



## TEORES DE METAIS PESADOS, TERRAS RARAS E OUTROS ELEMENTOS EM UMA COLUNA SEDIMENTAR COLETADA PRÓXIMO À ESTAÇÃO COMANDANTE FERRAZ, ANTÁRTICA

A. M. G. Figueiredo<sup>1</sup>, C. C. Martins<sup>2</sup>, R. C. Montone<sup>2</sup>, R. C. L. Figueira<sup>3</sup>, M. G. Tessler<sup>2</sup> E M. M. De Mahiques<sup>2</sup>

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Laboratório de Análise por Ativação, R. do Matão, Travessa R. 400, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

2. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Depto. Oceanografia Química e Geológica, Pça. do Oceanográfico, 191, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

3. Universidade Cruzeiro do Sul, Centro de Tecnologia e Ciências Exatas, R. Dr. Ussiel Cirilo, 225, 08060-090, São Paulo, SP, Brasil

**Palavras-chave:** Sedimentos, Antártica, Terras Raras, Análise por Ativação com Nêutrons

### INTRODUÇÃO

A Antártica é considerada uma das regiões menos influenciadas por ações antrópicas no mundo (Ciaralli, 1998), porém, apesar de possuir uma mínima atividade humana e nenhum processo industrial significativo, o histórico da exploração dos recursos vivos do ecossistema marinho antártico durante os últimos dois séculos, indica que não se pode negligenciar os impactos desta atividade humana (Cripps, 1992; Martins, 2001)

Nas últimas décadas, o aumento do interesse científico e as intensas atividades em torno das estações de pesquisa têm contribuído para uma maior fixação humana no continente antártico e para a introdução de agentes antropogênicos, caracterizados muitas vezes por fontes pontuais de poluição, como a descarga de esgotos, derivados de petróleo, a combustão de combustíveis

(Martins, 2001)

Além da poluição orgânica, deve-se destacar a poluição por metais, provenientes ou da circulação atmosférica, que alcança as regiões polares, ou das correntes marinhas, que pode contribuir para um aumento dos níveis destes elementos nesta região (Ciaralli *et al.*, 1998; Giordano *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 2004)

Dentro deste contexto, e devido às suas características físico-químicas, os sedimentos marinhos são uma

importante fonte de informação da atividade antrópica em determinada região. Os resultados obtidos ao longo de uma coluna sedimentar associado aos dados de taxa de sedimentação ou datação possibilitam o estabelecimento de um histórico da contaminação ou enriquecimento de determinado contaminante em uma região de interesse.

Neste sentido, este trabalho apresenta os resultados obtidos dos níveis de metais ao longo de uma coluna sedimentar coletada próximo à base brasileira Comandante Ferraz, na Antártica. O objetivo deste trabalho foi o de investigar uma alteração dos níveis de metais na região a partir da ocupação da área, visto que, na mesma região, localizam-se outras bases científicas pertencentes ao Peru (Macchu Pichu) e à Polônia (Henryk Arctowski).

### ÁREA DE ESTUDO, COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A área de estudo está localizada na parte sudeste da Ilha do Rei George, ao sul das Ilhas Shetland. Um testemunho foi coletado utilizando um tubo de PVC (10x30 cm) em uma região próxima à Estação Comandante Ferraz, a 50 m da costa (62°05.13'S, 58°23.15'W). A figura 1 apresenta o ponto de coleta.

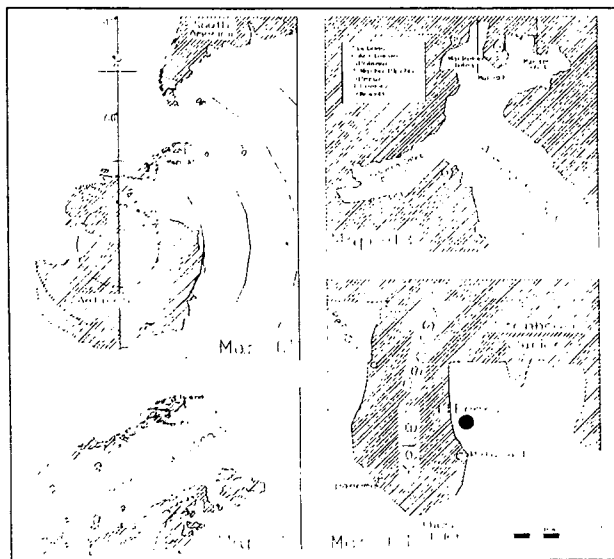


Figura 1. Ponto de coleta do testemunho na região Antártica.

