

Padrão de Distribuição dos Elementos Terras Raras nos Sedimentos da Baixada Santista

Paulo S. C. da SILVA, Sandra R. DAMATTO, Déborah I. T. FÁVARO, Barbara P. MAZZILLI

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – pscslva@ipen.br, damatto@ipen.br, defavaro@ipen.br, mazzilli@ipen.br

Abstract

Six sediments core samples from Baixada Santista were analyzed and the rare earth elements concentrations were determined. The distribution pattern was evaluated by the sum of rare earth, light rare earth, heavy rare earth, the ratios $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$, La/Yb, La/Sm, Yb/Sm and Ce anomaly. The results indicate a common source origin for the sediments and a fractionation of LREE over HREE.

Key words: sediments, Baixada Santista, rare earth elements, NAA

Resumo

Seis testemunhos de sedimentos da Baixada Santista foram analisados para determinação da concentração de elementos terras raras. O padrão de distribuição foi avaliado pelo somatório dos elementos terras raras, terras raras leves, terras raras pesadas e pelas razões $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$, La/Yb, La/Sm, Yb/Sm e anomalia de Ce (Ce/Ce*). Os resultados indicaram que os sedimentos apresentam uma origem comum e um fracionamento dos ETRL em relação aos ETRP.

Palavras chave: sedimentos, Baixada Santista, elementos terras raras, NAA.

1. INTRODUÇÃO

O comportamento químico dos elementos terras raras (ETR) permite apenas um fracionamento limitado durante processos de intemperismo e torna estes elementos bastante úteis como indicadores de processos geoquímicos (Yousof, et al. 2001). A abundância e padrão de distribuição dos ETR em sedimentos permitem identificar a fonte destes elementos, os mecanismos de incorporação e de remobilização durante a diagênese e intemperismo (Nozaki, et al., 2000; Rezaee et al., 2010). Neste trabalho foram determinadas as concentrações de ETR em seis perfis de sedimentos na região estuarina da Baixada Santista com o objetivo de se determinar o padrão de distribuição destes elementos na fração total de sedimento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na região da Baixada Santista encontra-se o município de Santos localizado a 68 km da cidade de São Paulo. Seus limites ao norte, com a Serra do Mar; ao sul, o Oceano Atlântico; a leste, Bertioga; e a oeste, Cubatão e São Vicente. O município de Cubatão situa-se na zona de contato da borda escarpada do Planalto Atlântico com a Planície litorânea. O

preenchimento por sedimentos dessas antigas Baías se deu durante períodos em que o mar esteve mais alto do que o presente. As rochas formadoras de solo da Baixada Santista são principalmente granitos e o material sedimentar constitui-se, principalmente, por sedimentos arenosos, lamosos e misturas de sedimentos aluvionais do tipo argilosos ou arenosos-argilosos (Ponçano e Fúlfaro, 1976).

Os testemunhos analisados neste estudo foram coletados nos meses de maio e junho de 2007, com auxílio da Cetesb em quatro localidades da Baixada Santista com amostrador do tipo Piston - Core. Os pontos amostrados estão indicados na Figura 1: RO (74 cm) em Cubatão, BO (62 cm) e PO (74 cm) em São Vicente, RR (50 cm) e CA (50 cm) em Bertioga e PA (34 cm) em Santos.

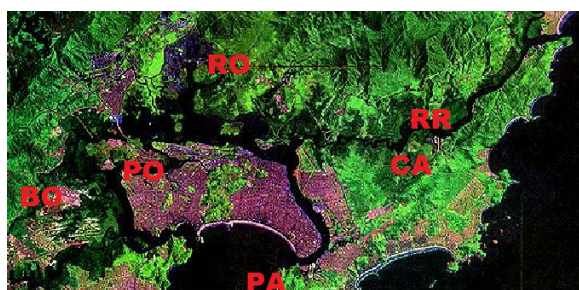


Figura 1: Localização dos pontos de amostragem

Os perfis de sedimento foram abertos com auxílio de uma serra elétrica obtendo-se duas meias calhas de sedimento. Cada perfil foi seccionado de 2 em 2 cm e as amostras obtidas foram secas em estufa por 24 horas para eliminação de umidade mantendo-se a temperatura em 60°C.

Os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu foram determinados por análise por ativação com nêutrons (NAA) no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN nas amostras e nos materiais de referência BRS (Buffalo River Sediment, NIST SRM 8704) e MAG-1 (USGS, USA). As medidas da atividade gama induzida foram realizadas em sistemas de espectrometria gama do Laboratório de Radiometria Ambiental, Centro Metrologia das Radiações do IPEN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das concentrações dos ETR nos perfis de sedimentos analisados neste trabalho são apresentados em Damatto, 2010. Na Tabela 1 são apresentados os valores de somatório de ETR, somatório dos ETR leves (ETRL - de La a Sm), somatório dos ETR pesados (ETRP – de Eu a Lu) e as razões $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$, La/Yb, La/Sm, Yb/Sm e anomalia de Ce (Ce/Ce*) de acordo com Murray et al. (1991) e as mesmas razões e somatórios para o NASC (North American Shale Composite).

Tabela 1: Somatórios das concentrações (mg kg^{-1}), coeficiente de variação (%) e razões elementares nos testemunhos analisados e no NASC – North American Shale composite.

