

HENDRYK GEMEINER

**Desenvolvimento de métodos analíticos e de amostragem para
determinação de gases dissolvidos em águas subterrâneas:
aplicação como traçadores naturais e de biodegradação**

Relatório final de Projeto de Pós-
Doutorado apresentado ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas
do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”

Supervisor(a): Prof. Dr. Chang
Hung Kiang

FUNDUNESP - Nº do Processo: 3446/2023

Rio Claro

2026

I) RESUMO DO PROJETO

Gases nobres são caracterizados por serem quimicamente inerte e a sua distribuição na natureza é bem conhecida, tornando-os em excelentes traçadores, que juntamente com CO₂ e CH₄, dois importantes gases de efeito estufa, constituem potenciais ferramentas geoquímicas para investigar processos físicos e químicos que afetam as concentrações de gases livres ou dissolvidos em subsuperfície. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver métodos analíticos rápidos, precisos e de baixa custo para analisar gases dissolvidos em águas subterrâneas e gases livres na zona vadosa. Demais objetivos foram as aplicações potenciais: (i) investigar a origem do CO₂ nas águas de nascente do Circuito das Águas (Complexo Caxambu, MG), e (ii) avaliar a degradação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo como em Miguel Pereira (RJ) e Cubatão (SP). Este projeto resultou no desenvolvimento de um dispositivo de extração para amostragem in situ de gases dissolvidos em águas subterrâneas, combinado com análises laboratoriais por espectrometria de massa. Isso possibilitou a primeira abordagem utilizando dados de gases nobres para investigar as origens e os mecanismos de transporte de CO₂ e He nas nascentes do Circuito das Águas de Minas Gerais. Os resultados das concentrações de gases dissolvidos foram complementados com a análise da razão ³He/⁴He e todas as amostras apresentam altas concentrações de hélio e valores elevados de ⁴He/²⁰Ne em relação aos valores atmosféricos, indicando uma origem profunda e o acúmulo gradual de ⁴He radiogênico nas águas. As amostras das nascentes exibem valores de ³He/⁴He corrigidos para o ar atmosférico (R_c/R_a) entre 0,55 e 3,39 R_a, sugerindo uma mistura de contribuições voláteis da crosta e do manto. Observa-se uma diminuição consistente de ³He/⁴He com o aumento da distância em relação à zona de cisalhamento de Caxambu, indicando que a liberação de fluidos profundos é controlada por falhas geológicas. Foi sugerido que segmentos principais de falha dentro da zona de cisalhamento de Caxambu atuam como caminhos contínuos para a ascensão de CO₂ e He derivados do manto, enriquecendo as nascentes da região do Circuito das Águas. Os dados de isótopos de carbono indicam uma contribuição significativa de CO₂ derivado de carbonatos. Foram combinadas estimativas de vazão com concentrações de carbono para quantificar um fluxo de CO₂ de 4,26 × 10⁶ mol por ano para o sistema superficial a partir de todas as nascentes nos quatro parques hidrominerais. Os resultados deste estudo, apresentados neste relatório, foram publicados na revista *Chemical Geology* com o título “*Tracing CO₂ and*

helium origins of mineral spring water of the Water Circuit of Minas Gerais in southeastern Brazil" (ANEXO I).

II) INTRODUÇÃO

A determinação da origem das concentrações elevadas de CO₂ em águas naturais, juntamente com a compreensão dos mecanismos de migração do CO₂ no subsolo, é fundamental para entender os princípios que sustentam as iniciativas de captura e armazenamento de carbono (CCS). Nesse contexto, o uso de gases nobres (GN) para rastrear as rotas naturais do CO₂, desde a origem até a superfície, em diferentes contextos geológicos, tem sido amplamente estudado nos últimos anos (Gilfillan et al., 2008; Gilfillan et al., 2011; LaForce et al., 2014; Karolyte et al., 2019; Ju et al., 2020; Györe et al., 2021; Zappone et al., 2021; Barry et al., 2013, 2019, 2022, 2025). As excelentes propriedades dos gases nobres como traçadores devem-se à sua inércia química e à sua composição elementar e isotópica distinta no subsolo, que deriva de três fontes naturais principais: (1) gases nobres atmosféricos dissolvidos (por exemplo, ²⁰Ne, ³⁶Ar) em água meteórica que penetra no subsolo durante o recarregamento; (2) fontes radiogênicas na crosta, nas quais gases nobres como ⁴He e ⁴⁰Ar são produzidos pela decomposição radioativa de U, Th e K; e (3) fontes terrigênicas, onde elementos derivados do manto (por exemplo, ³He retido no manto durante a acreção da Terra) estão em constante degaseificação do manto para a crosta e a superfície (Marty e Jambon, 1987; Marty e Tolstikhin, 1998; Marty e Zimmermann, 1999; Ballentine e Burnard, 2002; Gilfillan et al., 2011; Aeschbach-Hertig e Solomon, 2013).

Um dos métodos mais diretos para estudar a migração de CO₂ no subsolo envolve a análise de gases nobres (GN) em águas altamente carbonatadas obtidas de nascentes e poços de água subterrânea. Por exemplo, dados de GN provenientes de nascentes e poços subterrâneos foram comparados com dados de GN de reservatórios naturais profundos de CO₂ para rastrear o CO₂ ao longo de zonas de falha em St. Johns Dome (EUA) (Gilfillan et al., 2011) e em Erzin-Hatay (Turquia) (Yasin e Yüce, 2023). Dados de gases nobres e isótopos estáveis provenientes de campos de gás e águas de nascentes minerais indicaram a presença de CO₂ de origem mantélica na Bacia de Otway, nas Terras Altas Centrais de Victoria (Karolyte et al., 2019) e na Grande Bacia Artesiana (Italiano et al., 2014; Ring et al., 2016), na Austrália. A combinação de medições de δ¹³C(CO₂), concentrações de CO₂ e He,

juntamente com a análise de isótopos de Ne e Ar em amostras gasosas de exsudações de CO₂ em ambientes fluviais e subterrâneos, confirmou a desgaseificação mantélica relacionada a plumas sob o sul da África (Gilfillan et al., 2019). Dados isotópicos de hélio (³He/⁴He) de nascentes geotérmicas nas Montanhas Rochosas do Colorado forneceram evidências de desgaseificação de CO₂ de origem mantélica em águas subterrâneas (Karlstrom et al., 2013).

O Circuito das Águas de Minas Gerais é uma região localizada no sul do estado brasileiro de Minas Gerais, que abriga diversas nascentes de águas minerais situadas nas cidades de Águas de Contendas, Cambuquira, Caxambu, Conceição do Rio Verde, Lambari e São Lourenço. A partir do século XIX, parques hidrominerais foram instalados nessas cidades para explorar essas nascentes com fins comerciais — tanto para a produção de água mineral engarrafada quanto para banhos terapêuticos — representando até hoje grande importância econômica e turística para a região. Essas águas são caracterizadas por seu teor relativamente elevado de Ca, Mg, K, Na, Fe e S, e, sobretudo, por sua notável concentração de CO₂ dissolvido (CODEMGE, 2018). No entanto, a origem desse enriquecimento natural em CO₂ ainda não foi totalmente esclarecida. Altas concentrações de CO₂ dissolvido em águas minerais naturais podem ter diferentes origens, como desgaseificação magmática, desgaseificação profunda do manto, desvolatilização metamórfica, decomposição oxidativa de substâncias orgânicas e interação entre a água e carbonatos sedimentares (Marques et al., 2000; Cartwright et al., 2002). A presença de carbono derivado do manto, ou de origem magmática, pode indicar a existência de eventos vulcânicos recentes ou contemporâneos que não são necessariamente visíveis por meio de estruturas geológicas na superfície (Cartwright et al., 2002).

Em um projeto conjunto com pesquisadores de diversas instituições e universidades, a Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE) classificou as águas minerais como paleometeoríticas, que passaram a circular profundamente no subsolo (CODEMGE, 2018). Os modelos hidrogeológicos conceituais gerados retratam sistemas de circulação subterrânea profunda e suprabaciais, com geotemperaturas calculadas de até 135 °C e profundidades de circulação de até 5.639 metros. A datação das águas minerais pelo método do ¹⁴C revelou idades superiores a 43.500 anos, com a maioria acima de 25.000 anos, apresentando baixos teores de carbono moderno e valores levemente negativos de δ¹³C, indicativos de carbono inorgânico. As águas minerais não mostram relações

químico-isotópicas nem evidências de conexão física direta com as águas subterrâneas de aquíferos mais rasos (camadas aluviais e rochas do manto de intemperismo). Por fim, os autores concluíram que as águas minerais do Circuito das Águas se originaram da água da chuva que se infiltrou na vertente norte da Serra da Mantiqueira há milhares de anos. Propôs-se que, durante seu longo trajeto subterrâneo, a água percolou por fraturas em rochas metamórficas de alto grau, desencadeando a liberação de CO₂ a partir de inclusões fluidas e por meio de reações químicas com compostos de carbono presentes na estrutura mineral dessas rochas, como a dissolução de carbonatos (CODEMGE, 2018). No entanto, aproximadamente 300 km do Circuito das Águas, análises de isótopos de hélio revelaram que as altas concentrações de CO₂ em reservatórios de hidrocarbonetos offshore da Bacia de Santos possuem uma influência significativa de origem mantélica (Ferraz et al., 2019). Uma hipótese para explicar essa observação é o afinamento extremo da crosta continental no Platô de São Paulo, a porção distal da Bacia de Santos, o que pode ter permitido a ascensão de materiais derivados do manto até níveis superiores da crosta (Ferraz et al., 2019; Gamboa et al., 2019). Sistemas de falhas associados a essas intrusões magmáticas podem canalizar CO₂ para as camadas sedimentares superiores, direcionando-o até a superfície (Ferraz et al., 2019).

Nesse contexto, o presente trabalho representa o primeiro estudo que utiliza dados de gases nobres (GN) para inferir a origem do CO₂ e do He nas águas de nascente do Circuito das Águas de Minas Gerais. Além das concentrações de GN e CO₂ e da composição química da água, foram determinados os valores de ³He/⁴He e ⁴⁰Ar/³⁶Ar para distinguir as contribuições de fontes voláteis profundas daquelas provenientes de carbonatos crustais.

III) ÁREA DE ESTUDO E ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO

As águas de nascente enriquecidas em CO₂ do Circuito das Águas de Minas Gerais representam um notável fenômeno hidrogeológico dentro do arcabouço tectônico estável do leste da América do Sul. Essa porção oriental do continente, amplamente representada pela Plataforma Sul-Americana, registra uma história tectônica complexa que remonta ao Paleoproterozoico, culminando na formação do supercontinente Gondwana durante o Neoproterozoico até o Cambriano (Meert e Van Der Voo, 1997). A região é dominada por blocos cratônicos, como o Cráton do São Francisco, cercado por cinturões orogênicos neoproterozoicos formados durante o

ciclo orogênico Brasileiro, incluindo os cinturões Brasília, Ribeira, Araçuaí e Dom Feliciano. As zonas de cisalhamento que hoje marcam o sudeste de Minas Gerais — incluindo Três Corações, Jesuânia, Freitas e Caxambu — foram formadas ou reativadas nesse contexto de colisão continental no final do Neoproterozoico. Com o fim da orogenia Brasileira e a estabilização da plataforma no início do Paleozoico, a parte oriental da América do Sul passou a atuar como embasamento rígido para grandes bacias sedimentares intracratônicas, como a Bacia do Paraná. No entanto, apesar da aparente estabilidade desde então, muitas dessas zonas de cisalhamento preservam conectividade litosférica profunda (Cordani et al., 2016).

A região do Circuito das Águas de Minas Gerais ocupa parte da Serra da Mantiqueira, sendo drenada pelo rio Verde e seus afluentes Lambari e Baependi, no sul de Minas Gerais (CODEMGE, 2018). O relevo dessa região é caracterizado por um conjunto de serras e cristas com orientação preferencial NE-SW, com altitude máxima de 1600 metros, e pela depressão do rio Verde, composta por grandes vales orientados nas direções NE-SW, N-S e NW-SE (CODEMGE, 2018). Todos os quatro parques das estâncias hidrominerais amostradas estão localizados na depressão do Rio Verde (Beato et al., 1998). Trouw et al. (1994) concluíram que o Circuito das Águas de Minas Gerais está situado em uma zona de interferência entre dois sistemas orogênicos brasileiros: o Cinturão Brasília Meridional e o Cinturão Ribeira. A configuração primária do Cinturão Brasília Meridional compreende uma zona de dobras e empurrões envolvendo rochas metassedimentares neoproterozoicas, sobreposta por um sistema de nappes metamórficos com morfologia em colher sub-horizontal, transportados nas direções sudeste e leste (Valeriano et al., 2004; Valeriano et al., 2008; Valeriano, 2017). Esse cinturão se estende por mais de 1200 km ao longo da margem oeste do Cráton do São Francisco (Valeriano, 2017), e sua gênese, entre 650 e 630 milhões de anos atrás, é interpretada como resultado da convergência entre a margem passiva do paleocontinente São Francisco, a leste, e a margem ativa do bloco Paranapanema, a oeste (Mantovani et al., 2005). Ele abrange um embasamento arqueano/paleoproterozoico, juntamente com conjuntos supracrustais meso/proterozoicos acumulados em bacias do tipo rifte, margens passivas e bacias de antepaís (Valeriano et al., 2004; Valeriano et al., 2008; Valeriano, 2017). Por outro lado, o Cinturão Ribeira é descrito como um cinturão orogênico polifásico caracterizado por uma associação de falhas e dobras com orientação noroeste, que se alternam com grandes zonas de cisalhamento dextrais com

orientação nordeste. Esse cinturão delinea o setor central do Sistema Orogênico Mantiqueira, situado ao sul-sudeste (S-SE) do Cráton do São Francisco. Estende-se por aproximadamente 1500 km ao longo da margem atlântica sudeste do Brasil, conforme descrito por Corrales (2019). O cinturão é resultado de um sistema de convergência e empilhamento com direção sudeste-noroeste (SE-NW), envolvendo os crátons São Francisco, Congo e Paranapanema, bem como diversos terrenos tectônicos, como arcos magmáticos tonalíticos, gabroicos e dioríticos, além de microplacas, durante a consolidação do continente Gondwana Ocidental (Almeida et al., 1973; Cordani, 1973, Alita, 2017). Parte de sua estrutura é composta pelo embasamento Arqueano/Paleoproterozoico e por sucessões sedimentares e vulcano-sedimentares do Mesoproterozoico, conjuntos de arcos magmáticos neoproterozoicos e uma pilha sedimentar de margem passiva do Neoproterozoico (Almeida et al., 1981; Campos Neto e Caby, 2000; Trouw et al., 2000; Trouw et al., 2013; Heilbron et al., 2008; Heilbron et al., 2017; CODEMGE, 2018). Como parte da porção externa do Cinturão Brasília Meridional que recebeu influência tectônica do Cinturão Ribeira, a região do Circuito das Águas expõe rochas gnáissicas do embasamento Arqueano/Paleoproterozoico e rochas metassedimentares (xistos, gnaisses e quartzitos) da Megassequência Andrelândia, do Neoproterozoico (Fig 1). Essas unidades ocorrem na região como um empilhamento de cinco nappes, que são alóctones (Ebert, 1971; Paciullo et al., 2000; Ribeiro et al., 2013; CODEMGE, 2018) e foram intrudidas por leucogranitos neoproterozoicos, além de diques de diabásio e rochas alcalinas de idades fanerozoicas indeterminadas (CODEMGE, 2018).

