



ANOMALIAS DOS TERRAS RARAS EM PERFIS SEDIMENTARES NOS MANGUEZAIS DE SEPETIBA – RJ.

Silva-Filho¹ E. V., Figueiredo² A. M. G., Bernat¹ M. e Wasserman³ J.

¹Depto de Geoquímica, UFF, 24020-007, Niterói-RJ, Brazil. Email: geoemma@vm.uff.br

²IPEN-CNEN/USP, C.P. 11049, Pinheiros 05422-970, São Paulo, SP, Brazil;

³Pós Graduação em Ciência Ambiental/LAGEMAR, UFF, 24210-340 Niterói-RJ, Brazil

Palavras-chave: Terras raras, sedimentos, manguezal, Sepetiba.

INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento geoquímico dos elementos terras raras (ETRs) no ambiente sedimentar é uma poderosa ferramenta na investigação da natureza dos processos biogeoquímicos, já que eles mostram comportamento coerente e previsível (Leybourne et al., 2000). Essas propriedades dos terras raras aliadas a sua sensibilidade a mudanças de pH, condições redox e reações de adsorção/desorção, permitem que eles possam ser usados como indicadores de origem do sedimento, processos de alteração ou traçadores de mudanças ambientais (Astrom, 2001; Sholkovitz, 1992). Portanto, eles podem ser um aliado importante na determinação de efeitos antropogênicos, particularmente aqueles causados por aportes sólidos ou líquidos que venham a modificar as características geoquímicas do sedimento.

A Baía de Sepetiba, localizada a 60 km ao sul da cidade do Rio de Janeiro, possui a segunda maior área de manguezal do Estado do Rio de Janeiro. Nesta região, o turismo e expansão urbana têm aumentado significativamente nas últimas três décadas, levando a uma série de impactos ambientais. As facilidades de infra-estrutura (estradas, ferrovia e portos), farto suprimento de água doce e preço barato das terras fez com que esta região experimentasse um rápido crescimento urbano e industrial em suas bacias de drenagem. As cerca de 400 indústrias existentes hoje em Sepetiba podem ser agrupadas em: pirometalúrgicas (incluindo duas grandes siderúrgicas), indústrias de alumínio e de geração de eletricidade. Este parque industrial é responsável pelo despejo de uma grande quantidade de metais pesados no ambiente, que alcançam a região costeira e manguezais através de rios e por deposição atmosférica (Lacerda, 1983; Lacerda et al., 1987; Rodrigues, 1990; Pedlowisk et al., 1991; Wasserman et al., 1991; Barcellos, 1995; Marins et al., 1996; Barcellos et al., 1998; Silva Filho, 1997). Entre os metais que se constituem em sérios contaminantes para a baía, o Zn e Cd são os mais estudados, especialmente por (Barcellos et al., 1998) que mediu concentrações médias nos sedimentos da ordem de 824 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 4.24 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente.

Por outro lado a crescente demanda por água potável e energia elétrica na região metropolitana da cidade Rio de Janeiro exigiu que se fizesse uma das mais importantes modificações hidrológicas implementadas no Rio de Janeiro. Para suprir esta demanda, no final da década de 40 optou-se por transpor parte da água do Rio Paraíba do Sul para o Rio Guandú na bacia de Sepetiba. Cerca de

47m³. s⁻¹ da vazão do Rio Guandú, é captada, tratada e distribuída pela estação de tratamento do Guandú (CEDAE, 1996). O excedente desta vazão é desviado pelo canal de São Francisco para a Baía de Sepetiba.

Nosso trabalho é o primeiro estudo detalhado do comportamento dos terras raras (ETRs) no sedimento de manguezal da Baía de Sepetiba. Nossos objetivos são: caracterizar a distribuição, concentração e padrão de fracionamento dos ETRs e identificar a origem das anomalias. Sc, Th e U também foram determinados, uma vez que esses elementos se comportam similarmente aos ETRs durante processos sedimentares (McLennan, 1989). O Th é também associado com a presença de alanita nesta região.

ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Sepetiba está localizada nas coordenadas 23° S e 44° W a cerca de 60 km ao sul da cidade do Rio de Janeiro (Figura 1). A Baía é um corpo d'água semi fechado com 447 km² de área, profundidade média de 6 metros e tempo de renovação da água de 100 horas. A região da Baía de Sepetiba possui clima tropical quente e úmido com índice pluviométrico variando entre 1400 a 2500mm anuais, com valores máximos durante o verão. A geologia desta região é formada por um arcabouço de rochas ígneas e metamórficas preenchidos por sedimentos quaternários nas planícies costeiras, abrangendo sedimentos fluviais, de canais de maré e de mangue formando a Baixada de Sepetiba e a Restinga de Marambaia (Figura 1; Francisco, 1977).