10949



Subseqüentemente, o testemunho foi fatiado a cada 2 cm, e as amostras colocadas em estufa a 50°C para secagem e posterior análise dos seguintes metais por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI): La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, U, Th, Hf, Ba, Cs, Sc, Rb, Co, Cr, Zn, As, Sb e Fe.

**PARTE EXPERIMENTAL**  
**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL**

As amostras de sedimento (aproximadamente 100 mg) foram irradiadas no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-

CNEN/SP) por 16 horas em um fluxo de nêutrons de  $10^{12}$  n  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . A medida da atividade gama produzida pelos radionuclídeos formados foram feitas em um detector de Ge hiperpuro modelo GX20190 da Canberra. Os espectros de raios gama foram analisados utilizando o programa VISPECT. A exatidão e precisão do método foram verificadas pela análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) e Soil-7 (IAEA), mostrando uma boa precisão e exatidão analítica, com erros relativos e desvios inferiores a 10%. Os resultados obtidos para as amostras analisadas estão apresentados nas tabelas 1 e 2.

**Tabela 1.** Níveis de Ba, Cs, Sc, Rb, Co, Cr, Zn, As e Sb, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , ao longo da coluna sedimentar. Os valores de Fe estão em porcentagem.

Prof. (cm)	Ba	Cs	Sc	Rb	Co	Cr	Zn	As	Sb	Fe (%)
(0-2)	343 ± 24	2,66 ± 0,02	21,1 ± 0,8	49 ± 1	16,19±0,05	26,4 ± 0,5	75 ± 7	10,2 ± 0,9	0,78 ± 0,01	4,28 ± 0,04
(2-4)	332 ± 23	2,94 ± 0,02	21,4 ± 0,8	46 ± 1	16,20±0,05	28,1±0,6	79 ± 7	8,9 ± 0,8	0,68 ± 0,01	4,24 ± 0,04
(4-6)	321 ± 22	2,42 ± 0,02	21,1 ± 0,8	44,4 ± 0,9	16,71±0,05	25,6 ± 0,5	80 ± 7	9,7 ± 0,9	0,76 ± 0,01	4,23 ± 0,04
(6-8)	339±24	2,32±0,02	21,1±0,8	44,1±0,9	17,14±0,05	26±2	77±7	8,0±0,7	0,69±0,01	4,30±0,04
(8-10)	305±21	2,69±0,02	21,2±0,8	46,5±0,9	18,01±0,05	24±2	75±7	10,5±0,9	0,63±0,01	4,54±0,05
(10-12)	346±24	2,44±0,02	21,0±0,8	51±1	18,0±0,1	25±2	80±7	13±1	0,65±0,01	4,53±0,04
(12-14)	307±28	2,69±0,07	21,4±0,8	52±2	17,6±0,2	26±3	72±2	7,9±0,6	0,71±0,05	4,55±0,02
(14-16)	323±30	2,98±0,08	21,6±0,8	48±2	16,7±0,2	26±3	84±2	6,4±0,5	0,62±0,04	4,41±0,02
(16-18)	311±28	3,18±0,08	22,5±0,8	57±2	17,9±0,2	30±4	79±2	7,7±0,6	0,70±0,05	4,65±0,02
(18-20)	355±23	2,55±0,06	21,6±0,8	43±2	17,1±0,2	26±3	83±2	7,9±0,6	0,60±0,04	4,59±0,02
(20-22)	357±26	2,59±0,07	21,8±0,8	54±2	18,3±0,2	29±3	74±2	9,0±0,7	0,66±0,04	4,76±0,02
(22-24)	307±28	2,15±0,05	21,4±0,8	46±2	18,1±0,2	29±3	72±2	12,8±0,9	0,69±0,05	1,83±0,01
(24-26)	298±27	2,30±0,06	21,6±0,8	49±2	18,3±0,2	28±3	71±2	9,6±0,7	0,66±0,04	4,73±0,02
Min.	255±23	2,15±0,05	21,0±0,8	43±2	16,19±0,05	24±2	71±2	6,4±0,5	0,60±0,04	1,83±0,01
Máx.	346±24	3,18±0,08	22,5±0,8	57±2	18,3±0,2	30±4	84±2	12,8±0,9	0,78 ± 0,01	4,76±0,02

**Tabela 2.** Níveis de terras raras, U, Th e Hf, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , ao longo da coluna sedimentar.