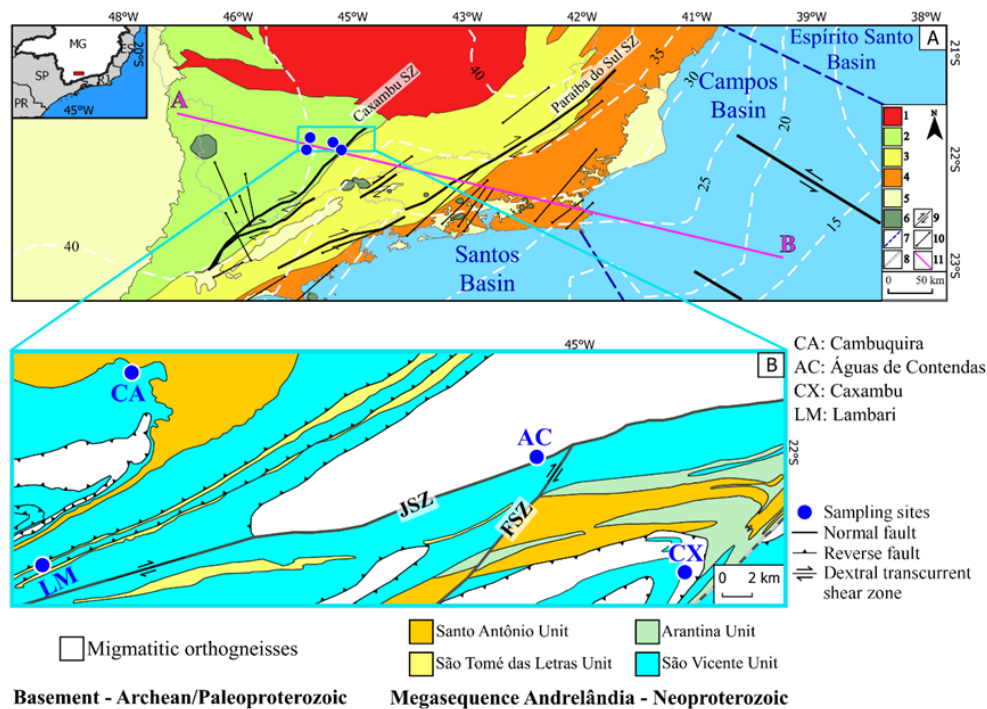


Figura 1: A) Mapa tectônico simplificado do Sudeste do Brasil baseado em Heilbron et al. (1995), Campos Neto e Figueiredo (1995) em Heilbron et al. (2000). As feições tectônicas foram extraídas de Meisling et al. (2001), Almeida et al. (2013) e Trouw et al. (2013). Legenda: 1 - Cráton do São Francisco; 2 - Cinturão Brasília; 3 - Cinturão Ribeira (Terreno Ocidental); 4 - Cinturão Ribeira (Terreno Oriental); 5 - Bacia do Paraná; 6 – Rochas alcalinas meso-cenozoicas; 7 - Limite das bacias sedimentares; 8 – Espessura da crosta (km) extraída de Assumpção et al. (2013); 9 - Zonas de cisalhamento (ZC); 10 - Maiores diques; 11 - Linha de corte transversal. B) Mapa geológico da região do Circuito das Águas de Minas Gerais destacando os locais de amostragem (pontos azuis). Zonas de cisalhamento Jesuânia (ZCJ) e Freitas (ZCF). As formações geológicas incluem o embasamento (ortognaisses migmatíticos) e a Megassequência Andrelândia, composta pelas unidades Santo Antônio (xisto/gnaiss de biotita), São Tomé das Letras (quartzitos), Arantina (espesso xisto/gnaiss de biotita) e São Vicente (paragnaiss de biotita). O mapa foi elaborado com base nos mapas geológicos do CODEMGE (2018).

IV) MÉTODOS

1) Campanha de amostragem

No total, foram amostrados 21 nascentes/poços e um córrego para análise físico-química nos parques das estâncias hidrominerais de Águas de Contendas, Cambuquira, Caxambu e Lambari, nos meses de junho e julho de 2023. Em cada parque, foram coletadas amostras de gás de uma nascente/poço, exceto em Caxambu, onde três nascentes foram amostradas. Além disso, em novembro de 2023, foi realizada uma segunda campanha de amostragem, obtendo-se amostras de gás de uma nascente/poço em cada local, exceto em Caxambu, onde duas nascentes foram amostradas. Durante essa campanha, também foram coletadas amostras de água em tubos de cobre para análise de $^3\text{He}/^4\text{He}$, de uma nascente/poço em cada parque.

2) Análise físico-química

Parâmetros físico-químicos (temperatura da água, condutividade elétrica, pH, potencial redox, sólidos totais dissolvidos e salinidade) das águas das nascentes foram medidos diretamente em campo utilizando um medidor multiparâmetros de qualidade da água HI9828/10-1 (Hanna Instruments) e um testador funcional de qualidade da água.

Além disso, o teor de CO₂ e O₂ dissolvidos nas águas foi determinado também em campo com o uso de um instrumento de medição CboxQC At-line (Anton Paar). As amostras de água foram coletadas em frascos plásticos e transportadas refrigeradas diretamente ao laboratório, onde foram filtradas em linha através de membranas de 0,45 µm. Posteriormente, a alcalinidade foi determinada por titulação potenciométrica (Modelo 888 Titrand, Metrohm). Os principais ânions e cátions nas amostras foram determinados por cromatografia iônica (Compact IC761, Metrohm), enquanto os metais foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES modelo 5800, Agilent).

3) Análise das concentrações de gases dissolvidos

Para a amostragem de gases dissolvidos, foi desenvolvido um dispositivo de extração personalizado, composto por uma linha de fluxo de água e gás conectadas por um contactor de membrana (MM-1.7 × 8.75 Series, 3M™ Liqui-Cel™). A saída do poço de amostragem foi conectada por uma mangueira ao dispositivo de extração, bombeando a água do poço através do lado do lúmen da membrana. Uma pequena bomba de diafragma (modelo ZQ-7002, EARTH), controlada por quatro válvulas solenóides (ISO 9001, Código 026/906283/1, DS), foi conectada às extremidades do lado do invólucro da membrana, gerando um vácuo. A fonte de alimentação para a bomba de vácuo e as válvulas solenóides foram fornecidas com energia por uma bateria de carro. Um esquema e uma foto do dispositivo de extração são apresentados na [Figura 2](#). Como o membrane contactor é feito de um material hidrofóbico, ele atua como um suporte inerte que permite o contato direto entre a fase gasosa e líquida sem dispersão. Assim, a aplicação de uma pressão maior no fluxo líquido em relação ao fluxo gasoso cria uma força motriz para que os gases dissolvidos no líquido atravessem os poros da membrana. Como resultado, os gases dissolvidos são extraídos da água que passa pela membrana e direcionados por conexões estanques

a um saco de alumínio metálico com volume de 0,5 L, onde o gás amostrado é acumulado até atingir cerca de 80% da capacidade total do saco.

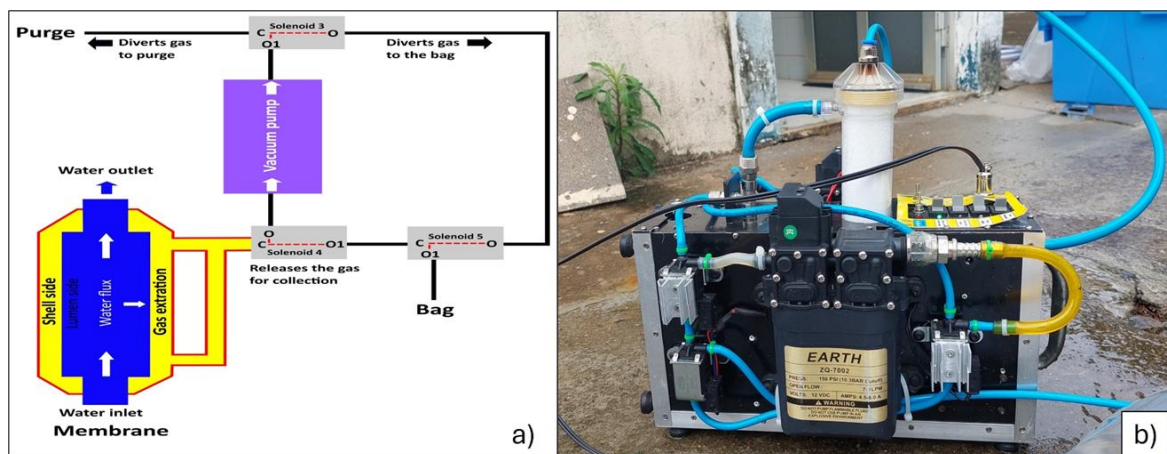


Figura 2: Esquema (a) e foto (b) do dispositivo de extração utilizado para a amostragem de gases dissolvidos.

Os sacos foram analisados para às concentrações de Ar, CO₂, N₂ e O₂ utilizando o espectrômetro de massas de quadrupolo para gases Omnistar GSD 350 (Pfeiffer Vacuum). No equipamento, os sacos de amostra foram conectados diretamente ao capilar do Omnistar com a agulha capilar perfurando através do septo do conector de polipropileno do saco. O detector tipo Faraday Cup do instrumento foi utilizado para quantificar CO₂, N₂ e O₂, enquanto o Multiplicador de Elétrons Secundários foi usado para a quantificação de Ar. Os tempos de espera (dwell times) foram de 256 ms para N₂ e O₂, 512 ms para CO₂ e 4096 ms para Ar. O tempo de análise foi de 5 minutos para cada amostra e para cada analito individualmente. Para obter os valores absolutos de concentração, os sinais do detector das medições das amostras foram comparados diretamente com os sinais obtidos em medições de calibração de um gás de referência com composição semelhante ao ar.

4) Análise de isótopos de gases nobres

Amostras de água para análise de isótopos de gases nobres foram coletadas em tubos de cobre conforme o protocolo de amostragem descrito por [Aeschbach-Hertig e Solomon \(2013\)](#) e [Barry et al. \(2022\)](#). O sistema de amostragem consistia em um tubo de cobre fixado entre grampos de aço inoxidável em ambas as extremidades, montado em uma estrutura de alumínio. O tubo foi conectado à saída do poço com uma mangueira plástica e enxaguado por vários minutos, até que os parâmetros

(condutividade elétrica, temperatura, pH e oxigênio dissolvido) apresentassem valores estáveis. Foi garantido que não houvesse bolhas no sistema apertando as mangueiras e batendo suavemente no tubo e nos grampos. Uma vez que o sistema estava bem enxaguado, o grampo na extremidade de saída do tubo foi fechado por soldagem a frio, seguido do fechamento do grampo na entrada, garantindo uma amostra de água selada e estanque. As amostras foram então enviadas e analisadas no Barry Lab do Woods Hole Oceanographic Institution (Massachusetts, EUA), utilizando um espectrômetro de massas Nu Noblesse HR acoplado a um sistema de entrada de processamento e purificação de gases nobres, que realiza a separação e purificação criogênica completa dos gases nobres antes de sua introdução no espectrômetro de massas (Bekaert et al., 2023).

V) RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) Composição química das águas das fontes

Os dados químicos foram utilizados para gerar um diagrama de Piper (Figura 3) com o objetivo de classificar e comparar as águas dos quatro parques analisados. Predominam águas bicarbonatadas cálcicas em Caxambu, Águas de Contendas e Lambari, enquanto águas bicarbonatadas sódicas e de tipo misto foram encontradas em Cambuquira. Esses resultados estão de acordo com os dados apresentados em CODEMGE (2018). A salinidade variou de 277 mg kg⁻¹ na Fonte Dom Pedro, em Caxambu (CX-DP), até 24 mg kg⁻¹ na Fonte Roxo Rodrigues, em Cambuquira (CA-RR). Foi observada uma diferença sazonal de salinidade na Fonte Mayrink II, em Caxambu (CX-M2), onde a salinidade foi ligeiramente maior em junho em comparação com novembro. As temperaturas da água também mostraram variabilidade sazonal, com valores mais elevados em novembro (23,3 °C a 26,1 °C) em comparação com junho/julho (19,2 °C a 24,9 °C), em média. A fonte Mayrink II, em Caxambu (CX-M2), apresentou consistentemente as maiores temperaturas da água em ambas as estações.