Nove rios drenam a planície quaternária da costa nordeste (onde se localiza o parque industrial) da baía e são responsáveis por quase todo volume de água doce que entra na Baía de Sepetiba. Cerca de 86% desse total é descarregado pelo canal de São Francisco (5.7 x 10⁹ m³. ano⁻¹) que também é responsável por 73% do total de material particulado que alcança a baía (Rodrigues, 1990). Não existe uma variação sazonal importante no fluxo fluvial de água doce para a baía. Isto é devido ao fluxo constante do sistema Rio Guandú/canal de São Francisco artificialmente controlado pela ETA do Guandú, localizada a montante da área industrial, e pelo fluxo constante oriundo da transposição do Paraíba do Sul, disponibilizado pela LIGTH (Companhia de Eletricidade do Rio de Janeiro).

PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM

Foram amostrados manualmente em duas áreas de mangue da baía: dois testemunhos diretamente sobre a

10948



planície de lama e dois entre as árvores de mangue. A estação 1 é localizada no lado leste da baía numa extensa faixa de mangue na Área de Proteção Ambiental da Praia da Brisa (Fig. 1)

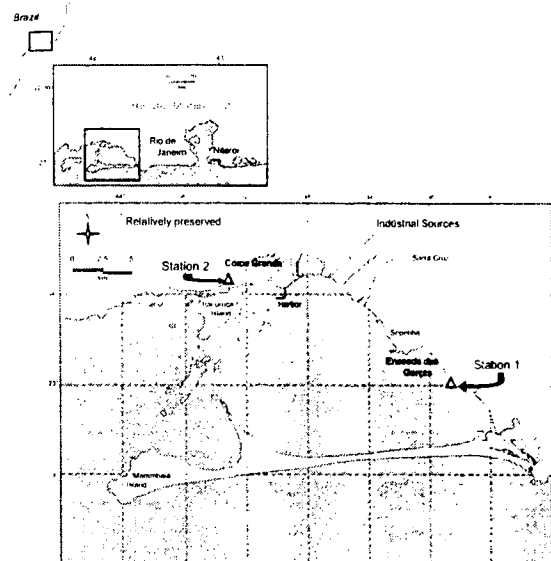


Figura 1. Área de Estudos e pontos de amostragem.

Nesta região o relevo é plano e pela abundância de água doce é onde se situa a maioria da atividade industrial. É na porção leste da baía onde são reportados os maiores níveis de contaminação por metais pesados, o que a princípio é explicado pelas características hidrodinâmicas da baía (Wasserman et al., 1991; Dornelles, 1993). A estação 2 é localizada numa pequena faixa de mangue em bom estado de preservação, neste ponto o relevo é consideravelmente mais abrupto e a montanha coberta por floresta de mata atlântica mergulha diretamente na baía.

A determinação dos elementos foi feita na Análise por Ativação Neutrônica no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). A acurácia e precisão dos resultados foi verificada pela análise de dois materiais de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 2704) and *Estuarine Sediment* (NIST SRM 1646a), e as diferenças entre o valor medido e o valor certificado não ultrapassaram 5%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 estão apresentadas as médias e desvios padrões para os ETRs, Sc, U e Th nos quatro testemunhos coletados nos mangues de Sepetiba. De um modo geral observa-se que as diferenças nas médias são maiores entre as estações do que entre os perfis de uma mesma estação, ou seja, não existe diferença significativa entre testemunhos coletados na margem (planície de lama) e sob as árvores de mangue (Teste de Student $p < 0.01$). Esta diferença entre as estações provavelmente se deve ao fato dos testemunhos da estação 2 (perfis 3 e 4) terem sido amostrados numa zona de alteração pouco evoluída das rochas gnáissicas muito próximas da costa.

De acordo com a razão entre as concentrações medidas e a média da crosta terreste (Wedepohl, 1995), os elementos presentes nas duas áreas de manguezal de Sepetiba podem ser agrupados como a seguir: nos testemunhos 3 e 4, todos apresentam-se levemente enriquecidos ($1.1 < FE < 2$) com o urânio próximo de 2 e o lutécio ao redor de 1. Nos testemunhos 1 e 2, lado leste da baía, essa diferenciação se dá em dois grupos: (1) altamente enriquecidos ($FE > 2$): Th, U, Ce, La, Nd, Sm, Tb, Lu e Yb e (2) elementos levemente enriquecidos, caso do Sc e Eu, em média 1.6.