Prof. (cm)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	U	Th	Hf
(0-2)	18,2 ± 0,9	46 ± 1	29 ± 1	5,5 ± 0,2	1,33 ± 0,05	0,52 ± 0,06	1,9 ± 0,2	0,27 ± 0,01	1,8 ± 0,2	4,85 ± 0,03	4,4 ± 0,3
(2-4)	19,7 ± 1,0	50 ± 1	26,9 ± 0,9	5,8 ± 0,2	1,41 ± 0,06	0,51 ± 0,06	1,9 ± 0,2	0,27 ± 0,01	2,4 ± 0,2	4,73 ± 0,03	4,3 ± 0,3
(4-6)	18,5 ± 0,9	47 ± 1	36 ± 1	4,9 ± 0,2	1,33 ± 0,05	0,49 ± 0,06	2,2 ± 0,3	0,26 ± 0,01	2,0 ± 0,2	4,66 ± 0,03	4,5 ± 0,3
(6-8)	20 ± 1	49 ± 1	32 ± 1	5,7 ± 0,3	1,36 ± 0,05	0,55 ± 0,06	1,9 ± 0,2	0,28 ± 0,01	2,1 ± 0,2	4,58 ± 0,03	4,4 ± 0,3
(8-10)	18,9 ± 0,9	47 ± 1	36 ± 1	5,4 ± 0,2	1,37 ± 0,05	0,46 ± 0,06	1,9 ± 0,2	0,28 ± 0,01	2,2 ± 0,2	4,93 ± 0,03	4,3 ± 0,3
(10-12)	20 ± 1	47 ± 1	27,7 ± 0,9	6,0 ± 0,3	1,41 ± 0,06	0,57 ± 0,06	2,0 ± 0,3	0,12 ± 0,01	2,9 ± 0,3	4,83 ± 0,03	4,5 ± 0,3
(12-14)	18,7 ± 0,3	48 ± 3	29 ± 1	5,8 ± 0,3	1,40 ± 0,02	0,78 ± 0,10	2,07 ± 0,03	0,26 ± 0,01	2,39 ± 0,06	4,88 ± 0,09	4,2 ± 0,2
(14-16)	17,9 ± 0,3	45 ± 2	23,7 ± 0,9	5,5 ± 0,3	1,36 ± 0,02	0,59 ± 0,08	1,78 ± 0,03	0,26 ± 0,01	1,66 ± 0,04	4,74 ± 0,09	4,1 ± 0,2
(16-18)	18,0 ± 0,3	46 ± 3	25,3 ± 0,9	5,6 ± 0,3	1,40 ± 0,02	0,60 ± 0,08	1,78 ± 0,03	0,26 ± 0,01	2,31 ± 0,06	4,64 ± 0,09	4,3 ± 0,2
(18-20)	17,8 ± 0,3	45 ± 2	23,9 ± 0,8	5,5 ± 0,3	1,38 ± 0,02	0,59 ± 0,07	1,94 ± 0,03	0,26 ± 0,01	1,74 ± 0,04	4,58 ± 0,09	4,3 ± 0,2
(20-22)	20,3 ± 0,3	52 ± 3	27,5 ± 1,0	6,1 ± 0,4	1,53 ± 0,02	0,58 ± 0,08	2,06 ± 0,03	0,29 ± 0,01	1,72 ± 0,04	4,96 ± 0,09	4,8 ± 0,2
(22-24)	19,8 ± 0,3	50 ± 3	30,5 ± 1,1	6,0 ± 0,4	1,44 ± 0,02	0,56 ± 0,09	2,11 ± 0,03	0,26 ± 0,01	1,99 ± 0,05	4,99 ± 0,09	4,7 ± 0,2
(24-26)	21,7 ± 0,4	53 ± 3	35,9 ± 1,1	5,9 ± 0,4	1,63 ± 0,02	0,69 ± 0,08	1,90 ± 0,03	0,27 ± 0,01	1,66 ± 0,04	4,94 ± 0,09	4,4 ± 0,2
Min.	17,9±0,3	45±2	23,7±0,9	4,9 ± 0,2	1,33 ± 0,05	0,46±0,06	1,90±0,03	0,12±0,01	1,66±0,04	4,58±0,09	4,1±0,2
Máx.	21,7±0,4	53±3	36 ± 1	6,1±0,4	1,63±0,02	0,78±0,10	2,2 ± 0,3	0,29±0,01	2,4 ± 0,2	4,99±0,09	4,8±0,2



