente a dupla assinatura do guano e das rochas ultramáficas das quais estes solos derivam.

ÁREA DE ESTUDO

O Arquipélago de Fernando de Noronha (PE) situa-se no oceano Atlântico sul a $3^{\circ}51'S$ e $32^{\circ}25'W$, aproximadamente a 400 km da costa brasileira. Compreende, além da ilha principal, Fernando de Noronha, 20 pequenas ilhotas, das quais a maior é a ilha Rata, situada no extremo nordeste do Arquipélago, com pouco menos de 1 km² de área (Figura 1). O clima é tropical com uma estação chuvosa de janeiro a agosto e uma estação seca de setembro a dezembro. A temperatura média anual é de 25°C, e a precipitação média anual de 1.300 mm.

O Arquipélago é parte de uma cadeia de montanhas submarina que se estende para leste, a partir da costa de

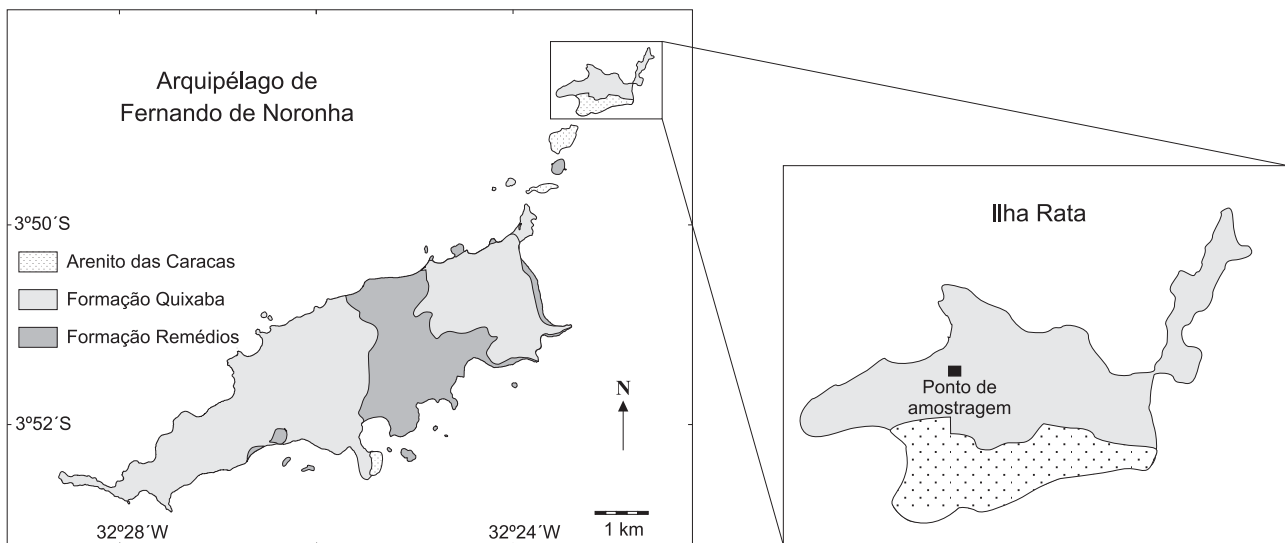


Figura 1. Mapa geológico do Arquipélago de Fernando de Noronha (simplificado de Almeida, 1955) e mapa de localização do ponto de amostragem na ilha Rata.

Pernambuco. Foi mapeado por Almeida (1955), que distinguiu duas unidades principais de rochas vulcânicas e subvulcânicas altamente alcalinas e subsaturadas em sílica: Formação Remédios e Quixaba, separadas por um hiato erosional. A Formação Remédios, de idade que vai de 12,3 a 8 Ma (Cordani, 1967), compreende depósitos piroclásticos de fonólitos e traquitos intrudidos por diques de álcali-basaltos e lamprófios, e domos e plugs de traquito e fonólito. A Formação Quixaba, de idade variando de 3,8 a 1,7 Ma (Cordani, 1967), é predominantemente formada por camadas alternadas de lava máfica (nefelina basaltos ou ankaratritos) e piroclastos, e secundariamente por diques de nefelinito, tufos e breccia. Dados petrográficos e geoquímicos encontram-se principalmente em Gerlach et al. (1987) e Lopes (2002). A ilha Rata (Figura 1) é constituída pelas rochas vulcânicas da Formação Quixaba, que afloram na sua porção norte, onde se encontram recobertas por um solo autóctone de espessura de pouco mais de um metro. Na porção sul, as rochas da Formação Quixaba estão sotopostas por arenito calcário, de origem eólica, denominado Arenito das Caracas (Almeida, 1955).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi estudado um perfil de solo, situado na parte norte da ilha Rata, desenvolvido sobre as rochas da Formação Quixaba. O perfil foi amostrado a cada 10 cm até a profundidade de 70 cm. Foram coletadas amostras de aproximadamente 1 kg, que foram secadas a 60°C por 24 h, e quartereadas para análise. Diferentes alíquotas da amostra seca foram utilizadas para determinação da composição mineralógica e química multielementar e isotópica. A composição mineralógica das amostras foi determinada por difração de raios X (DRX), com um difratômetro Siemens equipado com monocromador, tubo de cobre, a 40kV e 40mA. Os elementos maiores (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti e P) e alguns elementos traço (Ba, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V, Y, Zn e Zr) foram determinados por fluorescência de raios X (FRX), usando um equipamento PW 2400 Philips em pastilhas fundidas (maiores) e prensadas (traços). A perda ao fogo (PF) foi obtida por calcinação a 1.000°C por 60 min de amostras secas a 100°C por 24 h. Análises de amostras de referência indicaram precisão e exatidão melhores que 5% (Mori et al., 1999). XRD e XRF foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Elementos terras raras selecionados (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) e As, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Sb, Sc, Ta, Th, e U foram determinados por meio de análise por ativação com nêutrons (ANN). As amostras de referência e padrões sintéticos foram irradiadas por 16 h num fluxo térmico de nêutrons de 10^{12} n/cm por s no IEA-R1 no IPEN São Paulo. A validação da me-