Na Figura 2 é apresentada a distribuição do tório no testemunho 1 e do somatório dos ETRs ao longo dos 4 testemunhos, observa-se que além de apresentar maiores concentrações dos ETRs do que os testemunhos 3 e 4 da área 2, a partir de 30 cm de profundidade ocorre uma brusca mudança no comportamento desses elementos e do tório com aumento nas concentrações e fortes oscilações no Σ dos ETRs em direção à base do testemunho. Por outro lado, observa-se pela Figura 3 que o Σ dos ETRs normalizado pelo Th no testemunho 1 tende a diminuir com a profundidade a partir dos 28,5/30 cm. Como já mostrado na Figura 2 tanto o Th quanto o Σ dos ETRs tendem a aumentar, no entanto como o Th aumenta menos a razão dos ETRs normalizada por este elemento diminui, enquanto que nos testemunhos 3 e 4 elas se mantêm paralelas em direção a base.

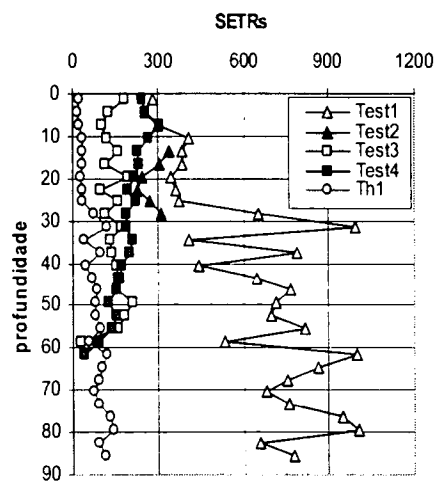


Figura 2. Distribuição do Σ ETRs e do Th ao longo dos 4 testemunhos coletados em Sepetiba-RJ.

Quando comparadas a PAAS (Tab. 1) observa-se que em geral as médias dos testemunhos 1 e 2 apresentam enriquecimento dos terras raras leves. Se forem observadas na Tabela 2 as razões entre La/Yb não são muito diferentes quando se compara a parte superior (> 28.5 cm) do testemunho 1 e os outros testemunhos, no entanto a parte inferior (< 28.5 cm), desse mesmo testemunho, apresenta valor médio superior (3.8) revelando um fracionamento mais intenso entre os terras raras leves e pesados. A distribuição dessa razão (La/Yb) na Figura 4 confirma essas observações, o fracionamento entre leves e pesados aumenta com a profundidade para o



testemunho 1, enquanto mostra tendência inversa para os testemunhos 3 e 4 da área 2.

Tabela 1. Média e desvio padrão de Sc, U, Th e ETRs nos perfis coletados em Sepetiba (mg Kg^{-1})

	PAAS*	Test 1		Test 2		Test 3		Test 4	
		média	DP	média	DP	média	DP	média	DP
Sc		11,6	3,1	11,4	0,74	6,8	2,4	9,6	3
U		7,6	2,6	5,3	1,2	5,4	1,7	5,0	1,2
Th		71,2	36	33,0	9,9	13,7	4,3	15,4	4,6
La	38,20	154,2	58,8	71,8	20,0	34,5	9,9	47	15,3
Ce	79,60	316,2	131,4	195,9	46,4	69,5	20,2	90,9	30,7
Nd	33,90	126,3	43,5	41,2	6,7	29,9	8,6	40,9	12,5
Sm	5,55	18,3	7,2	11,5	3,4	5,5	1,4	7,1	2,3
Eu	1,08	1,74	0,25	1,6	0,18	1,1	0,18	1,4	0,3
Tb	0,77	1,76	0,50	1,1	0,12	0,56	0,14	0,65	0,2
Yb	2,82	3,38	1,0	3,2	0,88	1,3	0,26	1,5	0,4
Lu	0,43	0,61	0,25	0,62	0,24	0,24	0,04	0,25	0,1

Média e desvio padrão de Sc, U, Th e ETRs nos perfis coletados em Sepetiba, dados em mg Kg^{-1} .
* PAAS - post-Archean shales (McLennan, 1989)

Ainda pela Tabela 2 é possível observar que enquanto os testemunhos da área 2 (3 e 4) apresentam anomalias do Eu/Eu^* superiores a 1, portanto positivas, na área 1 independente da profundidade são sempre inferiores a 1, negativas (ver Figura 5).

