

ANÁLISE MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS DA SERRA DO NAVIO E BACIA DO RIO VILA NOVA, AMAPÁ, PELO MÉTODO DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA.

GONÇALVES, C. ⁽¹⁾; FÁVARO, D.I.T. ⁽²⁾; OLIVEIRA, S.M.B. ⁽³⁾; VASCONCELLOS, M.B.A. ⁽²⁾; FOSTIER, A.H. ⁽⁴⁾; GUMARÃES, J.R.D. ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear na Supervisão de Radioquímica do IPEN/CNEN-SP - Travessa R, 400 - Cidade Universitária - CEP - São Paulo -SP; e-mail: crisgon@net.ipen.br

⁽²⁾ Supervisão de Radioquímica - IPEN/CNEN - SP

⁽³⁾ Departamento de Geologia Geral - IG e NUPEGEL - USP

⁽⁴⁾ Laboratório de Química Analítica - CENA - USP

⁽⁵⁾ Instituto de Biofísica - UFRJ

RESUMO

Neste trabalho, foram determinados 32 elementos, pelo método de ativação neutrônica, em amostras de sedimento provenientes de duas regiões do Amapá: Serra do Navio (área de exploração do minério de Mn) e Bacia do rio Vila Nova (área de garimpo de ouro). As amostras foram separadas de acordo com a granulometria; somente a fração silte + argila foi quantificada, atuando como fator de normalização para realização de uma comparação relativa entre os sedimentos das duas regiões. Os seguintes elementos foram determinados: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, U, V, Yb, Zn e Zr, a nível de mg kg^{-1} , além de Fe, K, Mg e Ti, a nível de %.

Palavras-Chave: análise multielementar, geoquímica, ativação com nêutrons, minerais argilosos

INTRODUÇÃO

Os elementos presentes na constituição de sedimentos podem ser reunidos em dois grupos, em função da sua abundância: os macroelementos, que constituem cerca de 99% do seu peso - O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P - e os microelementos, que constituem menos de 1% do seu peso (Moniz, 1972). A análise multielementar permite a caracterização dos sedimentos e pode ainda auxiliar o pesquisador a formular hipóteses e testar teorias sobre a formação, distribuição e interações físico-químicas dos vários minerais que fazem parte do sedimento (Bode et al., 1990).

A análise dos macroelementos permite obter a sua quantidade absoluta e estabelecer uma comparação entre os sedimentos. A análise dos microelementos, presentes a nível de mg kg^{-1} , é de fundamental importância, pois fornece informações para o estudo dos processos pedogenéticos e sedimentares, além de permitir o estabelecimento de peculiaridades geoquímicas de uma área (Bulnayev, 1995; Moniz, 1972).

O método de ativação com nêutrons é uma ferramenta particularmente poderosa para análises geoquímicas, uma vez que permite a determinação da maioria dos macroelementos, presentes a nível de %, e de grande parte dos microelementos ao nível ou até mesmo abaixo da média das concentrações da crosta terrestre em uma única análise instrumental, pela combinação de uma série de irradiações curtas e longas.

A análise por ativação com nêutrons é um método de análise não-destrutivo baseado na ativação nuclear dos elementos químicos presentes na amostra analisada e posterior medida da radiação gama emitida pelo isótopo ativado (Alfassi, 1990).

Neste trabalho, a análise das amostras de sedimento envolveu procedimento para separação granulométrica, uma vez que a composição química também é alterada em função deste parâmetro (UNEP/IOC/IAEA, 1995). As amostras foram submetidas ao método de ativação neutrônica instrumental (AANI) para determinação da composição química elementar. A concentração dos seguintes elementos pôde ser determinada: As, Ba, Br, Ce, Co,

Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Ti, U, V, Yb, Zn e Zr.

A amostragem foi feita nos arredores da cidade de Serra do Navio, no Estado do Amapá. A bacia do Igarapé Pedra Preta, uma microbacia hidrográfica localizada no vale do rio Amapari, situa-se a montante da Serra do Navio. Também foram coletadas amostras no rio Amapari, do qual o Igarapé Pedra Preta é afluente. Na região do rio Vila Nova (área de garimpo), a sudeste da Serra do Navio, até pouco tempo, existiam vários garimpos. Entretanto, esta atividade atualmente está reduzida, contando com apenas dois garimpos ativos. A bacia do Igarapé Pedra Preta é objeto de exploração de minério de manganês desde a década de 40; parte dessa área está sendo submetida a um programa de recuperação sob responsabilidade da Companhia de Mineração, Indústria e Comércio de Minérios - ICOMI.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram realizadas três campanhas no Amapá para coleta das amostras de sedimento. As amostras, os períodos de coleta e a localização das mesmas estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Amostras de sedimento analisadas neste trabalho