todologia da AAN foi realizada medindo os padrões NIST SEM 2704, NIST SEM 1646 e BCR CRM 280. O limite de detecção para os elementos determinados por ANN e FRX esteve sempre bem abaixo do mais baixo valor medido nas amostras.

Para a determinação dos isótopos de Pb, amostras de 50 a 100 mg de solo foram digeridas com uma mistura de HF, HNO₃ e HCl por 2 dias. As razões isotópicas de Pb foram medidas por espectrometria de massa de ionização termal de fonte sólida (TIMS) usando um multicoletor Finnigan MAT 262, no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo. As razões medidas no material de referência padrão NBS-981 estiveram muito próximas de seus valores certificados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogia

Não há variação significativa na composição mineralógica das amostras com a profundidade. De modo geral, os difratogramas apresentam elevado *background*, o que é uma indicação da abundância de material amorfo nos solos da ilha Rata. São discerníveis perfeitamente apenas os picos correspondentes à crandallita, à hematita e ao anatásio (Figura 2). Além desses minerais, devem estar presentes outros fosfatos, indicados pela presença de picos mais ou menos indistintos que poderiam corresponder à wavellita ($d = 3,22 \text{ \AA}$) e à strengita ($d = 3,10 \text{ \AA}$).

Composição química

A Tabela 1 mostra a composição química (elementos maiores) das amostras analisadas e, para efeito de comparação, uma média da composição das rochas vulcânicas da Formação Quixaba (Lopes, 2002), semelhantes às rochas que afloram na porção norte da ilha. Não se registram no perfil de solo grandes variações verticais, principalmente em relação aos teores de Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ e dos elementos traço. O que se pode notar é um aumento no teor de P₂O₅, de 12,2% a 0 - 10 cm, para 19,2% a 60 - 70 cm, e diminuição concomitante do teor de SiO₂ (de 8,1 a 3,5%) e da PF (de 14,2 a 11,7%) em direção à base do perfil. As razões Fe₂O₃/TiO₂ e CaO/MgO permaneceram constantes ao longo do perfil, assim como o índice de alteração intempérica CIA (*Chemical Index of Alteration* = $[\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$, Nesbitt e Young, 1982). Isso mostra que a rocha apresenta aproximadamente o mesmo grau de alteração ao longo de todo o perfil, e o que varia é a quantidade de fosfatos presente. Estes, provenientes dos excrementos das aves, depositam-se na superfície, e eventualmente migram para baixo, podendo acumular-se