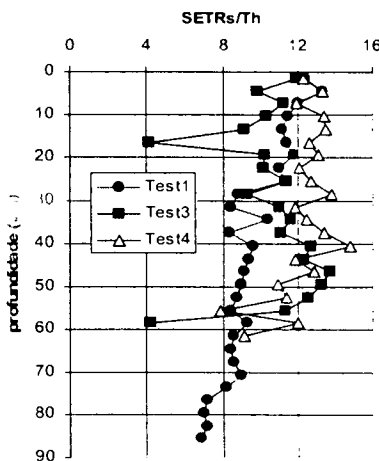


Figura 3. Distribuição do Σ dos ETRs normalizado pelo Th ao longo dos testemunhos 1, 3 e 4 coletados em Sepetiba-RJ.

Tabela 2. Média das razões La/Yb e Eu/Eu^* nos 4 testemunhos coletados em Sepetiba-RJ.

Testemunho	La/Yb	Eu/Eu^*
1 inteiro	3,37	0,63
1 acima de 28,5 cm	2,3	0,78 área 1 ^a
1 abaixo de 28,5 cm	3,8	0,51
2 inteiro	1,5	0,9 área 1 ^b
3 inteiro	1,93	1,28 área 2 ^a
4 inteiro	2,35	1,33 área 2 ^b

Anomalia do Eu^* ($\text{Eu/Eu}^* = \text{Eu}(\text{norm}) / (\text{Sm}(\text{norm}) \times \text{Tb}(\text{norm}))$): ^a (planície de lama); ^b (entre as árvores)

Na estação 2 a partir de 55 cm de profundidade a anomalia positiva tende a aumentar. Portanto a estação 1, ao contrário da área mais a nordeste, se distingue por

concentrações dos ETRs mais elevadas, um fracionamento maior entre pesados e leves que aumenta com a profundidade acompanhada por uma forte anomalia do Eu. Tais características são observadas independentemente do testemunho ter sido amostrado na zona de lama, na frente do mangue ou, na zona entre as árvores de sedimentos mais estáveis.

Em resumo, na estação 2 (testemunhos 3 e 4) amostrados numa zona onde os produtos de alteração provavelmente são pouco evoluídos, próximo de formações gnaissicas ricas em plagioclásios o que explicaria a anomalia positiva do Eu, tanto as variações no perfil de concentrações quanto no fracionamento dos ETRs é menor e mais homogêneo do que na estação 1. O aumento regular e gradual na fração fina do sedimento ($<63 \mu\text{m}$) (ver Wasserman, et. al., 2001) em direção ao topo desses testemunhos podem indicar um aumento do grau de alteração dos plagioclásios e das argilas, entretanto a pouca reatividade dos ETRs (incluindo o Eu) e a correlação com o Th reafirmam o não fracionamento dos ETRs e sua afinidade com as argilas.

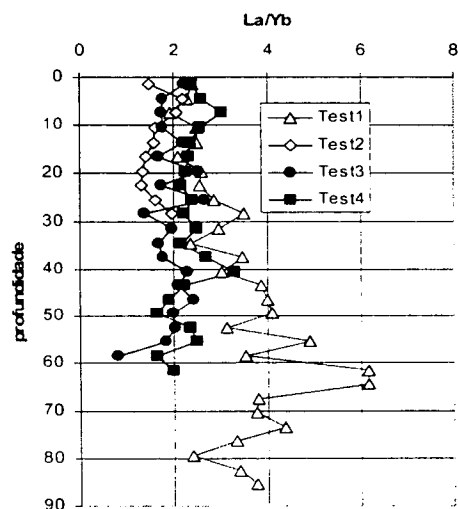


Figura 4. Distribuição da razão La/Yb ao longo dos 4 testemunhos coletados em Sepetiba-RJ.



Apesar de muito curto o testemunho 2 parece ter a mesma tendência observada no testemunho 1 coletado na planície de lama da área de mangue no lado leste da Baía de Sepetiba. É fato que nesta região ocorre uma mudança brusca nas características do sedimento na profundidade entre 28 e 30 centímetros. Acima desta profundidade, excetuando a forte anomalia negativa do Eu, o testemunho difere pouco daqueles coletados na parte nordeste da baía. Abaixo ocorrem aumentos nas concentrações e no fracionamento dos ETRs e na anomalia do Eu. A fração do sedimento inferior a $63 \mu\text{m}$ diminui com a profundidade, com uma ruptura próximo aos 28 centímetros de profundidade, sendo que acima desta a porcentagem varia muito pouco (ver Wasserman, et. al., 2001). Como trata-se de material sedimentar essa ruptura pode estar associada a alguma mudança na(s) fonte(s) de alimentação do sistema. Uma modificação na composição devido à ação da água doce do lençol aquífero, como aventado por Wasserman et al. (2001) é pouco provável, já que sob condições redutoras a reatividade dos terras raras seria menor ainda (conferir Figura 3 comportamento paralelo ao Th).