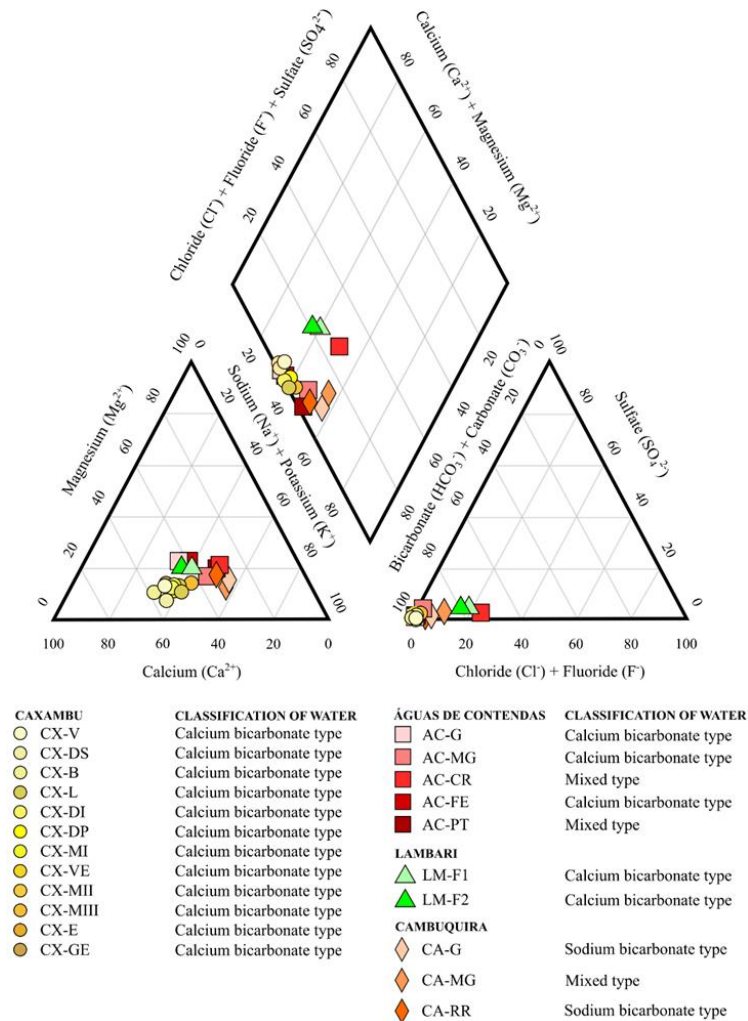


Figura 3: Diagrama de Piper incluindo os resultados de ânions e cátions de todos os pontos de amostragem.

2) Concentrações de gases dissolvidos

De modo geral, as concentrações de gases dissolvidos seguem a ordem: $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar} > \text{He} > \text{Ne}$. As concentrações de Ne e Ar estão bem abaixo do valor de água saturada com ar atmosférico (ASW) em todas as amostras. Isso pode ser explicado pelo fato de que os gases nobres possuem diferentes solubilidades na água, o que pode levar à fracionamento com base em suas solubilidades relativas. Quando bolhas de CO_2 magmático sobem através de uma coluna de água, os gases nobres derivados do ar preferencialmente se transferem para a fase gasosa. Como resultado, a água remanescente torna-se empobrecida nesses componentes — particularmente nos gases nobres mais leves, como ^{20}Ne e ^{36}Ar — levando à sua sub-saturação observada nos fluidos residuais (Aeschbach-Hertig et al., 2008).

A correlação positiva observada entre O₂ e Ar pode ser explicada pela similaridade nos coeficientes de difusão e nos coeficientes de Henry, que governam a física da partição ar/água para ambos os gases (Weiss, 1970; Mächler et al., 2013). Além disso, as correlações negativas marcantes entre O₂ e CO₂, e entre Ar e CO₂ sugerem mistura entre dois endmembers distintos, sendo que o componente enriquecido em CO₂ provavelmente tem origem em uma fonte profunda.

Todas as amostras de água apresentam concentrações de He significativamente maiores do que o valor atmosférico (Tabela 1). Esse excesso de He também é evidente nos valores de ⁴He/²⁰Ne, que são distintamente maiores do que o ar atmosférico ou água saturada com ar (ASW) em todas as amostras. Essas observações sugerem uma presença considerável de He de origem profunda e não atmosférica (Torgersen e Clarke, 1985; Gilfillan et al., 2008; Gilfillan et al., 2011).

A água de Águas de Contendas (AC-PT) apresenta uma razão ⁴⁰Ar/³⁶Ar ligeiramente superior ao respectivo valor de ASW. Isso indica contribuição do manto profundo ou da crosta por meio da adição de ⁴⁰Ar proveniente do decaimento radioativo do ⁴⁰K. As outras amostras das nascentes exibem razões ⁴⁰Ar/³⁶Ar mais baixas, próximas ao valor de ASW. A variação sazonal nas concentrações de gases dissolvidos é evidente no diagrama ternário CO₂/50–N₂–O₂ (Figura 4), com proporções de CO₂ geralmente mais altas em novembro em comparação com as mesmas fontes em junho, enquanto as proporções de N₂ são correspondentemente mais baixas em novembro. No entanto, não foram observadas diferenças sazonais significativas na amostra de Águas de Contendas (AC-PT), sugerindo uma fonte mais profunda com interação limitada com água recentemente recarregada. Além disso, os dados de gases dissolvidos foram representados em um diagrama ternário CO₂/50–N₂–He*1000 (Figura 5), juntamente com dados de estudos anteriores sobre águas termais e minerais de diversas regiões do mundo. Os dados revelam variações pronunciadas nas proporções relativas de He e CO₂ entre as águas das nascentes do Circuito das Águas de Minas Gerais. Amostras de Caxambu e Lambari se posicionam próximas às assinaturas de nascentes da ilha africana de São Tomé (Aka et al., 2001) e da Romênia (Lange et al., 2023), onde tanto o He quanto o CO₂ são predominantemente de origem mantélica. Em contraste, as amostras de Águas de Contendas e Cambuquira exibem proporções significativamente maiores de He em relação ao CO₂ e ao N₂.

Table 1: Dados isotópicos de hélio e argônio com suas respectivas incertezas, comparados à água saturada com ar (ASW), assim como coeficientes de contribuição do manto/crosta para He e dados de $\delta^{13}\text{C}$ de CO_2 da literatura para as águas de nascentes.

Amostra ID	$^3\text{He} \times 10^{-16}$ (mol cm ⁻³)	$^4\text{He} \times 10^{-10}$ (mol cm ⁻³)	$^{20}\text{Ne} \times 10^{-13}$ (mol cm ⁻³)	$^{36}\text{Ar} \times 10^{-12}$ (mol cm ⁻³)	$^{40}\text{Ar} \times 10^{-9}$ (mol cm ⁻³)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ $\times 10^{-6}$	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_c/R_a)	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Mantle (%)	Crustal (%)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰*
AC-PT	14.88 ± 0.51	4.62 ± 0.05	8.87 ± 0.28	11.1 ± 0.21	3.77	3.22 ± 0.10	2.30	520.4 ± 20.8	338.7 ± 1.4	28	72	-0.7
CA-RR	1.63 ± 0.06	2.11 ± 0.02	7.01 ± 0.22	6.02 ± 0.11	1.82	0.77 ± 0.02	0.55	301.0 ± 12.0	301.8 ± 1.2	6	94	-2.8
CX-M2	2.34 ± 0.08	0.49 ± 0.01	6.74 ± 0.22	5.03 ± 0.10	1.54	4.74 ± 0.14	3.39	73.2 ± 2.9	306.8 ± 1.2	42	58	-3.6
LM-F1	0.22 ± 0.01	0.17 ± 0.002	1.21 ± 0.04	1.27 ± 0.02	0.38	1.33 ± 0.04	0.95	137.1 ± 5.5	300.9 ± 1.2	11	89	-3.1
ASW**	0.03	0.02	74.54	46.70	13.91	1.40	1	0.27	298.6			

*Valores de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ retirados do relatório técnico da [CODEMGE \(2018\)](#).

**Água saturada com ar atmosférico a 20°C.

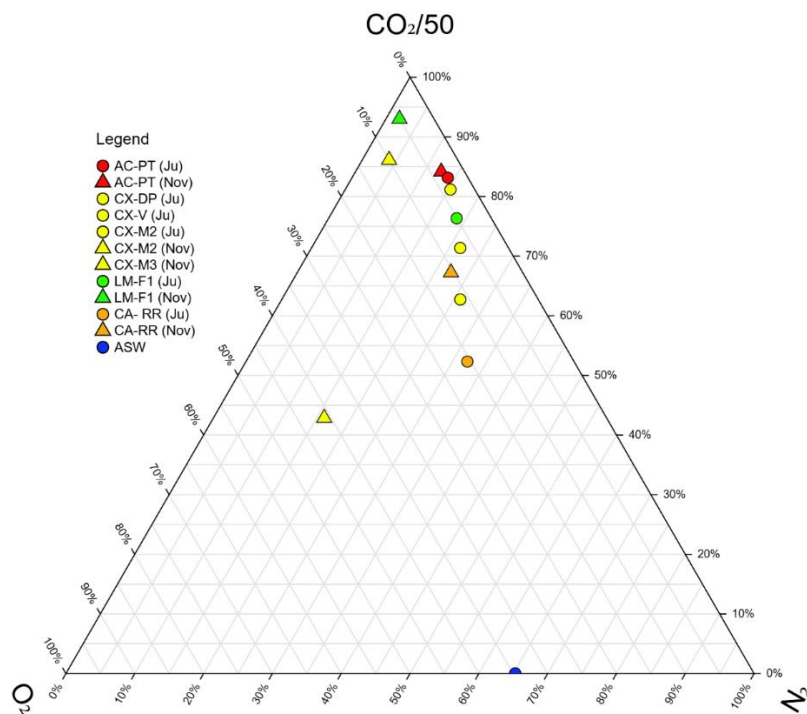


Figura 4: Diagrama triangular $\text{CO}_2/50\text{-N}_2\text{-O}_2$ para as concentrações dissolvidas nas águas das nascentes de junho e novembro de 2023. ASW = Água saturada com ar atmosférico.

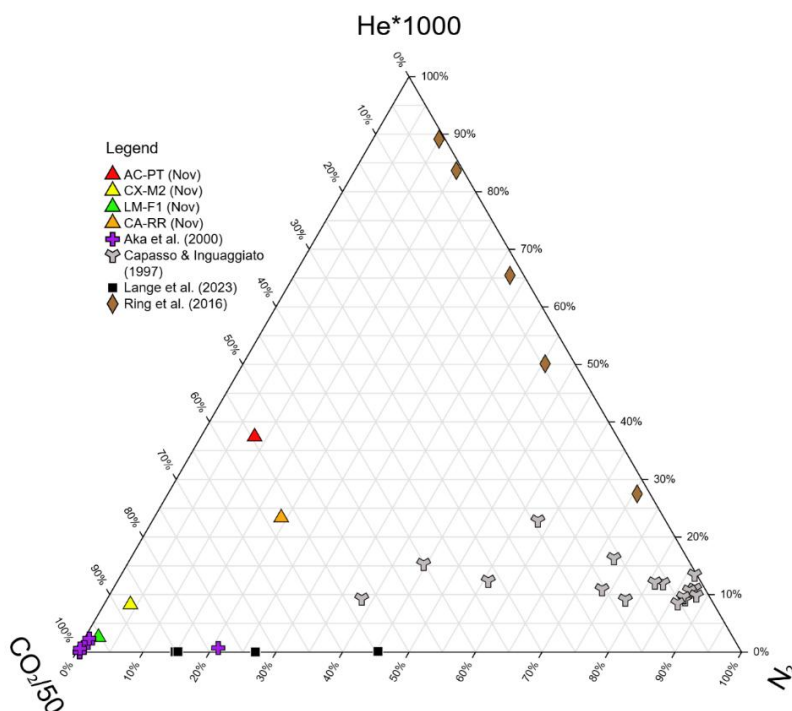


Figura 5: Diagrama triangular $\text{CO}_2/50\text{-N}_2\text{-He*1000}$ para as concentrações dissolvidas nas águas das nascentes de novembro de 2023, comparado com dados da literatura.

3) Isótopos de hélio ($^3\text{He}/^4\text{He}$)

Os valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ são apresentados em relação ao ar (R_a), conforme o método de [Craig et al. \(1978\)](#). Os valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ das amostras foram corrigidos quanto à contribuição atmosférica utilizando a razão He/Ne (por exemplo, [Hilton, 1996](#); [Barry et al., 2021](#)) e variam de 0,5 a 3,4 R_a ([Tabela 1](#)). As duas amostras de Caxambu (3,4 R_c/R_a) e Águas de Contendas (2,3 R_c/R_a) apresentam valores elevados de $^3\text{He}/^4\text{He}$ – indicando influência mantélica, enquanto as fontes de Cambuquira e Lambari apresentam valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ semelhantes às razões atmosféricas. No entanto, todas as amostras exibem concentrações de ^4He significativamente superiores às encontradas em água saturada com ar atmosférico (ASW), por pelo menos uma ordem de magnitude. Considerando que não há fontes significativas de He na atmosfera ([Ballentine et al., 2002](#)), e que o ^4He se origina principalmente do decaimento alfa radioativo do urânio e tório na crosta e manto terrestres ([Torgersen & Clarke, 1985](#)). Essa observação sugere que todas as amostras apresentam influência atmosférica muito baixa e que uma fração significativa dessas águas tem origem na crosta profunda e/ou no manto.