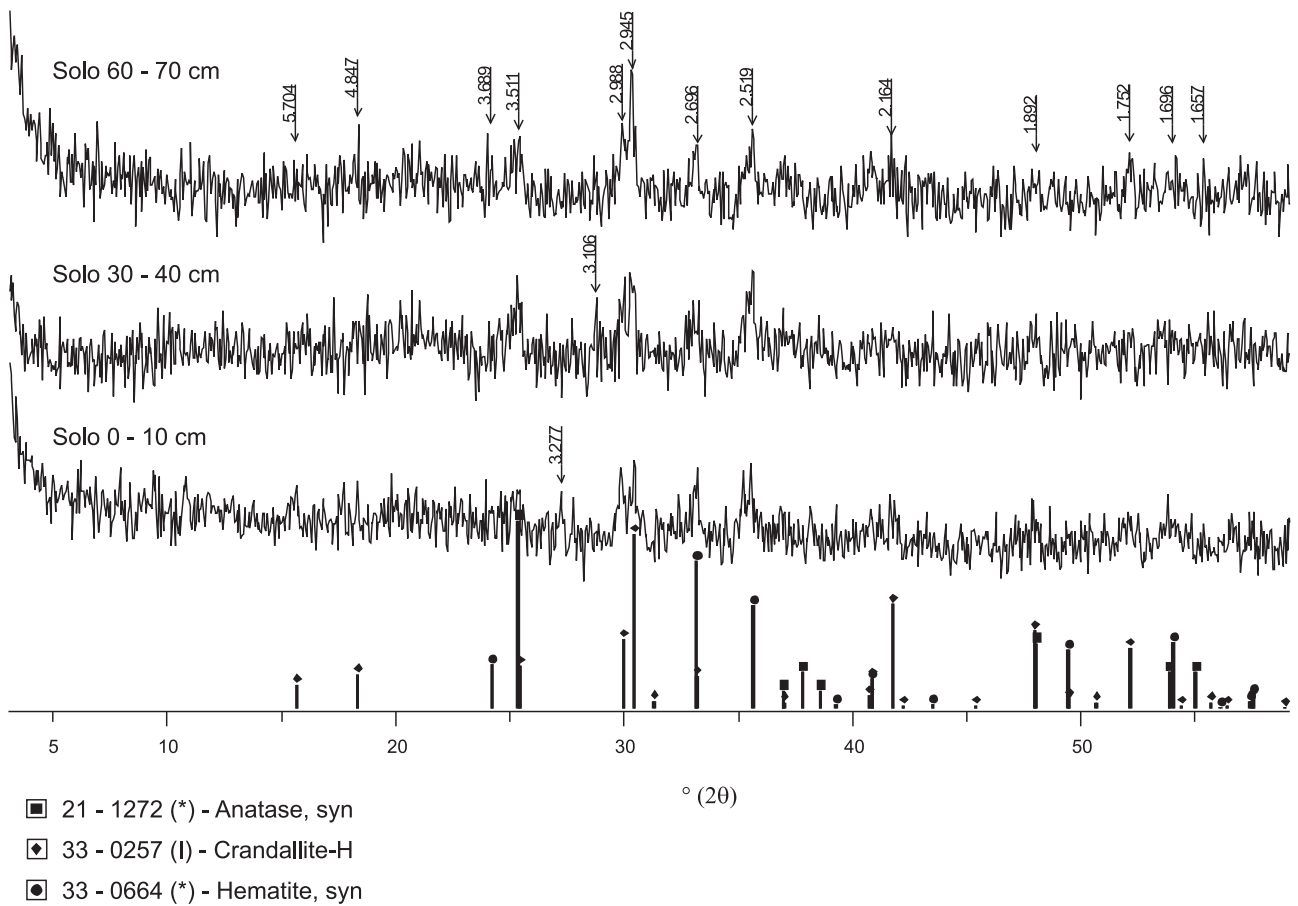


Figura 2. Difratogramas referentes às amostras de solos retiradas às profundidades de 0 - 10 cm, 20 - 40 cm e 60 - 70 cm. Note-se o elevado *background* e os picos correspondentes à crandallita, hematita e anatásio.

Tabela 1. Composição química (elementos maiores) dos solos da ilha Rata e dos ne-basaltos (Lopes, 2002).

%	0 - 10	10 - 20	20 - 30	30 - 40	50 - 60	60 - 70	Solo médio	Rocha média
SiO ₂	8,1	8,2	7,9	7,1	3,7	3,5	6,4	39,2
Al ₂ O ₃	18,5	18,8	18,6	17,5	18,3	18,5	18,4	10,7
MnO	0,21	0,21	0,21	0,22	0,21	0,2	0,2	0,2
MgO	1,96	1,95	1,97	2,23	1,83	1,81	2	12,2
CaO	4,04	4	4,15	4,43	3,69	3,57	4	12,78
Na ₂ O	0,32	0,18	0,24	0,22	0,15	0,36	0,2	3,14
K ₂ O	0,28	0,27	0,29	0,32	0,23	0,21	0,3	1,31
TiO ₂	8,07	8,24	8,3	8,64	8,58	8,38	8,4	3,93
P ₂ O ₅	12,2	12,62	12,74	13,05	18,02	19,16	14,6	0,92
Fe ₂ O ₃	30	31,2	31,2	32,3	31,9	31,2	31,3	13,83
PF	14,2	12,7	12,7	12,3	11,9	11,7	12,6	1,79
Total	97,9	98,4	98,2	98,3	98,5	98,6	98,3	100
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,44	0,43	0,42	0,4	0,2	0,19	0,3	3,7
Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	3,72	3,79	3,75	3,74	3,72	3,72	3,7	3,5
CIA	0,8	0,81	0,8	0,78	0,82	0,82	0,8	0,38
CaO/MgO	2,06	2,05	2,11	1,99	2,02	1,97	2	1,05

em níveis subsuperficiais dos solos, como parece ter sido o caso do perfil estudado, onde é no intervalo de 50 a 70 cm que se encontram as maiores concentrações de P_2O_5 .