LOCALIZAÇÃO	CÓDIGO DE AMOSTRAGEM	DESCRIÇÃO	PERÍODO DE COLETA
Serra do Navio	SDPP001	sedimento de fundo do Igarapé Pedra Preta	Julho de 1994
	SDAP001	sedimento de fundo do Rio Amapari, acima do Cachoeira do Capivara	Julho de 1994
	SDAP002	sedimentos de fundo do Rio Amapari	Março de 1995
	SDAP003		
	SDAP004		
Bacia do Rio Vila Nova	SDVN004	sedimentos de fundo do Rio Vila Nova, a montante do garimpo do Chicão	Março de 1995
	SDVN006		
	SDVN001*	sedimento de margem do rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão	Julho de 1994
	SDVN007	sedimento de fundo rio Vila Nova, a jusante do garimpo do Chicão	Março de 1995

* - sedimento coletado em testemunho e dividido em três partes: SDVN001A (profundidade 20-30 cm), SDVN001B (profundidade 10-20 cm) e SDVN001C (profundidade 0-10 cm)

As amostras coletadas foram congeladas e transportadas até o Departamento de Geologia Geral (IG - USP), onde foram separadas, por peneiramento, em duas frações de acordo com a granulometria. A fração maior que 2 mm foi descartada enquanto que a menor que 2 mm foi separada em duas outras frações: a fração designada SILTE, que compreende silte (entre 0,062 e 0,002 mm) e argila (menor que 0,002 mm) e a fração AREIA (entre 2 e 0,062 mm). Os microelementos tendem a apresentar um teor mais elevado na fração mais fina (SILTE), devido à maior área específica dos minerais componentes e à presença de determinados minerais argilosos nesta fração, que tendem a reter estes elementos. A normalização das concentrações pela granulometria tem sido largamente utilizada para distinguir fontes de poluição antropogênica de fontes naturais (UNEP/IOC/IAEA, 1995). Assim, somente foi analisada a fração SILTE das amostras, pelo método de ativação com nêutrons.

Para determinação dos elementos que produzem radioisótopos de meia-vida curta, cerca de 100 mg de amostra e padrões sintéticos foram irradiados por 1 minuto, sob um fluxo

de nêutrons térmicos de 10^{11} n cm⁻² s⁻¹, no reator IEA-R1, do IPEN-CNEN/SP. No caso dos elementos que produzem radioisótopos de meia-vida de dias até anos, 200 mg de amostra e os padrões foram irradiados por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹. Os tempos de contagem das amostras variaram de acordo com o tempo de meia-vida do radioisótopo medido.

Tabela 2. Intervalo de concentração dos elementos determinados neste trabalho, em mg kg⁻¹, na fração SILTE dos sedimentos

Local	Serra do Navio		Bacia do Rio Vila Nova					CLARKE (Taylor & McLennan 1985)
	Sedimentos de fundo		Sedimentos de fundo		Testemunho de margem			
Elemento	Rio Amapari	Igarapé Pedra Preta	a montante	a jusante	0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	
As	1,6-5,1	61	2,6-4,6	356	104	88,7	199	1,0
Ba	297-444	n.d.	269-336	213	88	119	160	250
Br	16,4-20,6	32,8	25,5-32	8,36	0,87	3,2	5,7	-
Ce	130-139,2	47	96-100	50	22	12,8	61	33
Cl	531*	1195	n.d.	n.d.	57	286	n.d.	-
Co	28,8-53,3	25,8	19,6-21,7	17,9	7,57	9,7	13,2	29
Cr	131-168	348	160-177	797	410	300,5	599	185
Cs	2,52-3,75	n.d.	3,4-4,2	1,90	0,52	1,17	2,6	1
Eu	1,30-1,48	0,90	1,04-1,26	0,78	n.d.	0,23	0,96	1,1
Fe ^(a)	2,85-4,58	9,90	2,10-2,13	6,97	2,60	1,96	5,0	7,07
Hf	19,3-38	9,7	31-33,2	15	22	7,4	31,7	3
Ho	0,66-2,24	n.d.	1,8-2,34	2,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,78
K	3012-7558	n.d.	7000-7200	n.d.	2400	6900	n.d.	9100
La	58-66	20,5	48-48,9	22	10,10	6,2	24,4	16
Lu	0,59-1,13	1,20	1,0-1,21	0,81	0,48	0,27	1,23	0,30
Mg ^(a)	3,75-7,2	2,4	3,19-3,89	4,05	3,05	1,40	1,28	3,20
Mn	544-1377	1006	482-603	421	467	369	316	1400
Na	494-804	203	678-736	387	306	383	407	23000
Nd	14,5*	14,9	35-40,4	16,2	n.d.	7,1	35	16
Rb	35,6-46	n.d.	35-38	24,6	n.d.	16	24	32
Sb	0,09-0,27	n.d.	0,63*	3,8	n.d.	1,27	5,2	0,2
Sc	13,85-16,13	19,8	10,3-11,5	34	8,57	7,1	18,6	30
Se	1,63-2,79	n.d.	1,60-2,8	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
Sm	7,8-10,3	14,5	6,0-8,5	3,8	n.d.	1,27	5,2	3,5
Tb	0,91-0,97	n.d.	0,89-1,10	0,68	n.d.	n.d.	n.d.	0,60
Th	24,6-30,0	11,4	18,5-19	9,6	5,6	2,85	13,6	3,5
Ti ^(a)	0,69-0,80	0,87	0,70-1,02	0,89	1,21	1,02	0,82	0,54
U	0,17-7,35	n.d.	7,6-7,9	5,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,91
V	91-130	247	51-84	232	235	226	98,6	230
Yb	2,88-4,71	2,7	4,3-5,8	3,8	1,38	1,0	4,7	2,2
Zn	139-168	197	96-100	161	70,4	68	152	80
Zr	651-1060	-	951-1016	427	409	155	623	100