Na [Figura 6](#), são apresentados os dados de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/R_a) em função de $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, juntamente com linhas de mistura binária entre os endmembers ASW, manto (8 R_a) e crosta (0,02 R_a), bem como os endmembers regionais de valor mais alto e mais baixo (Caxambu 3,39 R_a e Cambuquira 0,55 R_a). As outras duas amostras se posicionam entre essas linhas de mistura dos endmembers, indicando uma combinação entre os três componentes (ASW, manto e crosta). As razões isotópicas de He corrigidas para o ar (R_c/R_a) foram utilizadas para calcular a fração de He de origem mantélica nas águas das nascentes amostradas com base na equação de [Barry et al. \(2021\)](#), assumindo uma mistura binária entre os endmembers do manto e da crosta. Os resultados desse cálculo indicam uma contribuição significativa de hélio de origem mantélica de 42% para a amostra de Caxambu e de 28% para a amostra de Águas de Contendas, enquanto as amostras de Cambuquira e Lambari apresentam contribuições de hélio mantélico mais negligenciáveis, inferiores a 15%.

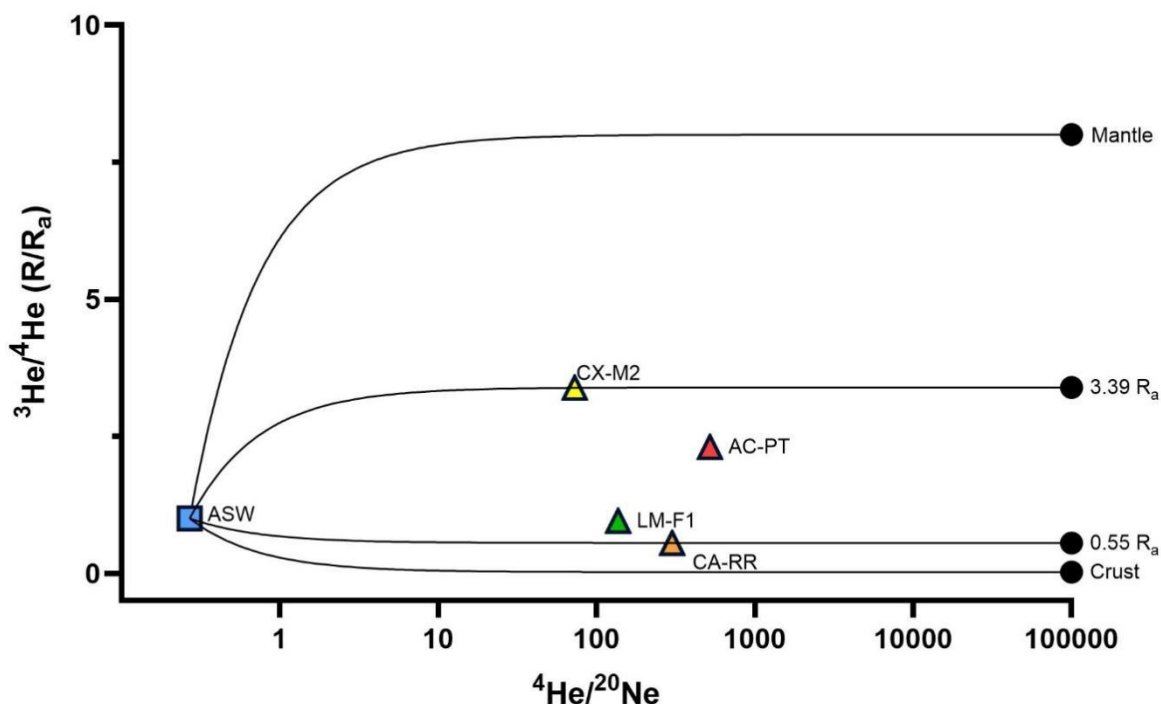


Figura 6: Diagrama de R/R_a vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ para as amostras e água saturada com ar atmosférico (ASW). As linhas contínuas representam misturas binárias entre a ASW e o end-member mantélico (8 R_a), o end-member com maior valor amostrado (Caxambu, 3,39 R_a), o end-member com menor valor amostrado (Cambuquira, 0,55 R_a) e um end-member crustal (0,02 R_a).

As amostras da nascente Mayrink II em Caxambu apresentam os maiores valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ entre todas as amostras. Caxambu está situado próximo à zona de cisalhamento transcorrente dextral de Caxambu (CXSZ na Figura 1). A CXSZ é uma zona de cisalhamento de deslizamento lateral dextral com aproximadamente 150 km de extensão na direção NE-SW, com um deslocamento horizontal máximo de cerca de 20 km e uma idade estimada entre 570 e 550 Ma (Trouw et al., 2008). A zona de cisalhamento intersecta todas as estruturas preexistentes nas rochas encaixantes e abriga mioleitos, que acredita-se terem se formado sob condições correspondentes à fácies de xisto verde superior a anfibolito inferior (Trouw et al., 2013). Ao plotar $^3\text{He}/^4\text{He}$ em função da distância dessa zona de falha, observa-se claramente que o valor de $^3\text{He}/^4\text{He}$ diminui consistentemente com o aumento da distância da falha (Figura 7). Assim, postula-se que essa zona de falha pode servir como um conduto principal para a ascensão de hélio e fluidos de origem mantélica até a superfície, com o He mantélico sofrendo diluição gradual por componentes crustais à medida que migra pelo embasamento por distâncias crescentes, um padrão previamente

observado em outros locais por [Kennedy et al. \(2007\)](#), [Barry et al. \(2020\)](#), [Umeda e Ninomiya \(2009\)](#), [Klemperer et al. \(2013\)](#), [Zhang et al. \(2021\)](#) e [Klemperer et al. \(2022\)](#).

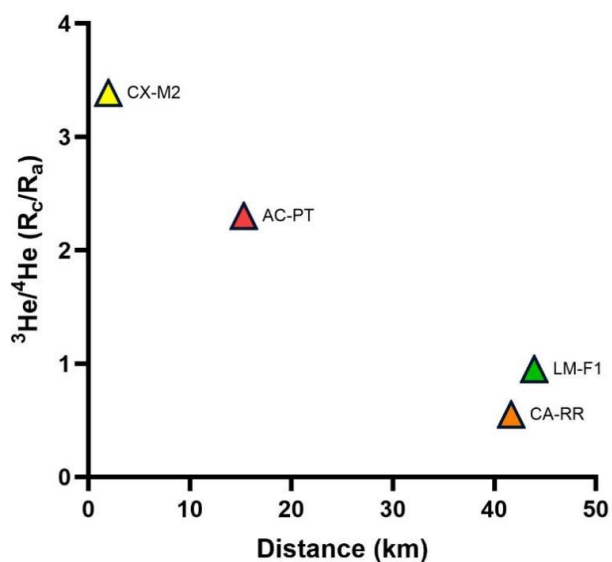


Figura 7: Razões de $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R_c/R_a) plotadas em função da distância da falha CXSZ.

4) Relação dos isótopos de hélio com as concentrações de CO_2 e $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$

As concentrações de CO_2 apresentam uma faixa estreita e não mostram correlação com $\text{CO}_2/^3\text{He}$, indicando que a adição ou perda de CO_2 tem pouca influência nos valores de $\text{CO}_2/^3\text{He}$ ([Barry et al., 2019; 2022](#)). Além disso, a [Figura 8](#) mostra a relação entre $\text{CO}_2/^3\text{He}$ e $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ nas amostras de nascentes. Também são apresentados dados de membros-fonte (*end-members*) de basaltos de dorsais meso-oceânicas (*MORBs*), sedimentos orgânicos (*Sediments*) e carbonatos de calcário marinho (*Carbonates*), conforme relatado por [Sano & Marty \(1995\)](#) e [Barry et al. \(2021\)](#). Os dados de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ foram extraídos do relatório técnico da [CODEMGE \(2018\)](#), com base em CO_2 obtido a partir de amostras de água coletadas em 2018 e analisadas por espectrometria de massas com acelerador. Os dados combinados de $\text{CO}_2/^3\text{He}$ e $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ se distribuem próximos à linha de mistura binária manto-carbonato, indicando uma mistura de carbono e hélio de origem mantélica e carbonática. No entanto, observa-se que não há registros confirmados de rochas carbonáticas na área, sendo possível que essa assinatura isotopicamente enriquecida em carbono esteja relacionada a carbonatos paleoproterozoicos. Por exemplo, a Formação Gandarela, pertencente ao Supergrupo Minas, é predominantemente

composta por carbonatos de águas rasas, datados em $2,42 \pm 0,02$ bilhões de anos (Babinski et al., 1995; Sial et al., 2000). As assinaturas de $\delta^{13}\text{C}$ dessas rochas variam de $-1,6$ a $+0,4$ ‰_{PDB} (Sial et al., 2000), valores próximos às assinaturas de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ medidas nas águas das nascentes analisadas. Essa interpretação é consistente com as assinaturas de hélio observadas, nas quais a razão $^3\text{He}/^4\text{He}$ é modificada pela adição de ^4He durante a migração do gás através da crosta até a superfície. No entanto, nossos resultados indicam que as origens do CO_2 e do He nas águas das nascentes amostradas diferem significativamente e, portanto, CO_2 e He parecem estar desacoplados.

Dados de Ferraz et al. (2019), obtidos a partir de amostras gasosas de acumulações de petróleo offshore da Bacia de Santos (a aproximadamente 400 km de distância do Circuito das Águas), também estão representados na Figura 8. Em contraste com os nossos dados, essas assinaturas mostram uma forte influência de fluidos mantélicos, provavelmente relacionada ao afinamento da crosta continental no Platô de São Paulo, o que teria possibilitado a ascensão de materiais de origem mantélica até os níveis superiores da crosta (Ferraz et al., 2019). Isso indica que o CO_2 do Circuito das Águas se originou, predominantemente, de fontes distintas daquelas que geraram o CO_2 da Bacia de Santos.

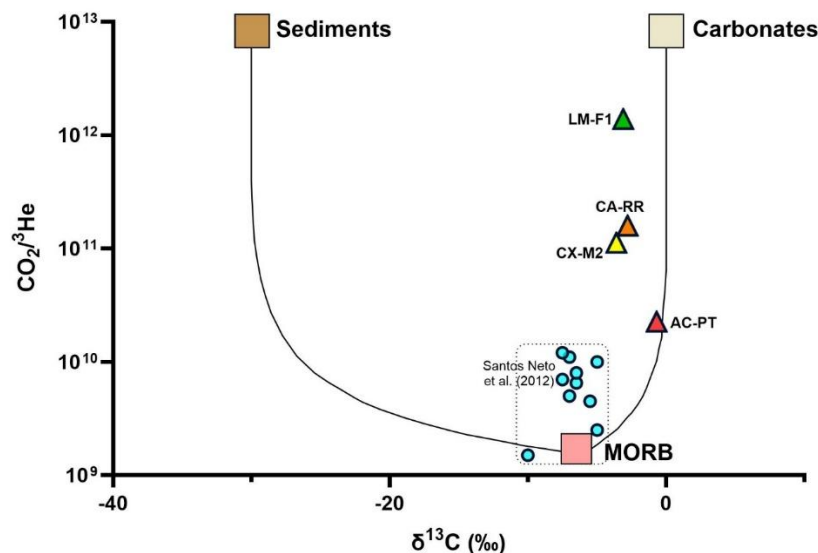


Figura 8: Razão de $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ versus valores de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ para amostras de gás dissolvido, juntamente com os membros-fonte de CO_2 do manto (MORB), carbonatos (Carbonates) e sedimentos orgânicos (Sediments), conforme Sano & Marty (1995) e Barry et al. (2022).

5) Implicações sobre as origens do CO₂ e do He e a geologia regional

O magmatismo anorogênico é caracterizado pela geração de pequenos volumes de magmas alcalinos e está relacionado a mudanças na dinâmica das placas tectônicas. Províncias de magmatismo anorogênico estão situadas sobre estruturas profundas e pré-existentes, que permaneceram geologicamente ativas ao longo do tempo (Ferroni et al., 2018; Bailey & Woolley, 2005). No Brasil, as províncias alcalinas fanerozoicas mais significativas são localizadas próximas à borda norte da Bacia do Paraná e ao longo da margem continental (Almeida, 1981; Ulbrich & Gomes, 1981). Um aspecto importante dessas províncias alcalinas é sua relação com estruturas crustais, já que as intrusões são controladas, alinhadas e alongadas de acordo com zonas de fraqueza pré-existentes no embasamento cristalino (Almeida, 1983; Riccomini et al., 2005; Ferroni et al., 2018).

Conforme mencionado anteriormente, diques máficos e intrusões alcalinas do Cretáceo e Paleógeno também estão presentes no arcabouço estratigráfico da região do Circuito das Águas. Nessa área, destaca-se a intrusão de Caxambu, que forma o Morro de Caxambu, composto por brechas, traquitos e sienitos afaníticos (CODEMGE, 2018). A já mencionada zona de cisalhamento transcorrente de Caxambu (CXSZ), que corta a região com orientação NE-SW, é uma zona de cisalhamento transcorrente dextral com cerca de 150 km de extensão e um deslocamento horizontal máximo de aproximadamente 20 km em sua porção central (Figura 1). Essa zona de cisalhamento intercepta todas as demais estruturas das rochas adjacentes, incluindo as intrusões do Morro de Caxambu (Trouw et al., 2003 e 2008; Trouw et al., 2013).