A composição química média do solo nos primeiros 70 cm do perfil de alteração é dominada por Fe_2O_3 (31,3%), Al_2O_3 (18,4%), P_2O_5 (14,6%), TiO_2 (8,4%) e SiO_2 (6,4%), com teores subordinados de CaO (4,0%) e MgO (2,0%). Na_2O e K_2O estão presentes em quantidades muito baixas. Os valores bastante elevados em Fe e Ti nos solos são características herdadas da rocha, que é naturalmente enriquecida nesses elementos. Ambos comportam-se residualmente durante o intemperismo, de modo que a razão Fe_2O_3/TiO_2 é aproximadamente a mesma da rocha. Por outro lado, os baixos teores de SiO_2 indicam que a alteração intempérica deu-se com perda intensa de Si, levando a significativa queda da razão SiO_2/Al_2O_3 da rocha para o solo. Ca e Mg, que são elementos muito abundantes na rocha, encontram-se bastante empobrecidos nos solos, porém, ainda estão presentes em quantidade significativa, especialmente o Ca.

A Tabela 2 mostra os teores em elementos traços das amostras de solo analisadas, os teores médios da crosta continental superior (Wedepohl, 1995) e da rocha vul-

cânica média da Formação Quixaba que aflora na porção norte da ilha (Lopes, 2002). Alguns elementos incompatíveis apresentam altas concentrações em relação à crosta continental superior, como Ba (1.535 ppm), Nb (206 ppm), Sr (5.501 ppm), Ta (13,2 ppm), U (8,2 ppm), e $\Sigma ETR=La+Ce+Nd+Sm+Eu+Tb+Yb+Lu$ (668 ppm). Outros elementos também estão anormalmente concentrados em relação à crosta continental superior: As (19,5 ppm), Br (25,3 ppm), Cr (645 ppm), Cu (131 ppm), Hf (17,8 ppm), Pb (38 ppm), V (450 ppm), Zn (358 ppm) e Zr (728 ppm).

Com a finalidade de quantificar as perdas e ganhos absolutos em relação à rocha mãe, durante o processo de alteração intempérica, procedeu-se ao cálculo do balanço geoquímico, com base no pressuposto de que o Ti tenha se comportado como elemento imóvel. A escolha do Ti está fundamentada em seu comportamento geoquímico, de muito baixa solubilidade no meio hidrolítico, onde os solos se desenvolveram. Outro elemento químico que é comumente utilizado para esse tipo de cálculo é o Zr, por motivos semelhantes. No caso em questão, também foram realizados cálculos de balanço usando o Zr como referência e os valores obtidos para as perdas e ganhos são estritamente comparáveis.

Tabela 2. Composição química (elementos traço) dos solos da ilha Rata, dos ne-basaltos (Lopes, 2002) e da média da crosta continental superior (UCC: Wedepohl, 1995).

ppm	0 - 10	10 - 20	20 - 30	30 - 40	50 - 60	60 - 70	Solo médio	Rocha média	UCC
As	16,7	18,4	21,8	21,1	19,8	19,1	19,5		2
Ba	1541	1531	1518	1539	1536	1545	1535	746	668
Br	24,2	25,7	24,2	27,6	27,4	22,7	25,3		1,6
Co	56,8	57,3	58,3	61,8	57,4	53,3	57,5	49	11,6
Cr	599	650	668	682	639	632	645	328	35
Cs	1,08	1,57	1,15	1,1	0,93	1,77	1,27	0,8	5,8
Cu	120	130	142	130	132	132	131	38	14
Ga	39	41	42	41	42	42	41	18	14
Hf	17,4	18,2	18,1	18,4	18,6	16,2	17,8	7,6	5,8
Nb	203	206	207	211	207	202	206	106	26
Ni	162	163	161	155	138	131	152	140	19
Pb	42	41	41,5	38,6	33,8	28,7	37,6	4	17
Rb	10,2	8,9	10,3	9	8,9	7,5	9,1	27	110
Sb	0,69	0,69	0,84	1,05	0,78	0,61	0,77		0,31
S	1045	784	793	780	691	686	796		953
Sr	5168	5264	5307	5456	5976	5835	5501	1003	316
Sc	43	45	45	46	47	43	45	25	7
Ta	12,1	13,6	12,8	13,9	13,7	13,2	13,2	6,8	1,5
Th	19,1	20,5	19,4	20,8	20,7	20,2	20,1	8,1	10,3
U	7,2	7,7	8,6	9	9,9	6,9	8,2	1,7	2,5
V	436	488	463	447	428	441	450	295	53
Y	79	79	79	79	82	80	80	33	21
Zn	424	385	388	339	302	310	358	89	52
Zr	723	734	740	750	721	700	728	317	237
ETR	643	663	651	694	713	643	668	297	132

Os resultados do cálculo isoTi (Tabela 3) mostram perdas acentuadas (> 84%) para o Na, Mg, Si, K, Ca e Rb e moderadas (em torno de 50%) para o Mn, Ni e Co. Esses elementos apresentam solubilidade de alta a moderada e são, em grande parte, lixiviados do perfil de alteração.