Os resultados obtidos mostraram não haver uma alteração significativa dos níveis de metais ao longo da coluna sedimentar. Observa-se que os metais associados à atividade antrópica como Co, Cr, Zn, (Fig 2), Ba (Fig. 3) e As e Sb, não apresentaram um aumento significativo da concentração em direção ao topo do testemunho, mostrando um padrão de distribuição semelhante ao escândio, considerado como elemento conservativo (Fig. 4). Os níveis de Cr e Zn foram da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Santos *et al.*

(2005), para sedimentos de superfície coletados na mesma região. Com o objetivo de fazer um estudo mais detalhado do comportamento dos metais ao longo da coluna sedimentar foi calculado o Fator de Enriquecimento (FE).

Este cálculo, introduzido por Muller (1979), permite uma noção da poluição por metais em determinada região. O fator de enriquecimento (FE) pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$FE = \frac{(C_{Metal}/C_{Sc})}{(C_{MetalBG}/C_{ScBG})}$$

sendo,

$C_i$  a concentração do metal na camada  $i$  do sedimento;

$C_{Sc}$  a concentração do Sc na na camada  $i$  do sedimento;

$C_{MetalBG}$ , a concentração do metal no *background*, neste caso foi utilizada a camada correspondente a 26 cm;

$C_{ScBG}$  a concentração do Sc no *background*, neste caso também foi utilizada a camada correspondente a 26 cm;

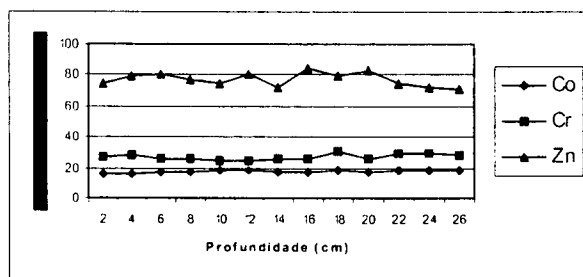


Figura 2. Concentração de Co, Cr e Zn no testemunho analisado

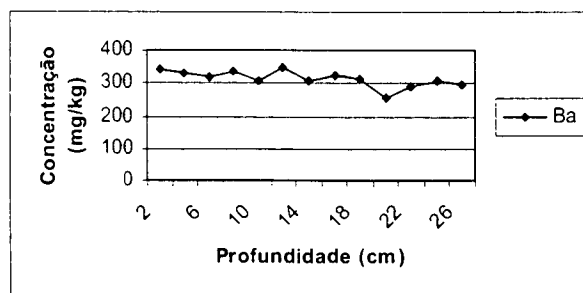


Figura 3. Concentração de Ba no testemunho analisado

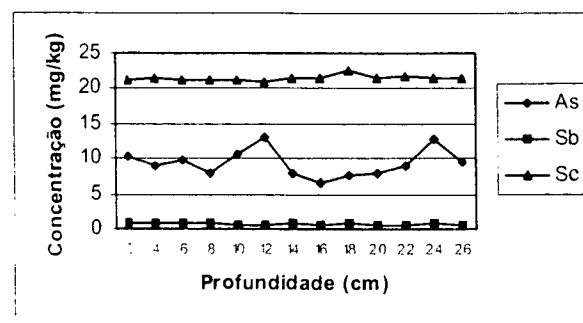


Figura 4. Concentração de As, Sb e Sc no testemunho analisado



Quando FE é igual a 1, a principal fonte do metal é considerada a crosta, se FE é maior que 1, existem fontes adicionais além da entrada natural e se FE é menor que 1, a fonte local pode ter sido diluída por algum tipo de material, como carbonatos (Belkin & Sparck, 1993)

Os fatores de enriquecimento dos metais em função da profundidade estão apresentados na Figura 5. Observa-se um enriquecimento dos metais Ba, Zn, As e Sb, sendo que o Zn apresentou um enriquecimento significativo ao longo de toda a coluna sedimentar.