Descobertas recentes da plataforma continental norte do Mar do Sul da China indicam a presença abundante de hélio e CO₂ de origem mantélica em áreas com afinamento crustal, com espessura inferior a 26 km e fluxo de calor elevado acima de 61,2 mW/m². Essa região é marcada por sistemas de falhas complexos (Li et al., 2008), semelhantes aos observados na porção offshore do perfil geológico esquemático do Sudeste do Brasil (Figura 9). Ferraz et al. (2019) e Gamboa et al. (2019) documentaram a injeção de material rico em CO₂ de origem mantélica na porção offshore da Bacia de Santos, especificamente no Platô de São Paulo, a aproximadamente 400 km do Circuito das Águas. O afinamento da crosta e as zonas de fraqueza na litosfera (ou seja, falhas e fraturas) facilitaram a ascensão desse material até níveis superiores, onde ficou retido em reservatórios. Na porção

continental do Circuito das Águas de Minas Gerais, não há evidências de afinamento crustal que expliquem um evento semelhante. Estimamos que a espessura da crosta na área de estudo esteja entre 37,5 e 40,4 km, com base na interpolação de dados de Assumpção et al. (2002) e Assumpção et al. (2013). As diferenças observadas nas razões $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ versus $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ entre as Bacias de Santos e de Campos (Ferraz et al., 2019) e a nossa área de estudo (Figura 8) mostram claramente um empobrecimento significativo em hélio de origem mantélica. Por essa razão, interpretamos os principais segmentos de falhas da CXSZ como condutos que permitiram a ascensão de material magmático rico em CO_2 , que posteriormente enriqueceu as nascentes da região do Circuito das Águas (Ferroni et al., 2018).

Comparações entre assinaturas isotópicas de estrôncio (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$) obtidas das amostras de águas minerais e aquelas das rochas regionais (quartzo, xisto, anfibólito e rochas vulcânicas alcalinas) foram apresentadas em CODEMGE (2018). Notavelmente, foi identificada uma forte correspondência entre a assinatura isotópica de Sr das águas do Parque de Caxambu (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ entre 0,7061 e 0,7069) e as rochas alcalinas da estrutura vulcânica do Morro do Caxambu (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ entre 0,7076 e 0,7255). As assinaturas isotópicas das águas minerais de Cambuquira, Contendas e Lambari mostraram correspondência com as rochas regionais (quartzo, xisto e anfibólito) associadas aos respectivos aquíferos.

As zonas de fratura crustal, especialmente grandes zonas de cisalhamento como a Zona de Cisalhamento de Caxambu, provavelmente controlam a distribuição dos principais condutos verticais para a migração de CO_2 e He. Estudos anteriores demonstraram que as assinaturas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ das águas são características de águas meteóricas antigas que passaram por circulação profunda (CODEMGE, 2018). Isso sugere que o transporte do CO_2 de sua fonte profunda até a superfície envolve migração na forma de uma fase gasosa separada, com dissolução nas águas meteóricas em profundidades consideráveis.

Estudos recentes (Gernon et al., 2023, 2024) também mostraram que magmas alcalinos e kimberlitos ao longo de margens continentais rifteadas provavelmente se originam de instabilidades convectivas que se desenvolvem após a fragmentação continental. Esses estudos sugerem que os limites acentuados entre litosfera e astenosfera formados durante o rifteamento podem migrar centenas de quilômetros para o interior a partir das zonas de rifte. Tais instabilidades podem persistir por dezenas de milhões de anos, levando à delaminação da camada de fronteira térmica

da litosfera cratônica. Como resultado, a litosfera basal deslocada é substituída por uma mistura quente e ascendente da astenosfera com manto litosférico rico em voláteis reciclados, desencadeando fusão parcial por decompressão. Quando esse magma interage com litologias ricas em carbonato na crosta inferior, reações de descarbonação podem liberar quantidades significativas de CO₂.

No entanto, considerando os valores medidos de ³He/⁴He e CO₂/³He em nossas amostras e as contribuições mantélicas inferidas a partir desses dados, supõe-se que frações de He e CO₂ estão constantemente sendo fornecidas pelo manto. Se o He de origem mantélica fosse armazenado por um longo período, esperaríamos razões ³He/⁴He significativamente menores devido ao acúmulo de ⁴He radiogênico proveniente da crosta (Pinti & Marty, 1998; Barry et al., 2025). Sob essa perspectiva, frações do CO₂ na região do Circuito das Águas compartilham a mesma origem do CO₂ encontrado na Bacia de Santos, ambos sendo consequência da fragmentação da Gondwana.

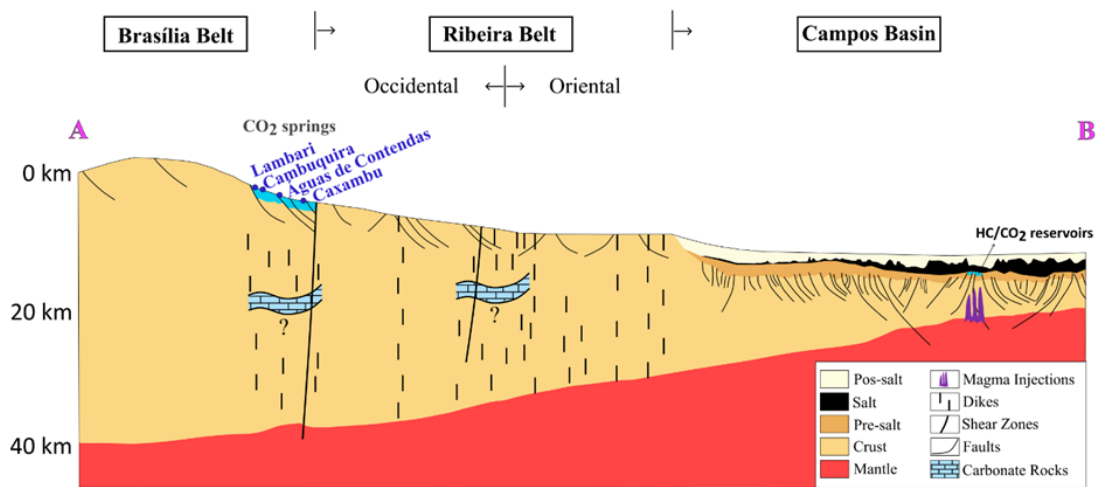


Figura 9: Perfil geológico ilustrativo. A seção offshore foi adaptada de Ros et al. (2017) e Gamboa et al. (2019), enquanto a seção continental foi modificada a partir de Zalán et al. (2011), Assumpção et al. (2013) e Ferroni et al. (2018). Nota-se que o afinamento da crosta na seção offshore permitiu a formação de reservatórios de hidrocarbonetos e CO₂ (HC/CO₂), enquanto na seção continental, o enriquecimento em CO₂ foi facilitado pela combinação de zona de cisalhamento, falhas e diques. Assume-se a presença de rochas carbonáticas crustais em contato com as zonas de cisalhamento, uma vez que as assinaturas de CO₂/³He e δ¹³C(CO₂) nas águas das nascentes indicam uma contribuição significativa de CO₂ derivado de carbonatos.

6) Fluxo de CO₂ através das nascentes

O fluxo mínimo de CO₂ da região de estudo para o sistema superficial foi estimado multiplicando-se a concentração de CO₂ dissolvido medida em cada parque das águas hidrominerais pela vazão total (L/s) de todas as nascentes nos respectivos parques, conforme reportado pela [CODEMGE \(2018\)](#). Os dados da [CODEMGE \(2018\)](#) fornecem valores de vazão para cada nascente nos quatro parques ao longo de vários anos, a partir dos quais foi calculada a vazão média de cada nascente. Para as nascentes nas quais a concentração de CO₂ não foi medida, assumiu-se que a concentração média de CO₂ medida em nascentes próximas, dentro do mesmo parque, seria representativa. Assim, o fluxo de CO₂ para o sistema superficial proveniente de todas as nascentes dos quatro parques foi estimado em $4,26 \times 10^6$ mol ano⁻¹, com contribuições de $1,61 \times 10^6$ mol ano⁻¹ de Caxambu, $4,6 \times 10^5$ mol ano⁻¹ de Cambuquira, $7,51 \times 10^5$ mol ano⁻¹ de Águas de Contendas e $1,44 \times 10^6$ mol ano⁻¹ de Lambari.

Esses resultados representam uma contribuição modesta, porém constante, para o balanço de CO₂ quando comparados às estimativas de fluxo de CO₂ de 3×10^8 mol ano⁻¹ de nascentes geotérmicas das Montanhas Rochosas do Colorado, nos Estados Unidos ([Karlstrom et al., 2013](#)), estimativas de fluxo de CO₂ de $\sim 10^9$ mol ano⁻¹ do norte do Novo México ([Goff & Janik, 2002](#)), de $\sim 10^{11}$ mol ano⁻¹ da região de Yellowstone, no Wyoming ([Werner & Brantley, 2003](#)), de $2,1 \times 10^{11}$ mol ano⁻¹ das Estruturas de Degaseificação Toscana-Romana e Campânia, na Itália ([Fron dini et al., 2018](#)), e do fluxo de CO₂ das dorsais mesoceânicas e vulcões continentais, estimado em $\sim 10^{12}$ mol ano⁻¹ ([Kerrick, 2001](#)). Assim, os dados obtidos do presente projeto fornecem uma linha de base essencial para estudos futuros de sequestro de carbono no Brasil, considerando a ausência de dados desse tipo previamente disponíveis para a região.

VI) CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo deste projeto de pós-doutorado — desenvolver um método analítico rápido, preciso e de baixo custo para a análise de gases dissolvidos em águas subterrâneas, bem como de gases livres na zona vadosa — foi alcançado. A abordagem desenvolvida de amostragem e análise permite a determinação independente de gases nobres em águas subterrâneas, abrindo caminho para futuros estudos no instituto como reconstruções de temperaturas de gases nobres

(fornecendo estimativas confiáveis de paleotemperaturas), avaliações da dinâmica de fluxo e do tempo de residência da água subterrânea, identificação de padrões de mistura entre aquíferos, avaliação das flutuações do nível freático, rastreamento de CO₂ em sistemas naturais e em locais de captura de carbono, além de investigações sobre os processos físicos e químicos em aquíferos contaminados por petróleo.

Além disso, o objetivo aplicado de investigar a origem do CO₂ nas águas de nascente do Circuito das Águas (Complexo Caxambu, MG) foi realizado com sucesso e resultou em uma publicação na revista *Chemical Geology* (ANEXO I). Este estudo representa a primeira tentativa de utilizar dados de abundância e isótopos de gases nobres para revelar as origens e os mecanismos de transporte de CO₂ e He nas nascentes do Circuito das Águas de Minas Gerais. Devido às concentrações significativamente mais altas de He, aos valores de ³He/⁴He e ⁴He/²⁰Ne nas amostras de água em comparação com os valores atmosféricos correspondentes, assume-se uma origem profunda e o acúmulo gradual de ⁴He radiogênico nas águas. Os valores de ³He/⁴He corrigidos para o ar indicam uma mistura de contribuições voláteis da crosta e do manto. A água mineral do Parque de Caxambu, situado junto à zona de cisalhamento transcorrente destal de Caxambu, apresentou os maiores valores de ³He/⁴He e a maior contribuição mantélica entre todas as fontes analisadas (42%). Foi observada uma diminuição consistente dos valores de ³He/⁴He com o aumento da distância em relação à zona de cisalhamento de Caxambu, sugerindo que essa zona e as falhas associadas atuam como condutos para a ascensão de He e CO₂ de origem mantélica. Concluiu-se que segmentos principais de falhas ao longo da zona de cisalhamento de Caxambu servem como vias preferenciais para a ascensão de CO₂ e He oriundos do manto, enriquecendo continuamente as fontes da região do Circuito das Águas. No entanto, os resultados indicam um desacoplamento significativo entre as fontes de He e de CO₂, o que implica uma menor contribuição mantélica para o fluxo de CO₂. As razões CO₂/³He e as assinaturas de δ¹³C(CO₂) apontam para uma contribuição significativa de carbonatos crustais para o CO₂, embora até o momento não tenham sido confirmadas litologias carbonáticas na região.

No entanto, o segundo objetivo de aplicação de avaliar a degradação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo não foi realizada dentro do escopo deste trabalho devido a limitações logísticas e dificuldades de acesso às áreas contaminadas, o que comprometeu a coleta de amostras representativas e a implementação das análises planejadas.

VII) ATIVIDADES COMPLEMENTARES

Além das atividades realizadas no âmbito deste projeto, o candidato apresenta comprovação de atividades complementares, como a publicação e preparação de artigos internacionais

1) Artigos publicados

- i) **Gemeiner, H.**, Menegário, A. A., Eismann, C. E., Elias, L. P., Pedrobom, J. H., Dourado, T. D. A., Chang, H. K., Tomazini da Conceição, F. & Moruzzi, R. B. (2023). *Combining ultrafiltration and diffusive gradients in thin films techniques for speciation/fractionation of Cu and Zn in cytosol of liver of Nile tilapia (Oreochromis niloticus)*. Metallomics, 15(4), mfad018.
<https://doi.org/10.1093/mtomcs/mfad018>.
- ii) dos Santos Lima, G., Menegario, A. A., Suarez, C. A., Kamazuka, S. H., **Gemeiner, H.**, Sánchez-Sarmiento, A. M., Ferioli, R. B. & Barreto, A. S. (2023). *Pelagic and estuarine birds as sentinels of metal (loid)s in the South Atlantic Ocean: Ecological niches as main factors acting on bioaccumulation*. Environmental Pollution, 326, 121452.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121452>.
- iii) Moreira, L. F. P. P., de Oliveira Junior, E. G., Zanatta, M. B. T., Menegário, A. A., & **Gemeiner, H.** (2023). *Use of carminic acid immobilized in agarose gel as a binding phase for DGT: A new approach for determinations of rare earth elements*. Analytica Chimica Acta, 1263, 341259.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341259>.
- iv) Venciguerra, L. S., dos Santos Lima, G., da Silva, I. C. P., **Gemeiner, H.**, Zanatta, M. B. T., & Menegário, A. A. (2023). *Fractionation and speciation of metals in lakes formed by abandoned clay pits from industrial effluents (Santa Gertrudes, São Paulo, Brazil) using the diffusive gradient in thin films (DGT) technique*. Chemosphere, 341, 139948. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139948>.