Um grande conjunto de elementos apresenta perdas ou ganhos limitados, o que, numa primeira aproximação, pode ser considerado como resultado de um comportamento muito pouco móvel durante a alteração meteórica (Tabela 3). Esse conjunto aparece mais concentrado no solo que na rocha (Tabela 2), apenas por efeito de concentração relativa. Dentre os elementos com esse comportamento estão o Ba, Nb, Ta, Σ ETR, Cr, Hf, V e Zr que, como vimos acima, aparecem também bastante concentrados no solo, quando comparados aos teores médios da crosta continental superior (Tabela 2). Isso porque a pedogênese atuou concentrando relativamente os elementos de uma rocha

Tabela 3. Resultados do balanço isoTi (perdas e ganhos expressos em porcentagem em peso em relação à rocha mãe).

	% perda/ganho
Na ₂ O	-96
MgO	-94
SiO ₂	-92
K ₂ O	-90
CaO	-85
Rb	-84
MnO	-53
Ni	-50
Co	-46
V	-29
Cs	-25
Al ₂ O ₃	-20
Sc	-15
Nb	-10
Ta	-10
Cr	-9
Ba	-5
TiO ₂	0
ETR	2
Ga	4
Fe ₂ O ₃	5
Zr	6
Hf	9
Y	13
Th	15
P ₂ O ₅	635
Pb	336
LOI	226
Sr	154
U	119
Zn	87
Cu	62

mãe já bastante diferenciada em relação à média da crosta continental superior, que é o caso das vulcânicas do Arquipélago. Em resumo, o processo intempérico dá conta perfeitamente da explicação dos teores encontrados nos solos para quase todos os elementos analisados.

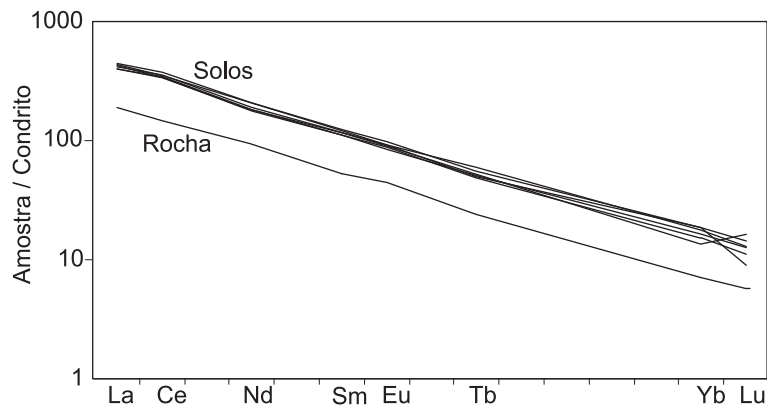
No entanto, um pequeno grupo de elementos não se enquadra no esquema acima apresentado, pois para eles os resultados do balanço isoTi mostram expressivos ganhos absolutos no solo com relação à rocha (Tabela 3). São eles o Cu (+62%), o Zn (+87%), o U (+119%), o Sr (+154%), a PF (+226%), o Pb (+336%) e, finalmente, o P₂O₅ (+635%). Dois elementos ficaram fora do cálculo do balanço por não haver dados de concentração determinados para a rocha mãe. São eles o Br e o As, ambos extremamente enriquecidos em relação à crosta continental superior (16x e 10x, respectivamente) e às rochas para as quais há dosagens disponíveis na literatura. Isso leva a crer que suas concentrações nos solos sejam resultado de ganhos absolutos, de modo que Br e As também pertenceriam a esse grupo. Uma interpretação plausível para ganhos absolutos de certos elementos em um perfil de solo, onde não há fonte aparente dentro do próprio perfil, é o aporte alóctone. No caso em questão, esse aporte teria se dado pela adição do guano aos basaltos em vias de alteração, acrescentando os elementos calcófilos Cu, Pb, Zn, As e mais o U e Sr. O acréscimo na PF seria devido à adição de matéria orgânica relacionada ao guano. O Br, por outro lado, é provavelmente de origem marinha, trazido à ilha sob forma de *spray* salino e depositado na superfície dos solos.