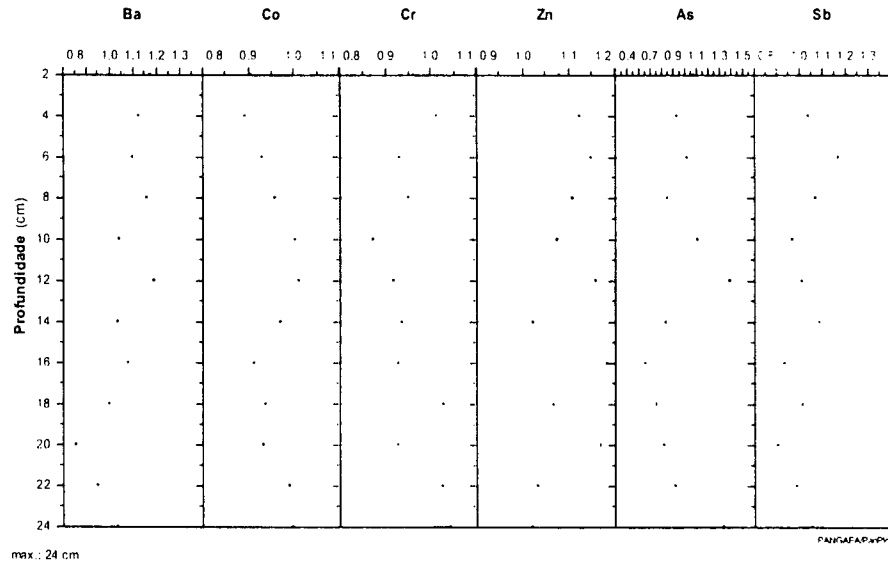


Figura 5: Fatores de enriquecimento para os seguintes elementos: Ba, Co, Cr, Zn, As e Sb.

De acordo com Santos *et al.* (2005), após 19 anos de atividades, a Estação Comandante Ferraz aumentou as concentrações naturais de Zn nos sedimentos de superfícies de suas adjacências em 70-80%. Entretanto, os resultados obtidos para o Zn ao longo da coluna sedimentar analisada mostraram um teor praticamente constante de Zn, não indicando uma contaminação e sim uma característica natural dos sedimentos da área estudada.

Já para o Ba, os valores obtidos ao longo da coluna foram, em média, cerca de oito vezes mais altos que os encontrados por Santos *et al.* (2005), aproximando-se dos valores de Ba nas rochas vulcânicas locais (Gronoweg e Beunk, 1992 in Santos *et al.*, 2005; Machado *et al.*, 1998), mostrando não ser este elemento oriundo de contaminação antrópica. Uma boa indicação desse fato é

que a distribuição dos elementos terras raras normalizados por um padrão condritico (Fig. 6) mostra um enriquecimento em elementos terras raras leves (ETRL), com a razão La/Yb entre 8,4 e 11,4, como nas rochas vulcânicas locais (Machado *et al.*, 1998, 2005).

Os valores de Hf são da mesma ordem de grandeza das rochas locais, porém para o Rb, os valores encontrados nos sedimentos são cerca de 2,5 vezes maiores que os teores nas rochas (Machado *et al.*, 1998). As baixas concentrações de Rb observadas nas rochas podem estar relacionadas a magmas não diferenciados (Machado *et al.*, 2005). Para os outros elementos analisados não foram encontrados parâmetros de comparação e são uma contribuição para ao conhecimento de sua concentração em testemunhos de sedimentos antárticos.