- v) dos Santos Lima, G., Suarez, C. A., **Gemeiner, H.**, Serafini, P. P., de Deus, J. P. A., Viana, J. L. M., & Menegario, A. A. (2025). *Potentially toxic elements (PTEs) in seabirds foraging across a heterogeneous landscape: Cross-species bioaccumulation patterns*. Environmental Pollution, 367, 125609.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125609>.
- vi) Zanatta, M. B., Hernandez, I. J. P., **Gemeiner, H.**, Menegário, A. A., Chang, H. K., Caleffi, S., & Pereira, T. A. (2025). *Bioavailability Assessment of Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in Soils Affected by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Phytoscreening*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 36(9), e-20250080.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20250080>.
- vii) **Gemeiner, H.**, Chang, H. K., Alcara, L. N., Reis, M. M., Barry, P. H., & Menegário, A. A. (2025). *Tracing CO₂ and helium origins of mineral spring water of the water circuit of Minas Gerais in southeastern Brazil*. Chemical Geology, 122939.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2025.122939>.

2) Participação em eventos científicos

- i) Participação do curso de treinamento online ministrado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) sobre o uso de gases nobres em estudos hidrológicos entre 02 e 05 de maio de 2023. (ANEXO II)
- ii) Participação e apresentação de palestra no Third Workshop on Inorganic Mass Spectrometry (III WIMS) - First Workshop on TCE (I WTCE) entre 18 a 22 de junho de 2023 em Rio Claro (SP). (ANEXO III)
- iii) Participação no curso de treinamento presencial ministrado e realizado na Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA),

Viena, Austria, sobre o uso de gases nobres em estudos hidrológicos entre 09 e 13 de outubro de 2023 (ANEXO IV).

- iv) Participação no curso de treinamento presencial sobre o analisador de isotopos de carbono QC-TILDAS-CS na sede do fornecedor Aerodyne Inc. em Billerica, EUA, entre 23 e 27 de outubro 2023. (ANEXO V)

3) Participações em comissões julgadoras e examinadoras

- i) Membro titular da Comissão Examinadora do Exame de Qualificação do candidato Lucas Pellgerini Elias. Curso de Doutorado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP Rio Claro, SP. Avaliação da biogeodisponibilidade e transferência de elementos tecnologicamente críticos no sistema solo-planta em área de mineração, 11/06/2024. (ANEXO VI)

VIII) REFERÊNCIAS

Aeschbach-Hertig, W., El-Gamal, H., Wieser, M., & Palcsu, L., 2008. Modeling excess air and degassing in groundwater by equilibrium partitioning with a gas phase. *Water Resources Research*, 44(8).

Aeschbach-Hertig, W., Solomon, D.K., 2013. Noble gas thermometry in groundwater hydrology, 81-122. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28836-4_5.

Aka, F.T., Kusakabe, M., Nagao, K., Tanyileke, G., 2001. Noble gas isotopic compositions and water/gas chemistry of soda springs from the islands of Bioko, São Tomé and Annobon, along with Cameroon Volcanic Line, West Africa. *Applied Geochemistry*, 16, 323-338, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00037-8).

Alita, T.T., 2017. Alteração hidrotermal tipo Skarn do contato intrusivo do Gabro de Apiaí e Metassedimentos da Formação Gorutuba: Município de Apiaí-SP. Dissertation, Campinas State University, 59.

Almeida, F.F.M, Amaral, G., Cordani, U., Kawashita, K., 1973. The Precambrian Evolution of South America Cratonic Margin South of Amazon River, in: *The South Atlantic*, Spring Boston, 411-446. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3030-1_11.

Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*, 17, 1-29. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(81\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9).

Almeida, J.C.H., Heilbron, M.C.P.L., da Silva, R., Júnior, D.D.L.M., Tetzner, W., 2013. Guia de campo na Área Continental do Alto de Cabo Frio. Bol. Geociencias Petrobras, 21, pp. 325–355.

Assumpção, M., James, D., Snoke, A., 2002. Crustal thicknesses in SE Brazilian Shield by receiver function analysis: Implications for isostatic compensation. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 107(B1), ESE-2. <https://doi.org/10.1029/2001JB000422>.

Assumpção, M., Feng, M., Tassara, A., Julia, J., 2013. Models of crustal thickness for South America from seismic refraction, receiver functions and surface wave tomography. Tectonophysics 609, 82-96. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2012.11.014>.

Babinski, M., Chemale Jr, F., & Van Schmus, W. R., 1995. The PB/PB age of the minas supergroup carbonate rocks, quadrilatero FERRIFERO, BRAZIL. *Precambrian Research*, 72(3-4), 235-245. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00091-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00091-5).

Bailey, D. K., & Woolley, A. R. (2005). Repeated, synchronous magmatism within Africa: Timing, magnetic reversals, and global tectonics. *SPECIAL PAPERS-GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA*, 388, 365.

Ballentine, C.J., Burgess, R., Marty, B., 2002. Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust, in: Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R. (Eds.), Noble Gases in Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington D.C., 271-409. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.13>.

Ballentine, C.J., Burnard, P.G., 2002. Production, release and transport of noble gases in the continental crust, in: Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R. (Eds.), Noble Gases in Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington D.C. 481-538. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.12>.

Barry, P.H., Bekaert, D.V., Krantz, J.A., Halldórsson, S.A., de Moor, J.M., Fischer, T.P., Werner, C., Kelly, P. J., Seltzer, A.M., Franz, B.P., Kulongoski, J.T., 2021. Helium-carbon systematics of groundwaters in the Lassen Peak Region. *Chemical Geology*, 584, Article 120535. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120535>.

Barry, P.H., De Moor, J.M., Broadley, M.W., Seltzer, A.M., Bekaert, D.V., Patil, K., Bartels, C.G.E., Young, E.D., Longworth, B.E., Barosa, B. and Bastianoni, A., 2025. Carbon, nitrogen, and noble gas isotopes reveal deep volatile signatures in thermal springs in the Central Volcanic Zone (CVZ) of the Andes. *Earth and Planetary Science Letters*, 651, p.119169. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.119169>.

Barry, P.H., De Moor, J.M., Giovannelli, D., Schrenk, M., Hummer, D.R., Lopez, T., Pratt, C.A., Segura, Y.A., Battaglia, A., Beaudry, P. and Bini, G., 2019. Forearc carbon sink reduces long-term volatile recycling into the mantle. *Nature*, 568(7753), pp.487-492. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1131-5>.

Barry, P.H., De Moor, J.M., Chiodi, A., Aguilera, F., Hudak, M.R., Bekaert, D.V., Turner, S.J., Curtice, J., Seltzer, A.M., Jessen, G.L., Osses, E., Blamey, J.M., Amenábar, M.J., Selci, M., Cascone, M., Bastianoni, A., Nakagawa, M., Filipovich, R., Bustos, E., Schrenk, M.O., Buongiorno, J., Ramírez, C.J., Rogers, T.J., Lloyd, K.G., Giovannelli, D., 2022. The helium and carbon isotope characteristics of the Andean Convergent

Margin, *Frontiers in Earth Science*, 10, Special Issue: Volcanism in the Central Volcanic Zone of the Andes. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.897267>.

Barry, P.H., Hilton, D.R., Fischer, T.P., De Moor, J.M., Mangasini, F. and Ramirez, C., 2013. Helium and carbon isotope systematics of cold “mazuku” CO₂ vents and hydrothermal gases and fluids from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. *Chemical Geology*, 339, pp.141-156. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.003>.

Barry, P.H., Negrete-Aranda, R., Spelz, R.M., Seltzer, A.M., Bekaert, D.V., Virrueta, C., Kulongoski, J.T., 2020. Volatile sources, sinks and pathways: a helium-carbon isotope study of Baja California fluids and gases. *Chemical Geology*, 550, Article 119722. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119722>.

Beato, D.A.C., Oliveira, F.A.R., Viana, H.S., 1998. Projeto Circuito das Águas do Estado de Minas Gerais: estudos geoambientais das fontes hidrominerais de Cambuquira, Caxambu, Conceição do Rio Verde, Lambari e São Lourenço. Belo Horizonte, SEME/CPRM, 142.

Bekaert, D.V., Barry, P.H., Broadley, M.W., Byrne, D.J., Marty, B., Ramírez, C.J., de Moor, J.M., Rodriguez, A., Hudak, M.R., Sunhas, A.V., Halldórsson, S. A., Jessen, G.L., Blamey, J.M., Stefánsson, A., Cracausi, A., Lloyd, K.G., Giovannelli, D., Seltzer, A.M., 2023. Ultrahigh-precision noble gas isotope analyses reveal pervasive subsurface fractionation in hydrothermal systems. *Science Advances*, 9, Article 2566. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adg2566>.

Campos Neto, M.C., Caby, R., 2000. Terrane accretion and upward extrusion of high-pressure granulites in the Neoproterozoic nappes of southeast Brazil. *Petrological and structural constraints*. *Tectonics*, 19, 669-687. <https://doi.org/10.1029/1999TC900065>.

Campos Neto, M.C., Figueiredo, M.C.H., 1995. The Rio Doce Orogeny, Southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 8, 143-162. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(95\)00002-W](https://doi.org/10.1016/0895-9811(95)00002-W).

Cartwright, I., Weaver, T., Tweed, S., Ahearne, D., Cooper, M., Cooper, M., Czapnik, K., Tranter, J., 2002. Stable isotope geochemistry of cold CO₂-bearing mineral spring waters, Daylesford, Victoria, Australia: sources of gas and water and links with waning volcanism. *Chemical Geology*, 185, 71-91. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00397-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00397-7).

CODEMGE, 2018. SIGA, Circuito das Águas: Caracterização geoambiental, geológica, geofísica, hidrogeológica e hidrogeoquímica do Circuito das Águas de Minas Gerais, com ênfase nos parques hidrominerais de Caxambu, Cambuquira, Marimbeiro, Contendas e Lambari, first ed. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.codemge.com.br/wp-content/uploads/2019/07/siga-circuito-das-aguas-100719.pdf>

Cordani, U.G., 1973. Evolução geológica pré-cambriana da faixa costeira do Brasil entre Salvador e Vitória. Habilitation Thesis, University of São Paulo. Brazil, 80. <https://doi.org/10.11606/T.44.2013.tde-07112013-151714>.

Corrales, F.F.P., 2019. Evolução geotectônica dos stocks Neoproterozoicos Marceleza e Leopoldina, remanescentes de arcos magmáticos continentais nos Orógenos Ribeira e Araçuaí: implicações geotectônicas na Província Mantiqueira. Doctoral Thesis, Rio de Janeiro State University, 219. <http://www.btd.uerj.br/handle/1/17180>.

Costa, N.B.D.O.R., 1996. Projeto Circuito das águas. Estudos Geotécnicos de Caxambu. CPRM, Minas Gerais.

Craig, H., Lupton, J.E., Horibe, Y., 1978. A mantle helium component in circum-Pacific volcanic gases: Hakone, the Marianas, and Mt. Lassen, in: E. V. Alexander and M. Ozima (Eds.), *Advances in Earth and Planetary Sciences*, 3. Terrestrial rare gases, Center for Academic Publications, Japan Scientific Press, Tokyo, 3-16. https://doi.org/10.1007/978-94-010-9828-1_1.

Damatto, S.R., 2021. Inorganic Chemical Composition by X-Ray Fluorescence Spectrometry of the Mineral Waters from the Minas Gerais Water Circuit, Brazil. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 9, 1-19. <https://doi.org/10.15392/brjs.v9i7A.1528>.

de Almeida, F. F. (1983). Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozóicas da região meridional da Plataforma Sul-Americana. *Revista Brasileira de Geociências*, 13(3), 139-158. Disponível em: <https://scholar.archive.org/work/qtugm2zhynqobbehwlekfaj22i/access/wayback/http://www.ppegeo.igc.usp.br:80/index.php/rbg/article/download/12148/11694>.

Ebert, H., 1971. Os Paraibides entre São João del Rei, Minas Gerais e Itapira, São Paulo, e a bifurcação entre Paraibides e Araxaldes. In: CONGR. BRAS". GEOLOGIA, 25, São Paulo, 1971. Boletim Especial São Paulo, SBG, 1, 177-178.

Gemeiner, H., Teramoto, E.H., Veroslavsky, G., Chang, H.K., 2025. Using Dissolved Noble Gases to Characterize the Groundwaters of the Southern Portion of the Guarani Aquifer System at the Brazil-Uruguay Border Region. *Science of The Total Environment*, 966, 178690. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178690>.

Ferraz, A., Gamboa, L., Neto, E.V.D. S., Baptista, R., 2019. Crustal structure and CO₂ occurrences in the Brazilian basins. Interpretation. *Special Section Wastewater and CO₂ Injection*, 7, 37-45. <https://doi.org/10.1190/INT-2019-0038.1>.

Ferroni, F.R., Mello, C.L., Destro, N., 2018. Tectonic control on the Cabo Frio anorogenic magmatic lineament, Southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 83, 37-54. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.11.001>.

Froncini, F., Cardellini, C., Caliro, S., Beddini, G., Rosiello, A., & Chiodini, G., 2019. Measuring and interpreting CO₂ fluxes at regional scale: the case of the Apennines, Italy. *Journal of the Geological Society*, 176(2), 408-416. <https://doi.org/10.1144/jgs2017-16>.