As concentrações de ETR, os padrões normalizados, as anomalias de Ce e Eu são importantes traçadores da fonte de materiais sedimentares e pedológicos. Os teores de ETR analisados nos solos da ilha Rata são, em média, cerca de 2x o encontrado na rocha, o que, como já vimos, mostra apenas enriquecimento relativo do solo em relação à rocha mãe (Tabela 4). Por outro lado, nota-se estrito paralelismo entre o padrão dos ETR normalizados pelo condrito na rocha e nos solos, isto é, a tendência linear do padrão na rocha é conservada nos solos (Figura 3). O forte fracionamento dos ETRL (La+Ce+Nd+Sm) em relação aos ETRP (Eu+Tb+Yb+Lu), expresso pela razão $(La/Yb)_{CH} = 26,8$ na rocha, mantém-se em valor muito próximo nos solos (média de 25,5). Da mesma forma, as anomalias de Ce e Eu permanecem praticamente inalteradas no solo e na rocha (Tabela 4). Essa boa preservação das características dos padrões de distribuição dos ETR na rocha e nos solos constitui mais um argumento para que se possa atribuir a fonte dos ETR dos solos às rochas vulcânicas da Formação Quixaba.

Com relação ao Pb, no entanto, as evidências isotópicas confirmam que esse é um elemento trazido essencialmente de fora do ambiente vulcânico. A Tabela 5 mostra os teores de Pb e as razões isotópicas determinadas para

Tabela 4. Teores dos elementos terras raras, razões ETRL/ETRP, $(La/Yb)_{CH}$ e anomalias de Eu e Ce dos solos da ilha Rata e dos ne-basaltos (Lopes, 2002).

ppm	0 - 10	10 - 20	20 - 30	30 - 40	50 - 60	60 - 70	Solo médio	Rocha média
La	147	154	156	163	164	148	155	70
Ce	330	334	325	339	358	325	335	141
Nd	126	132	130	148	145	128	135	67
Sm	26	27	26	28	29	27	27	12
Eu	7,4	8	7,7	7,9	8,4	7,9	7,9	3,9
Tb	2,9	2,8	2,9	3,4	3,2	3	3	1,4
Yb	4	4,7	3,8	4,4	4,6	3,3	4,1	1,8
Lu	0,48	0,34	0,42	0,5	0,54	0,62	0,48	0,22
ETRL	636	654,9	644,2	685,9	704,4	636,1	660,2	294,1
ETRP	4,5	5	4,2	4,9	5,2	3,9	4,6	2
L/P	141,5	131,2	153,5	140	135,9	161,4	143,9	149,3
ΣETR	643,4	662,7	651,2	694,2	712,7	643	667,9	297,5
$(La/Yb)_{CH}$	24,53	22,16	27,75	24,76	23,65	29,94	25,47	26,81
Ce/Ce*	1,06	1,03	0,99	0,97	1,03	1,03	1,02	0,93
Eu/Eu*	0,93	0,98	0,97	0,91	0,96	0,95	0,95	1,03

**Figura 3.** Padrões de ETR das rochas da Formação Quixaba (Lopes, 2002) e dos solos da ilha Rata, normalizados pelo condrito.**Tabela 5.** Dados isotópicos de Pb para os solos da ilha Rata e para os ne-basaltos (Lopes, 2002; Gerlach et al., 1987).

	Solo 0 - 10 cm	Solo 10 - 20 cm	Solo (média)	Ne-basalto (Lopes, 2002)	Ne-basalto (Gerlach et al., 1987)
$^{206}Pb/^{204}Pb$	18,432	18,529	18,481	19,325	19,412
$^{207}Pb/^{204}Pb$	15,612	15,603	15,608	15,577	15,631
$^{208}Pb/^{204}Pb$	38,467	38,521	38,494	39,118	39,332
$^{206}Pb/^{207}Pb$	1,181	1,888	1,885	1,24	1,242
$^{208}Pb/^{206}Pb$	2,087	2,079	2,083	2,024	2,026

os solos dos intervalos 0 - 10 cm e 10 - 20 cm, comparados com essas mesmas razões determinadas nas rochas da Formação Quixaba (Gerlach et al., 1987; Lopes, 2002). Fica evidente que o Pb dos solos, além de encontrar-se em quantidade muito superior àquela encontrada nas rochas (Tabela 2), possui assinatura isotópica marcada por razões $^{208}Pb/^{206}Pb$ mais elevadas e razões $^{206}Pb/^{207}Pb$ menos radio-

gênicas que as da rocha mãe. Na verdade, os valores apresentados pelos solos da ilha Rata projetam-se no diagrama $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{207}Pb$ (Figura 4) no campo definido por fontes antropogênicas de Pb para o Hemisfério Sul (Oliveira et al., 2009). Esses resultados dão, portanto, sustentação mais segura à hipótese de que o Pb (e provavelmente também os outros cátions) dos solos da ilha Rata não pro-