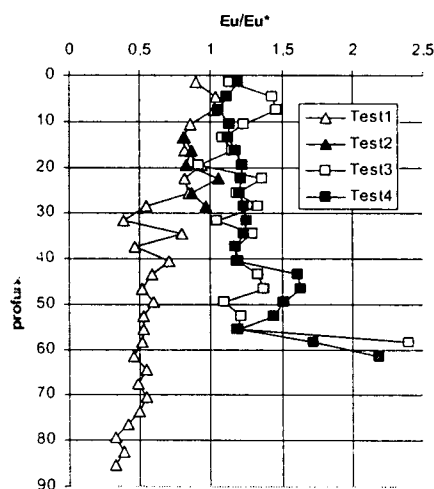


Figura 5. Distribuição da anomalia do Eu ao longo dos 4 testemunhos coletados em Sepetiba - RJ

Portanto, os sedimentos coletados na área 1 (leste da baía) refletem dois momentos na deposição de sedimentos na baía, abaixo de 28 centímetros há um predomínio de produtos de alteração dos granitos que dominam o entorno da baía nesta área. Se considerarmos as taxas de sedimentação em torno de 0,4 cm/ano obtidas por Borges (1998) para a baía, a súbita mudança a partir dos 28 cm na concentração e fracionamento dos ETRs e na anomalia do Eu coincidem com a época de transposição das águas do Rio Paraíba do Sul (final da década de 1940). Portanto, provavelmente os sedimentos em suspensão associados a transposição das águas do Rio Paraíba do Sul possam ser responsáveis por esta mudança no padrão de sedimentação no lado leste da Baía de Sepetiba - RJ.

REFERÊNCIAS

- Astrom, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chem. Geol.* 175, 249-258.
- Barcellos, C., Lacerda, L.D. and Ceradini, S., 1998. Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region. In: J.C. Wasserman, Silva-Filho, E.V., Villas-Boas, R. (Editor), *Environmental Geochemistry in the Tropics. Lecture Notes in Earth Sciences*. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 157-169.
- Francisco, B.H.R., Cunha, F.L.S. Observações sobre a geologia da região litorânea de Sepetiba, Rio de Janeiro, RJ. In: V Semana de Estudos Geológicos na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Itaguaí, Rio de Janeiro, 1977, pp: 143-165.
- Lacerda, L.D., 1983. Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Ph.D. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 136 pp.
- Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Silva, C.A.R. and Wasserman, J.C., 1987. Metallic composition of sediments from mangroves of the SE Brazilian coast, *International Conference on Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants, San Francisco, pp. 464-466.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Appl. Geochem.* 15, 695-723.
- McLennan, S. M. (1992). Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In B. R. Lipin, & G. A. McKay (Eds.), *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*, *Reviews in Mineralogy* 21. Washington, DC: mineralogical Society of America.
- Pedlowisk, M.A., Lacerda, L.D., Ovalle, A.R.C., Watts, P.P. and Silva Filho, E.V., 1991. Atmospheric inputs of Zn, Fe and Mn into Sepetiba Bay, Rio de Janeiro. *Ciê. Cult.*, 43(5): 380-382.
- Rodrigues, P.P.G.W., 1990. Aporte de Metais Pesados para a Baía de Sepetiba e seu Comportamento na Região Estuarina. M.Sc Thesis in Geosciences Thesis, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 161 pp.
- Sholkovitz, E., 1992. Chemical evolution of rare earths elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet Sci. Lett.* 114, 77-84.
- Silva-Filho, E.V., Wasserman, J.C. and Lacerda, L.D., 1998. History of metal inputs recorded on sediment cores from a remote environment. *Ciê. Cult.*, 50(5): 374-376.
- Wasserman, J.C., Silva-Filho, E.V., Patchineelam, S.R. and Bidarra, M., 1991. The role of hydrodynamic patterns on suspended matter metal behaviour as related to sediments in Sepetiba Bay (Brazil). In: J.D. Farmer (Editor), *International Conference on Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants, Edinburg, pp. 531-534.
- Wasserman, J.C.; Figueiredo, A. M.; Pellegatti, F. & Silva-Filho, E.V. (2001) Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 72:129-146.
- Wedephol, K.H. (1995) Distribution of Rare Earth Elements in Sediment Cores of Sabine-Neches Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7)1217-1232.