Gamboa, L., Ferraz, A., Baptista, R., Santos Neto, E. V., 2019. Geotectonic Controls on CO₂ Formation and Distribution Processes in the Brazilian Pre-Salt Basins. *Geosciences*, 9, 252. <https://doi.org/10.3390/geosciences9060252>.

- Gernon, T. M., Hincks, T. K., Brune, S., Braun, J., Jones, S. M., Keir, D., ... & Glerum, A. 2024. Coevolution of craton margins and interiors during continental break-up. *Nature*, 632(8024), 327-335. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07717-1>.
- Gernon, T. M., Jones, S. M., Brune, S., Hincks, T. K., Palmer, M. R., Schumacher, J. C., ... & Glerum, A., 2023. Rift-induced disruption of cratonic keels drives kimberlite volcanism. *Nature*, 620(7973), 344-350. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07717-1>.
- Gilfillan, S.M., Ballentine, C.J., Holland, G., Blagburn, D., Lollar, B.S., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M., 2008. The noble gas geochemistry of natural CO₂ gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1174-1198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.009>.
- Gilfillan, S.M. V., Györe, D., Flude, S., Johnson, G., Bond, C.E., Hicks, N., Lister, R., Jones, D.G., Kremer, Y., Haszeldine, R.S., Stuart, F.M., 2019. Noble gases confirm plume-related mantle degassing beneath Southern Africa. *Nature Communications*, 10, Article 5028. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12944-6>.
- Gilfillan, S.M., Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Shipton, Z.K., Nelson, S.T., Poreda, R.J., 2011. He and Ne as tracers of natural CO₂ migration up a fault from a deep reservoir. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 1507-1516. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.08.008>.
- Goff, F., & Janik, C.J., 2002. Gas geochemistry of the Valles caldera region, New Mexico and comparisons with gases at Yellowstone, Long Valley and other geothermal systems. *Journal of volcanology and geothermal research*, 116(3-4), 299-323. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(02\)00222-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(02)00222-6).
- Graham, D.W., 2002. Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 47, 247-317. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.8>.
- Györe, D., Pujol, M., Gilfillan, S.M., & Stuart, F.M., 2021. Noble gases constrain the origin, age and fate of CO₂ in the Vaca Muerta Shale in the Neuquén Basin (Argentina). *Chemical Geology*, 577, Article 120294. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120294>.
- Heilbron, M., Mohriak, W., Valeriano, C.M., Milani, E., Almeida, J.C.H., Tupinambá, M., 2000. From collision to extension: the roots of the southeastern continental margin of Brazil., in: Talwani, M.; Mohriak, W. (Eds.). *Atlantic rifts and continental margins*. Washington, DC: American Geophysical Union, Geophysical Monograph Series, 115, pp. 1-34. <https://doi.org/10.1029/GM115p0001>.
- Heilbron, M., Ribeiro, A., Valeriano, C.M., Paciullo, F.V., Almeida, J.C.H., Trouw, R.J.A., Tupinambá, M. Eirado Silva, L.G., 2017. The Ribeira Belt, in: Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkimim, F.F. (Eds.), *São Francisco Craton, Eastern Brazil: Tectonic Genealogy of a Miniature Continent*, Springer Nature, Switzerland, 277-302. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01715-0>.
- Heilbron, M., Valeriano, C.D.M., Tassinari, C.C.G., Almeida, J., Tupinamba, M., Siga Jr, O., Trouw, R., 2008. Correlation of Neoproterozoic terranes between the Ribeira

Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. Geological Society, London, Special Publications, 294, 211-237. <https://doi.org/10.1144/SP294.12>.

Heilbron, M., Valeriano, C.D.M., Valladares, C.S., Machado, N., 1995. A orogênese brasileira no segmento central da Faixa Ribeira, Brasil. Brazilian Journal of Geology, 25, 249-266. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1996249266>.

Hilton, D.R., 1996. The helium and carbon isotope systematics of a continental geothermal system: results from monitoring studies at Long Valley caldera (California, USA). Chemical Geology, 127, 269-295. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00134-4).

Italiano, F., Yuce, G., Uysal, I. T., Gasparon, M., & Morelli, G., 2014. Insights into mantle-type volatiles contribution from dissolved gases in artesian waters of the Great Artesian Basin, Australia. Chemical Geology, 378, 75-88. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.013>.

Ju, Y., Gilfillan, S.M., Lee, S.S., Kaown, D., Hahm, D., Lee, S., Park, I.W., Ha, S.S., Park, K., Do, H.K., Yun, S.T, Lee, K. K., 2020. Application of noble gas tracers to identify the retention mechanisms of CO₂ migrated from a deep reservoir into shallow groundwater. International Journal of Greenhouse Gas Control, 97, Article 103041. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103041>.

Karlstrom, K.E., Crossey, L.J., Hilton, D.R., Barry, P.H., 2013. Mantle ³He and CO₂ degassing in carbonic and geothermal springs of Colorado and implications for neotectonics of the Rocky Mountains. Geology, 41, 495-498. <https://doi.org/10.1130/G34007.1>.

Karolyte, R., Johnson, G., Györe, D., Serno, S., Flude, S., Stuart, F.M., Chivas, A.R., Boyce, A., Gilfillan, S.M., 2019. Tracing the migration of mantle CO₂ in gas fields and mineral water springs in south-east Australia using noble gas and stable isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 259, 109-128. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.002>.

Kennedy, B. M., & Van Soest, M. C., 2007. Flow of mantle fluids through the ductile lower crust: helium isotope trends. Science, 318(5855), 1433-1436. [DOI: 10.1126/science.1147537](https://doi.org/10.1126/science.1147537)

Kerrick, D.M., 2001. Present and past nonanthropogenic CO₂ degassing from the solid Earth. Reviews of Geophysics, 39(4), 565-585. <https://doi.org/10.1029/2001RG000105>.

Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Stute, M., 2002. Noble gases in lakes and ground waters, in: Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R. (Eds) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry, Washington D. C., Min. Soc. Of Am., 47, pp. 615–700. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.14>.

Klemperer, S.L., Kennedy, B.M., Sastry, S.R., Makovsky, Y., Harinarayana, T., Leech, M.L., 2013. Mantle fluids in the Karakoram fault: Helium isotope evidence. Earth and Planetary Science Letters, 366, 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.01.013>.

- Klemperer, S. L., Zhao, P., Whyte, C. J., Darrah, T. H., Crossey, L. J., Karlstrom, K. E., ... & Ding, L. (2022). Limited underthrusting of India below Tibet: $^3\text{He}/^4\text{He}$ analysis of thermal springs locates the mantle suture in continental collision. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(12), e2113877119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113877119>.
- LaForce, T., Ennis-King, J., Boreham, C., Paterson, L., 2014. Residual CO_2 saturation estimate using noble gas tracers in a single-well field test: The CO_2 CRC Otway project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26, 9-21. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.04.009>.
- Lange, T.P., Palcsu, L., Szakács, A., Kővágó, Á., Gelencsér, O., Gál, Á., Gyila, S., Tóth, T.M., Maţenco, L., Krézsek, Cs., Lenkey, L., Szabó, Cs., Kovács, I.J., 2023. The link between lithospheric scale deformations and deep fluid emanations: Inferences from the Southeastern Carpathians, Evolving Earth, Romania. <https://doi.org/10.1016/j.eve.2023.100013>.
- Li, M., Wang, T., Liu, J., Lu, H., Wu, W., Gao, L., 2008. Occurrence and origin of carbon dioxide in the Fushan Depression, Beibuwan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 25, 500–513. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2007.07.007>.
- Mächler, L., Peter, S., Brennwald, M.S., Kipfer, R., 2013. Excess air formation as a mechanism for delivering oxygen to groundwater. *Water Resources Research*, 49, 6847-6856. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20547>.
- Mantovani, M.S.M, Quintas, M.C.L, Shukowsky, W., Brito Neves, B, 2005. Delimitation of the Paranapanema Proterozoic block: a geophysical contribution. *Episodes Journal of International Geoscience*, 28, 18-22. <https://doi.org/10.18814/epiiugs/2055/v28i1/002>.
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Aires-Barros, L., & Graça, R.C., 2000. Nature and role of CO_2 in some hot and cold $\text{HCO}_3/\text{Na}/\text{CO}_2$ -rich Portuguese mineral waters: a review and reinterpretation. *Environmental Geology*, 40, 53-63. <https://doi.org/10.1007/s002540000151>.
- Marty, B., Jambon, A., 1987. C_3He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 83(1-4), 16-26. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90047-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90047-1).
- Marty, B., Tolstikhin, I.N., 1998. CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology*, 145(3-4), 233-248. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00145-9).
- Marty, B., Zimmermann, L., 1999. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(21), 3619-3633. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00169-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00169-6).
- Meert, J. G., & Van Der Voo, R., 1997. The assembly of Gondwana 800-550 Ma. *Journal of Geodynamics*, 23(3-4), 223-235.

Meisling, K.E., Cobbold, P.R., Mount, V.S., 2001. Segmentation of an obliquely rifted margin, Campos and Santos basins, southeastern Brazil. AAPG Bulletin, 85, 1903-1924. <https://doi.org/10.1306/8626D0A9-173B-11D7-8645000102C1865D>.

Meneghini, A.A., Wakasugi D.S. M., Santos, A.B. dos, Damatto, S.R., Salvador, V.L.R., 2019. Inorganic chemical elements determined in mineral water springs from the water circuit of Minas Gerais, Brazil by X-ray fluorescence spectrometry, in: Internacional Atlantic Conference - INAC 2019, Santos, SP. Anais International Nuclear Atlantic Conference 2019, 529-540.

Morrison, P., Pine, J., 1955. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. Annals of the New York Academy of Sciences, 62, 71-92. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1955.tb35366.x>

Paciullo F.V.P., Ribeiro A., Andreis R.R., Trouw R.A.J., 2000. The Andrelândia basin, a neoproterozoic intraplate continental margin, southern Brasília Belt, Brazil. Revista Brasileira de Geociências, 30, 200-202. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2000301200202>.

Pinti, D. L., & Marty, B. (1998). The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. Geological Society, London, Special Publications, 144(1), 53-68. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1998.144.01.05>.

Ribeiro, A., Teixeira, W., Dussin, I.A., Ávila, C.A., Nascimento, D., 2013. U–Pb LA-ICP-MS detrital zircon ages of the São João del Rei and Carandaí basins: new evidence of intermittent Proterozoic rifting in the São Francisco paleocontinent. Gondwana Research, 24, 713-726. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.12.016>.

Riccomini, C., Velázquez, V. F., & Gomes, C. B. (2005). Tectonic controls of the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in central-southeastern Brazilian Platform. Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform, 123, 31-56. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/bitstreams/3a4d3632-b844-4fa2-b727-d5be5fd41580#page=27>

Ring, U., Uysal, I. T., Yüce, G., Ünal-İmer, E., Italiano, F., Imer, A., & Zhao, J. X., 2016. Recent mantle degassing recorded by carbonic spring deposits along sinistral strike-slip faults, south-central Australia. Earth and Planetary Science Letters, 454, 304-318. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.09.017>.

Ros, E., Pérez-Gussinyé, M., Araújo, M., Thoaldo, R. M., Andrés-Martínez, M., Morgan, J.P., 2017. Lower crustal strength controls on melting and serpentinization at magma-poor margins: potential implications for the South Atlantic. Geochemistry Geophysics, Geosystems, 18, 4538–4557. <https://doi.org/10.1002/2017GC007212>.

Sano, Y., Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chemical Geology, 119, 265-274. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00097-R](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00097-R).

Santos, L.A.B., Damatto, S.R., 2017. Determination of the ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ²¹⁰Pb concentrations in the mineral water springs from Water Parks of Cambuquira and Marimbeiro, Minas Gerais and Assessment of the Committed Effective Doses, in: International Nuclear Atlantic Conference INAC 2017, Belo Horizonte.

- Sial, A. N., Ferreira, V. P., De Almeida, A. R., Romano, A. W., Parente, C. V., Da Costa, M. L., & Santos, V. H., 2000. Carbon isotope fluctuations in Precambrian carbonate sequences of several localities in Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 72, 539-558. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652000000400006>.
- Torgersen, T., Clarke, W.B., 1985. Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2445-2454. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90011-0).
- Trouw, C.C., de Medeiros, F.F.F., Trouw, R. A.J., 2008. Evolução tectônica da Zona de Cisalhamento Caxambu, MG. *Brazilian Journal of Geology*, 37, 767-776. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2007374767776>.
- Trouw R.A.J., Heilbron M., Ribeiro A., Paciullo F.V.P., Valeriano C.M., Almeida, J.C.H., Tupinambá M., Andreis R.R., 2000. The Central Segment of the Ribeira Belt. In: Cordani U.G., Milani E.J., Thomaz Filho A., Campos D.A. (Eds.) *Tectonic evolution of South America*, Rio de Janeiro 31st International Geological Congress, 287- 310.
- Trouw, R.A.J.; Paciullo, F.V.P.; Ribeiro, A., 1994. A Faixa Alto Rio Grande reinterpretada como zona de interferência entre a Faixa Brasília e a Faixa Ribeira. *SBG, Congresso Brasileiro de Geoleologia*, 38, 234-235.
- Trouw, R. A. J., Peternel, R., Medeiros, F. F. F., Trouw, C. C., & Rodrigues, L. H. O. (2003). The Neoproterozoic Caxambu Shear Zone, MG. *SBG, Simp. Nac. Estudos Tectônicos*, 9, 124-127.
- Trouw, R.A., Peternel, R., Ribeiro, A., Heilbron, M., Vinagre, R., Duffles, P., Trouw, C.C., Fontainha, M., Kussama, H.H., 2013. A new interpretation for the interference zone between the southern Brasília belt and the central Ribeira belt, SE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 48, 43-57. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.07.012>.
- Ulbrich, H. H. G. J., & Gomes, C. D. B. (1981). Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth-Science Reviews*, 17(1-2), 135-154.
- Umeda, K., Ninomiya, A., 2009. Helium isotopes as a tool for detecting concealed active faults. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10. <https://doi.org/10.1029/2009GC002501>.
- Valeriano, C.M., 2017. The Southern Brasília Belt, in: Heilbron, M., Cordani, U.G., Alkmin, F.F. (Eds.), *São Francisco Craton*. Springer, Eastern Brazil, pp. 189-203. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01775-0>.
- Valeriano C.M., Machado N., Simonetti A., Valladares C.S., Seer H.J., Simões L.S., 2004. U-Pb Geochronology of the southern Brasília Belt (SE Brazil): sedimentary provenance, Neoproterozoic orogeny and assembly of WestGondwana. *Precambrian Research*, 130, 27-55. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2003.10.014>.
- Valeriano, C.D.M., Pimentel, M.M., Heilbron, M., Almeida, J.C.H., Trouw, R.A.J., 2008. Tectonic evolution of the Brasília Belt, Central Brazil, and early assembly of Gondwana. *Geological Society, London, Special Publications*, 294, 197-210. <https://doi.org/10.1144/SP294.11>.