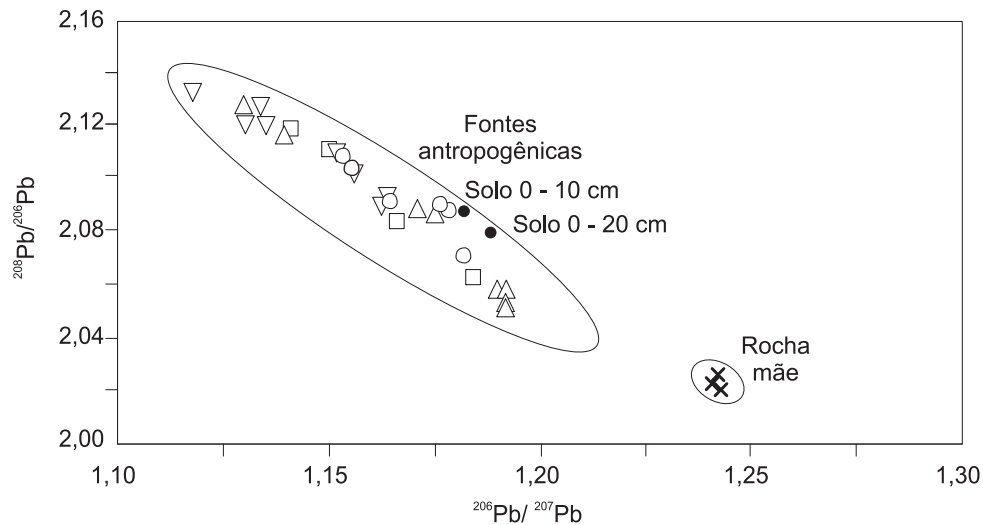


Figura 4. Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mostrando a composição isotópica do Pb de: cruzeiros = nefelina-basaltos (Lopes, 2002; Gerlach et al., 1987), círculos preenchidos = solos da ilha Rata, círculos abertos = aerossóis marinhos no Atlântico sul (Alleman et al., 2001), triângulos abertos invertidos = neve na Antártica (Planchon et al., 2003), quadrados abertos = aerossóis continentais no hemisfério sul (Bolhöffer e Rossman, 2000) e triângulos abertos = combustíveis usados na América do Sul (Gioia et al., 2006).

vém das rochas, mas do guano, onde teria sido concentrado por bioacumulação ao longo da cadeia alimentar.

Casos semelhantes ao da ilha Rata demonstraram a importância do papel que as aves marinhas tiveram na transferência de metais para os ecossistemas das ilhas oceânicas (Headley, 1996; Liu et al., 2006, 2008). Gong e Huang (1995) assinalaram um notável enriquecimento em Cu, Zn, Pb, Cd, As e Se em solos influenciados por guanos em ilhas oceânicas na China. Para ilhas dos oceanos Índico e Pacífico, há alguns dados disponíveis para fosforitos de guanos que mostram teores elevados de Zn, Cd e U (Weisberg e Singers, 1982).

RESUMO E CONCLUSÕES

As características dos solos da ilha Rata descritas neste estudo mostram que estes possuem assinatura geoquímica herdada diretamente das rochas vulcânicas da Formação Quixaba, acrescida de características provenientes dos guanos que recobrem a ilha. De fato, os teores de alguns elementos característicos das rochas vulcânicas, como, por exemplo, Ba (746 ppm), Nb (106 ppm), Ta (6,8 ppm), ETR (297 ppm) são aproximadamente os mesmos encontrados nos solos, levando-se em conta a correção pelo método do isoTi. O padrão dos ETR, o grau de fracionamento entre ETRL e ETRP, e os valores para as anomalias de Eu e de Ce

são similares nos solos e na rocha vulcânica, evidenciando o laço genético entre ambos. Por outro lado, os altos teores de P, Sr, Cu, Pb, Zn, As e U nos solos representam aportes absolutos aos produtos de decomposição das rochas, cuja fonte são os excrementos de aves que sobrevoam as ilhas oceânicas. Os solos resultantes representam, portanto, crostas fosfatadas, semelhantes às descritas em outros arquipélagos, como, por exemplo, Abrolhos, na Bahia (Flicoteaux e Melfi, 2000) e *Green Island*, na Nova Zelândia (Landis e Craw, 2003). Assim como nessas localidades, na ilha Rata as crostas resultam da interação entre os produtos da alteração intempérica das rochas vulcânicas e o guano. A crandallita, mineral abundante nos solos, sendo formada pelo fósforo do guano e pelo alumínio e cálcio da rocha, representa a expressão mineralógica dessa interação.

REFERÊNCIAS

- AHARON, P.; VEEH, H. H. Isotope studies of insular phosphates explain atoll phosphatization. *Nature*, v. 309, p. 614-617, 1984.
- ALLEMAN L. Y.; CHURCH, T. M.; VÉRON, A. J.; KIM, G.; HAMELIN, B.; FLEGAL, A. R. Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters. *Deep-Sea Research*, v. 48, p. 2811-2827, 2001.