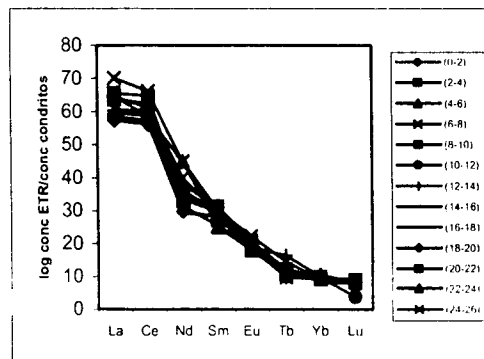


Figura 6. Distribuição dos ETR na coluna sedimentar normalizada por um padrão condritico



## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que não houve uma alteração dos níveis de metais no testemunho estudado que caracterize uma contaminação por atividade antrópica, uma vez que não foi observado um enriquecimento significativo de nenhum dos metais analisados em direção ao topo da coluna sedimentar. Deve-se, porém, levar em conta que estes resultados referem-se a apenas um testemunho, sendo uma indicação dos prováveis níveis naturais dos elementos analisados nos sedimentos próximos à Estação Comandante Ferraz. Os padrões de distribuição dos elementos terras raras normalizados em relação aos meteoritos condriticos são semelhantes aos das rochas locais, indicando que os altos teores de bário encontrados e o enriquecimento de Zn ao longo da coluna, em relação ao escândio como elemento conservativo, podem ser atribuídos a características naturais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro obtido pelo Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), Ministério do Meio Ambiente (MMA) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Além disso, agradecem o suporte logístico da Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (SECIRM) e os mergulhadores Paulo Cesar Paiva e Mauricio Gil Vianna.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Belkin, H.E.; Sparck, H.M. 1993. Mercury, arsenic, antimony and selenium contents of sediment from the Kuskokwin river, Bethel, Alaska, USA. *Environ. Geology*, 22: 106-110.
- Ciaralli, L.; Giordano, R.; Lombardi, G.; Beccaloni, E.; Costantini, S. 1998. Antarctic marine sediments: distribution of elements and textural characters. *Microchemical Journal*, 59: 77-88.
- Cripps, G.C. 1990. Hydrocarbons in seawater and pelagic organisms of the southern ocean. *Polar Biology*, 10:393-402.
- Giordano, R.; Lombardi, G.; Ciaralli, L.; Beccaloni, E.; Sepe, A.; Ciprotti, M.; Costantini, S. 1999. Major and trace elements in sediments from Terra Nova Bay, Antarctica. *The Science of the Total Environment*, 227: 29-40.
- Gronoweg, W.J.; Beunk, F.F. 1992. The petrology and geochemistry of King George Island supergroup and Admiralty Bay group volcanics, South Shetland Islands. In: López-Martínez, J. (Ed.), *Geología de la Antártida Occidental*. pp. 46-60. Salamanca: III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología.
- Machado, A.; Chemale Jr., F.; de Lima, E. F.; Figueiredo, A.M.G. 1998. Petrologia das Rochas Vulcânicas das Penínsulas Fildes, Ilha Rei George, Antártica. *Pesquisas*, 25, 1: 35-42.
- Machado, A.; de Lima, E.F.; Chemale Jr., F.; D. Morata; Oteiza, O.; Almeida, D.P.M.; Figueiredo, A.M.G.; Alexandre, F.M.; Urrutia, J.L. 2005. Geochemistry constraints of Mesozoic-Cenozoic calc-alkaline magmatism in the South Shetland arc, Antarctica. *Journal of South American Earth Sciences*, 18: 407-425.
- Martins, C. 2001. Avaliação da introdução de esteróides fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo. 113 p.
- Santos, I. R.; Schaeffer, C. E.; Silva-Filho, E. V.; Albuquerque, M.; Albuquerque-Filho, M. R. 2004. Contaminantes antrópicos em ecossistemas antárticos: estado-de-arte. In: Schaeffer, C. E.; Francelino, M. R.; Simas, F. B.; Albuquerque Filho, M. R. (Eds.), *Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima: Baía do Almirantado, Ilha Rei George*. NEPUT, Viçosa, pp. 95-106.
- Santos, I.R.; Silva-Filho, E.V.; Schaeffer, C.E. G.R.; Albuquerque-Filho, M.R.; Campos, L.S. 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 185-194.