	RO					BO					PO					NASC
	média	D.P.	min	max	C.V.	média	D.P.	min	max	C.V.	média	D.P.	min	max	C.V.	
ΣETR	211	18	179	259	9	184	10	170	201	5	73	20	42	109	28	166,3
ΣETRL	206	18	174	253	9	179	10	165	196	5	71	20	41	107	28	159
ΣETRP	5	0,5	4	6	10	5	0,46	4	5	9	2	0,5	1,2	3	27	7,3
$\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$	41	4	34	47	9	37	4	31	45	10	37	5	26	47	14	21,8
La/Yb	20	4	16	29	19	18	4	14	27	22	17	3	10	22	20	11,5
La/Sm	6	0,2	6	6	3	6	0,3	5	6	5	5	0,5	5	7	8	5,6
Yb/Sm	0,30	0,05	0,20	0,37	17	0,35	0,07	0,21	0,45	20	0,34	0,06	0,25	0,50	19	0,49
Ce/Ce*	1,18	0,05	1,12	1,28	4	1,15	0,04	1,09	1,23	4	1,12	0,09	0,92	1,27	8	
	RR					CA					PA					NASC
	média	D.P.	min	max	C.V.	média	D.P.	min	max	C.V.	média	D.P.	min	max	C.V.	
ΣETR	256	16	237	280	6	170	26	131	222	15	145	25	89	175	18	166,3
ΣETRL	250	15	231	273	6	165	26	126	217	16	141	25	86	170	18	159
ΣETRP	6	1,2	4	8	19	5	0,50	4	5	10	4	0,59	2,7	5	15	7,3
$\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$	40	9	33	59	21	34	5	28	43	14	35	2,4	32	38	7	21,8
La/Yb	19	4	14	28	22	19	3	14	23	13	16	1,1	14	18	7	11,5
La/Sm	6	0,27	6	7	4	6	0,24	5	6	4	6	0,73	5	7	12	5,6
Yb/Sm	0,35	0,07	0,23	0,48	21	0,31	0,04	0,25	0,39	14	0,38	0,06	0,32	0,49	16	0,49
Ce/Ce*	1,15	0,05	1,10	1,23	4	1,19	0,16	0,91	1,36	13	1,10	0,07	0,95	1,17	7	

As maiores concentrações foram observadas em Bertioiga no ponto RR enquanto que as menores foram encontradas em São Vicente (PO). A distribuição das concentrações apresenta pequena variação com a profundidade, de acordo com os coeficientes de correlação mostrados na Tabela 1, sendo que a maior variação ocorre em Bertioiga, no ponto PO e esta variação deve estar relacionada à grande variação granulométrica que ocorre neste testemunho (Damatto, 2010).

Os testemunhos analisados são enriquecidos, em relação ao NASC em ETRL nos pontos RO, BO e RR e empobrecidos em ETRP, em todos os pontos. A razão $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$ obtida indica um fracionamento dos ETR com enriquecimento dos ETRL em relação aos ETRP em todos os pontos de amostragem sendo que as razões La/Yb e Yb/Sm confirmam esta suposição. De acordo com o observado pela razão La/Sm, não ocorre fracionamento entre os ETRL, visto que esta razão apresenta valor praticamente constante em todos os testemunhos. A constância destas razões é um indicativo de uma origem comum para os sedimentos de toda a região considerada.

O padrão de distribuição encontrado assemelha-se aos encontrados em literatura para regiões estuarinas. De acordo com Willis & Johannesson (2011), os ETRL formam facilmente complexos estáveis com íons carbonato e bicarbonato que são rapidamente

adsorvidos no material particulado que, por sua vez, é incorporado aos sedimentos juntamente com os oxi-hidróxidos de Fe(III).

Os valores de Ce/Ce* são indicativos de um ambiente deposicional relativamente oxidante. Esse fato pode ser explicado pela contribuição das águas pluviais, mais oxigenadas ao sistema estuarino ou condições oxidantes de intemperismo que causam uma remoção preferencial destes elementos a partir da fonte de sedimentos, no caso, as rochas e solo do Planalto Atlântico.

4. CONCLUSÃO

Foram analisados seis testemunhos das regiões de Cubatão, São Vicente, Bertioga e Santos para determinação da concentração dos ETR em perfis de sedimento. As maiores concentrações foram observadas em Bertioga e as menores, em São Vicente. O padrão de distribuição destes elementos sugere uma origem comum para os ETR e verificou-se que existe um enriquecimento dos ETRL em relação aos ETRP, em todos os pontos amostrados indicando que em toda a região estuarina estudada as condições geoquímicas atuantes favorecem a ocorrência deste fracionamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo financiamento do projeto 2006/05686-4 e à CETESB, pelo auxílio na coleta das amostras.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Damatto, S. R., 2010. Radionuclídeos naturais das series do ^{238}U e ^{232}Th , elementos traço e maiores em perfis de sediment da Baixada Santista para avaliação de áreas impactadas. Tese de doutorado, IPEN, p 253.
- Murray, R.W., Brink, M.R.B., Gerlach, D.C., Russ III, G.P., Jones, D.L., 1991. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine grained marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1875 – 1895.
- Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D. S., Snidvongs, A., 2000. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3983 – 3994.
- Ponçano, W. J. e Fúlfaro, V. J., 1976. Sedimentação atual nas adjacências da Ponta de Itaipu, Baía de Santos: Implicações na escolha de locais de lançamento de material dragado. *Anais do Congresso da Assoc. Bras. Geol. De Engenharia*, RJ, p 91 – 110.
- Rezaee, Kh., Saion, E. B., Wood, A. K., Abdi, M. R., 2010. Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia. *J Radioanal Nucl Chem*, 283, 823 – 829.
- Yousof, A. M.; Akyil, S.; Wood, A. K. H., 2001. Rare earth elements determination and distribution patterns in sediments of a polluted marine environment by instrumental neutron activation analysis. *J. of Radioanal. And Nucl. Chem*, 249 (2), 333 – 341.
- Willis, S. S., Johannesson, K. H. 2011. Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and groundwater of the Aquia aquifer, Maryland, USA. *Chemical Geology*, in press, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.020.