(a) - teor em %; (*) - resultado de uma única amostra; n.d. - não determinado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e exatidão do método foram verificadas pela análise dos materiais de referência BRS (SRM NIST 2704) e JB-1 (GSJ). Os resultados apresentaram desvios padrões relativos variando de 0,6 a 12,9 %, e erros relativos de 0,0 a 17,6 %.

Os intervalos de concentração na fração SILTE dos sedimentos são apresentados na Tabela 2. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

A análise das amostras pela correlação de similaridade de Pearson mostrou que a composição química da amostra SDVN004 é a mais semelhante ao valor médio da crosta ($r=0,84$) estabelecido por Taylor e Mc Lennan (1985; Tab. 2). Com a análise estatística pôde-se observar ainda que as amostras coletadas no rio Amapari (SDAP001, SDAP002, SDAP003 e SDAP004) são geoquimicamente semelhantes entre si ($r>0,9$) e também às amostras de sedimento da bacia do rio Vila Nova, coletadas a montante do garimpo (SDVN004 e SDVN006). Esta amostragem apresentou coeficientes de similaridade menores, porém significativos ($r>0,63$) com a amostra do Igarapé Pedra Preta (SDPP001). O testemunho de margem coletado na bacia do rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão (SDVN001A, SDVN001B, SDVN001C) mostrou-se geoquimicamente semelhante à amostra coletada a jusante do garimpo (SDVN007). Os valores do coeficiente de correlação r obtidos neste trabalho foram comparados com uma tábua de r (Graner, 1966). Foram considerados os valores estatisticamente significativos para um nível de 1%.

Ao se compararem os teores em sedimentos com os valores médios da crosta, alguns elementos apresentam-se enriquecidos e outros, empobrecidos. Isso não quer dizer necessariamente contaminação antropogênica, mas pode ser devido a variações litológicas.

AGRADECIMENTOS: Ao CNPq e FINEP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFASSI, Z. B. (1990) Activation analysis, v.1 e 2, CRC Press, Inc., Boca Raton.
- BODE, P.; HOFFMAN, E.L.; LINDSTROM, R.L.; PARRY, S.J.; ROSENBERG, R.J. (1990) Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory. I.A.E.A. Tecdoc 564, Vienna, 251p.
- BULNAYEV, A.I. (1995) Neutron Activation Analysis Investigation of the Composition and Geochemical Peculiarities of Lake Baikal Bottom Sediments. Analyst, v. 120, p. 1445-1452.
- GRANER, E.A. (1966) Estatística - Bases para o seu emprego na experimentação agrônômica e em outros problemas biológicos; Ed. Melhoramentos, 183p.
- MONIZ, A.C. (1972) Elementos de Pedologia. ed., Ed. da Universidade de São Paulo - Ed. Polígono - São Paulo, 459p.
- TAYLOR, S.R. & McLENNAN, S.M. (1985) The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca.
- UNEP/IOC/IAEA (1995) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Reference Methods for Marine Pollution Studies n° 63.

Tabela 3. Coeficientes de similaridade de Pearson entre as amostras analisadas neste trabalho

	crosta	SDAP 001	SDAP 002	SDAP 003	SDAP 004	SDPP 001	SDVN 004	SDVN 006	SDVN 001A	SDVN 001B	SDVN 001C	SDVN 007
crosta	1,000											
SDAP001	0,663	1,000										
SDAP002	0,495	0,969	1,000									
SDAP003	0,652	0,997	0,961	1,000								
SDAP004	0,723	0,995	0,941	0,994	1,000							
SDPP001	0,129	0,800	0,892	0,811	0,750	1,000						
SDVN004	0,845	0,956	0,956	0,954	0,976	0,628	1,000					
SDVN006	0,751	0,987	0,935	0,984	0,991	0,734	0,986	1,000				
SDVN001A	0,474	0,665	0,592	0,705	0,682	0,633	0,703	0,712	1,000			
SDVN001B	0,590	0,854	0,812	0,878	0,860	0,791	0,861	0,871	0,877	1,000		
SDVN001C	0,389	0,792	0,793	0,822	0,780	0,868	0,749	0,793	0,895	0,969	1,000	
SDVN007	0,328	0,591	0,550	0,637	0,597	0,674	0,602	0,624	0,979	0,870	0,921	1,000