- ALMEIDA, F. F. M. Geologia e petrologia do Arquipélago de Fernando de Noronha. *Monografia da Divisão de Geologia e Mineralogia/DNPM*, n.13, p. 1-181, 1955.
- AYLIFFE, L. K.; VEEH, H. H.; CHIVAS, A. R. Oxygen isotopes of phosphate and the origin of island apatite deposits. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 108, p. 119-129, 1992.
- BOLLHÖFFER, A.; ROSMAN, K. J. R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 19, p. 3251-3262, 2000.
- CORDANI, U. G. K-Ar ages from Fernando de Noronha. In: SYMPOSIUM CONTINENTAL DRIFT IN THE SOUTHERN HEMISPHERE, Montevideo, 1967.
- FLICOTEAUX, R.; MELFI, A. J. Les croutes phosphatées des basaltes de l'archipel d'Abrolhos (Bahia, Brésil): des roches formées au Quaternaire récent à partir de guanos. *COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE PARIS, Sciences de la Terre et des Planètes*, v. 330, p. 193-200, 2000.
- GARRETT, R. G.; PORTER, A. R. D.; HUNT, P. A.; LALOR, G. C. The presence of anomalous trace element levels in present day Jamaican soils and the geochemistry of Late-Miocene or Pliocene phosphorites. *Applied Geochemistry*, v. 23, p. 822-834, 2008.
- GERLACH, D. C.; STORMER, J. C.; MUELLER, P. A. Isotopic geochemistry of Fernando de Noronha. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 85, p. 129-144, 1987.
- GIOIA, S. M. C. L.; PIMENTEL, M. M.; TESSLER, M.; DANTAS, E. L.; CAMPOS, J. E. G.; GUIMARÃES, E. M.; MARUOKA, M. T. S.; NASCIMENTO, E. L. C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasilia, central Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 356, p. 125-142, 2006.
- GONG, Z. T., HUANG, B. Geochemistry of soil formation in South China Islands. *Pedosphere*, v. 5, p. 333-342, 1995.
- HEADLEY, A. D. Heavy metal concentrations in peat profiles from the high Arctic. *Science of the Total Environment*, v. 177, p. 105-111, 1996.
- LANDIS, C. A.; CRAW, D. Phosphate minerals formed by reaction of bird guano with basalt at Cooks Head Rock and Green Island, Otago, New Zealand. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, v. 33, n. 1, p. 487-495, 2003.
- LIU, X. D.; ZHAO, S. P.; SUN, L. G.; LUO, H. H.; YIN, X. B.; XIE, Z. Q.; WANG, Y. H.; LIU, K. X.; WU, X. H.; DING, X. F.; FU, D. B. Geochemical evidence for the variation of historical seabird population on Dongdao Island of South China Sea. *Journal of Paleolimnology*, v. 36, p. 259-279, 2006.
- LIU, X. D.; SUN, L. G.; CHENG, Z. Q.; ZHAO, S. P.; LIU, K. X.; WU, X. H.; XIE, Z. Q.; YIN, X. B.; LUO, H. H.; DING, X. F.; FU, D. B.; WANG, Y. H. Paleoenvironmental implications of the guano phosphatic cementation on Dongdao Island in the South China Sea. *Marine Geology*, v. 247, p. 1-16, 2008.
- LOPES, R. P. *O vulcanismo do Arquipélago de Fernando de Noronha, PE: química mineral e geoquímica*. 2002. 168 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- MORI, P. E.; REEVES, S.; CORREIA, C. T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. *Revista Brasileira Geociências*, v. 29, n. 3, p. 441-446, 1999.
- NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, v. 299, p. 715-717, 1982.
- PLANCHON, F. A. M.; VELDE, K. V. DE; ROSMAN, K. J. R.; WOLFF, E. W.; FERRARI, C. P.; BOUTRON, C. F. One hundred fifty-year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, n. 4, p. 693-708, 2003.
- OLIVEIRA, S. M. B.; PESSENDA, L. C. R.; GOUVEIA, S. E. M.; BABINSKI, M.; FAVARO, D. I. T. A geochemical and lead isotopic record from a small pond in a remote equatorial island, Fernando de Noronha, Brazil. *Holocene*, v. 19, n. 3, p. 433-442, 2009.
- STODART, D. R.; SCOFFIN, T. P. Phosphate rocks on coral reef islands: In: GOUDIE, A. S.; PYE, K. *Chemical Sediments and Geomorphology*, London: Academic Press, 1983. p. 369-400.
- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

WEISSBERG, B. G.; SINGERS, W. A. Trace elements and provenance of phosphate rock. *New Zealand Journal of Science* , v. 25, p. 149-154, 1982.