Weiss, R.F., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, in: Deep sea research and oceanographic abstracts, 17, 721-735. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(70\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(70)90037-9).

Weiss, R., 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine chemistry*, 2(3), 203-215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2).

Werner, C., & Brantley, S., 2003. CO₂ emissions from the Yellowstone volcanic system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(7). <https://doi.org/10.1029/2002GC000473>.

Yasin, D., & Yüce, G., 2023. Isotope and hydrochemical characteristics of thermal waters along the active fault zone (Erzin-Hatay/Turkey) and their geothermal potential. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 32(6), 721-739. DOI: [10.55730/1300-0985.1871](https://doi.org/10.55730/1300-0985.1871).

Zalán, P.V., Severino, M.D.C.G., Rigoti, C.A., Magnavita, L.P., Oliveira, J.A.B., Viana, A.R., 2011. An entirely new 3D-view of the crustal and mantle structure of a South Atlantic passive margin—Santos, Campos and Espírito Santo basins, Brazil, in: AAPG annual conference and Exhibition, Texas, USA, Expanded Abstract, 1-12, Article 30177.

Zappone, A., Rinaldi, A. P., Grab, M., Wenning, Q. C., Roques, C., Madonna, C., Obermann, A.C., Bernasconi, S.M., Brennwald, M.S., Kipfer, R., Soom, F., Cook, P., Guglielmi, Y., Nussbaum, C., Giardini, D., Mazzotti, M., Wiemer, S., 2021. Fault sealing and caprock integrity for CO₂ storage: An in situ injection experiment. *Solid Earth*, 12, 319-343. <https://doi.org/10.5194/se-12-319-2021>.

Zhang, M., Guo, Z., Xu, S., Barry, P. H., Sano, Y., Zhang, L., ... & Li, Y. (2021). Linking deeply-sourced volatile emissions to plateau growth dynamics in southeastern Tibetan Plateau. *Nature Communications*, 12(1), 4157. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24415-y>.

IX) ANEXO

ANEXO I: Folha de rosto do artigo publicado na revista *Chemical Geology* com o título “*Tracing CO₂ and helium origins of mineral spring water of the Water Circuit of Minas Gerais in southeastern Brazil*”

ANEXO II: Certificado da participação do curso de treinamento online ministrado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) sobre o uso de gases nobres em estudos hidrológicos entre 02 e 05 de maio de 2023).

ANEXO III: Certificado da participação e da palestra dado no *Third Workshop on Inorganic Mass Spectrometry (III WIMS) - First Workshop on TCE (I WTCE)* (18 a 22 de junho de 2023)

ANEXO IV: Certificado da participação no curso de treinamento presencial ministrado e realizado na Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), Viena, Austria, sobre o uso de gases nobres em estudos hidrológicos entre 09 e 13 de outubro de 2023.

ANEXO V: Certificado da participação no curso de treinamento presencial sobre o analisador de isotopos de carbono QC-TILDAS-CS na sede do fornecedor Aerodyne Inc. em Billerica, EUA, entre 23 e 27 de outubro 2023.

ANEXO VI: Certificado da participação na Comissão Examinadora do Exame de Qualificação do candidato Lucas Pellgerini Elias. Curso de Doutorado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP Rio Claro, SP.



Tracing CO₂ and helium origins of mineral spring water of the Water Circuit of Minas Gerais in southeastern Brazil

Hendryk Gemeiner^{a,b}, Hung Kiang Chang^{a,b,*}, Larissa Neris Alcara^a, Marcelo Martins Reis^a, Peter H. Barry^c, Amauri Antonio Menegário^b

^a Basin Studies Laboratory (IGCE-LEBAC), São Paulo State University (UNESP), Avenida 24-A, 1515, Rio Claro, SP 13506-900, Brazil

^b Environmental Studies Center (CEA), São Paulo State University (UNESP), Avenida 24-A, 1515, Rio Claro, SP 13506-900, Brazil

^c Marine Chemistry and Geochemistry Department, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA, USA

ARTICLE INFO

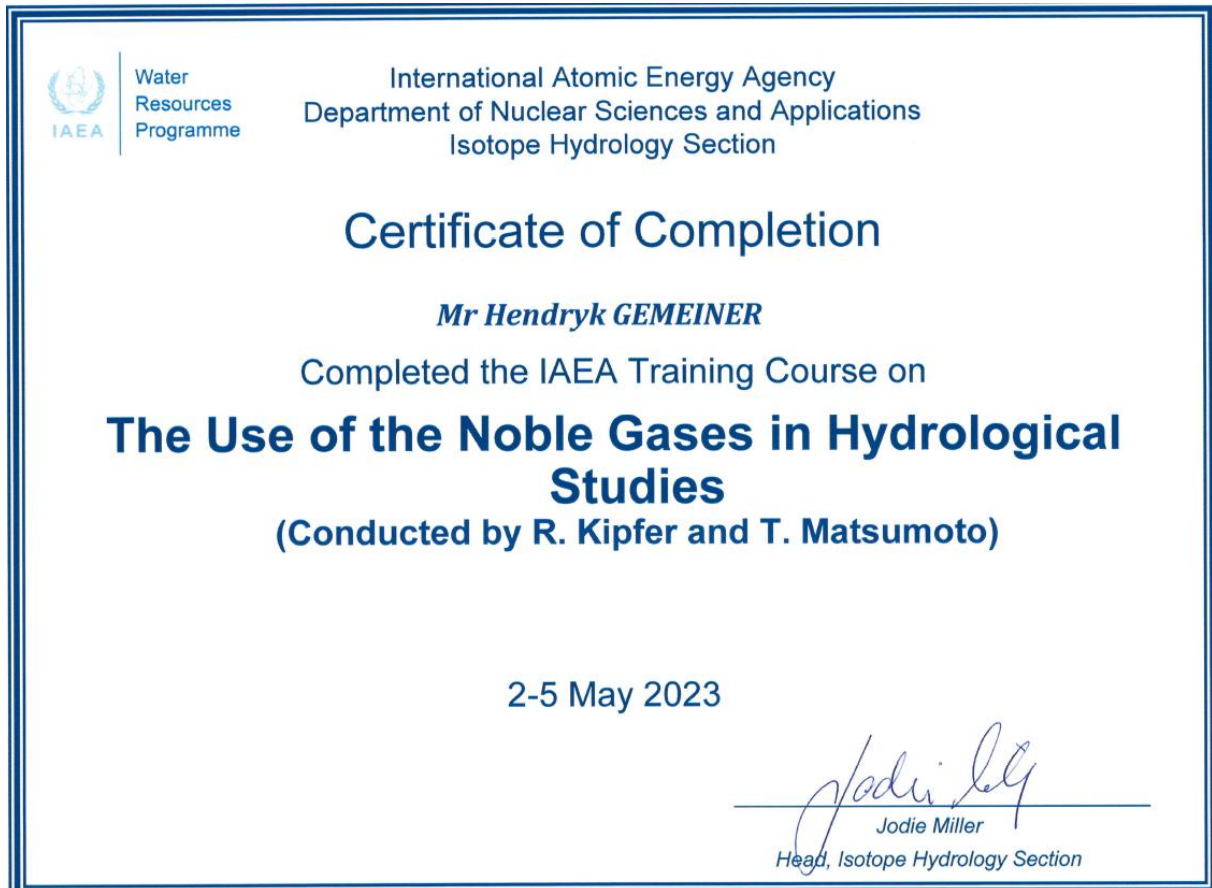
Editor: Dr. Don Porcelli

Keywords:
CO₂ springs
Noble gases
Helium isotopes
Brasília Belt

ABSTRACT

The Water Circuit of Minas Gerais, situated in the southeastern region of the Brazilian state of Minas Gerais, has garnered significant interest since the 19th century due to the abundance of mineral springs with heightened mineral compositions and high levels of CO₂. However, despite decades of research, the origins of this natural CO₂ enrichment phenomenon in these springs remain unclear. Here, we present the first noble gas isotope data from these spring waters combined with hydrochemical data. Calcium bicarbonate waters predominate in the spa town parks of Caxambu, Águas de Contendas and Lambari, whereas sodium bicarbonate and “mixed type” is found in the Cambuquira park. All samples display high He concentrations and elevated ⁴He/²⁰Ne values with respect to atmospheric values, indicating a deep origin and the gradual accumulation of radiogenic ⁴He in the waters. Spring samples show air-corrected ³He/⁴He (R_c/R_a) values between 0.55 and 3.39 R_a, suggesting an admixture of crustal and mantle volatile contributions. A consistent ³He/⁴He decrease with increasing distance from the Caxambu shear zone is observed, indicating that the release of deep fluids is fault controlled. We suggest that major fault segments within the Caxambu shear zone serve as continuous pathways for the ascent of mantle-derived CO₂ and He, enriching the springs of the Water Circuit region. Carbon isotope data indicates a significant contribution of carbonate-derived CO₂. We combined discharge estimates with carbon concentrations to quantify a CO₂ flux of 4.26 × 10⁶ mol year⁻¹ into the surface system from all springs in the four spa parks.

ANEXO II:



ANEXO III:

Certificado

Compromisso com a *integridade* nos processos

Certificamos que

HENDRYK GEMEINER

participou do **THIRD WORKSHOP ON INORGANIC MASS SPECTROMETRY (III WIMS) FIRST WORKSHOP ON TCE (I WTCE)**, organizado pela **Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão - Funep**, realizado no **Centro de Estudos Ambientais/CEA, UNESP, Rio Claro/SP**, no período de **18 a 22 de junho de 2023**, perfazendo um total de 28 horas.

Rio Claro, 22 de junho de 2023.

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário
Coordenador

Prof. Dra. Maria Cristina Thomaz
Diretora-Presidente da Funep

Funep

ISO 9001
CERTIFIED COMPANY
DIN CERTIFICATION

ISO 37001
CERTIFIED COMPANY
DIN CERTIFICATION

Canal Ético
www.funep.org.br/canal-etico

Certificado registrado sob o nº 90407

Certificado

Compromisso com a *integridade* nos processos

Certificamos que

HENDRYK GEMEINER

ministrou a palestra intitulada “ **Noble gas analysis on a budget: Combining in-situ extraction and QMS analysis of dissolved noble gases for tracer applications in hydrology** ” no **THIRD WORKSHOP ON INORGANIC MASS SPECTROMETRY (III WIMS) FIRST WORKSHOP ON TCE (I WTCE)**, organizado pela **Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão - Funep**, realizado no **Centro de Estudos Ambientais/CEA, UNESP, Rio Claro/SP**, no dia **20 de junho de 2023**.

Rio Claro, 20 de junho de 2023.

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário
Coordenador

Prof. Dra. Maria Cristina Thomaz
Diretora-Presidente da Funep

Funep

ISO 9001
CERTIFIED COMPANY
DIN CERTIFICATION

ISO 37001
CERTIFIED COMPANY
DIN CERTIFICATION

Canal Ético
www.funep.org.br/canal-etico

Certificado registrado sob o nº 90364



ANEXO V:





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Rio Claro



A T E S T A D O

Atestamos que o Dr. **HENDRYK GEMEINER**, do(a) LEBAC-IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), participou em 11 de junho de 2024, como MEMBRO TITULAR da Comissão Examinadora do Exame de QUALIFICAÇÃO de LUCAS PELLEGRINI ELIAS, discente regular do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Curso de Doutorado, cujo trabalho se intitula **Avaliação da biogeodisponibilidade e transferência de elementos tecnologicamente críticos no sistema solo-planta em área de mineração**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros:

1. Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGARIO (Orientador - Participação Virtual)
CEA / UNESP/Rio Claro (SP)
2. Prof. Dr. GEORGE LUIZ LUVIZOTTO (Participação Virtual)
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)
3. Dr. HENDRYK GEMEINER (Participação Virtual)
LEBAC-IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Rio Claro, 11 de junho de 2024.


Eliana Corrêa Contiero
Divisão Técnica Acadêmica
Diretora Técnica de Divisão

Comentários do Supervisor

O relatório apresentado relata bem o excelente resultado da pesquisa desenvolvida pelo Dr. Hendryk Gemeiner, atestada pelo trabalho publicado na consagrada revista Chemical Geology, intitulada "Tracing CO₂ and helium origins of mineral spring water of the Water Circuit of Minas Gerais in southeastern Brazil".

Rio Claro, 22/07/2025

