



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS  
ELEMENTOS DE INTERESSE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA,  
EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA LAGUNA MAR  
CHIQUITA (CÓRDOBA, ARGENTINA)**

**FLÁVIO EDUARDO LARIZZATTI**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:  
Dra. Débora Inês Teixeira Favaro

**São Paulo  
2001**

# **INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

## **DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA, EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA LAGUNA MAR CHIQUITA (CÓRDOBA, ARGENTINA)**

**FLÁVIO EDUARDO LARIZZATTI**



**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:  
Dra. Déborah Inês Teixeira Favaro**

**SÃO PAULO**

**2001**

Dedico este trabalho aos meus filhos Vitor Luís e Biancca Regina. Se eu não estive com eles, eu o fiz por eles.

## AGRADECIMENTOS

À minha esposa Sandra, pela compreensão e pelo apoio nesses três anos de trabalho.

À Dra. Déborah Inês Teixeira Favaro, pela orientação precisa e dedicação ao projeto, e pelos laços de amizade criados.

Ao Dr. Eduardo Luis Piovano, do Centro de Investigações Geoquímica e de Processos de Superfície, da Universidade de Córdoba, Argentina, pelas sugestões e informações enviadas, pelo auxílio na interpretação dos dados obtidos e pela simpatia.

À Dra. Marlene Sotto-Mayor F. Szeles, pelo incentivo inicial e pelas valiosas sugestões.

À Dra. Sônia M. B. de Oliveira, do Instituto de Geociências da USP, por estar sempre disposta a contribuir com inestimáveis comentários e sugestões.

À Sandra Damatto Moreira, do Departamento de Radioproteção Ambiental, pelos dados compartilhados e pela valiosa colaboração.

A todo o pessoal do IPEN/CNEN-SP que, de um modo ou de outro colaboraram para a realização deste trabalho.

Determinação de metais pesados e outros elementos de interesse por Ativação Neutrônica, em amostras de sedimentos da LAGUNA MAR CHIQUITA (Córdoba, Argentina)

Flávio Eduardo Larizzatti

**RESUMO**

A Laguna de Mar Chiquita é um dos maiores corpos de água da América do Sul. É um grande lago de águas salinas, e sua localização geográfica é 30°45' S, 62°30' W, aproximadamente 150 km a noroeste da cidade de Córdoba, Argentina. Devido à grande variabilidade de seus ciclos hidrológicos, a superfície e o nível das águas da laguna apresentam grandes flutuações, gerando períodos de baixo nível (LLP) e de alto nível (HLP). Essas flutuações no nível das águas também leva a grande variação da salinidade. A Laguna Mar Chiquita recebe as águas de três rios: Dulce, Suquia e Xanaes, sendo que o Suquia possui seu delta em uma laguna menor, chamada Laguna del Plata. O propósito do presente trabalho foi investigar a composição dos sedimentos das lagunas Mar Chiquita e del Plata, utilizando a técnica de Análise por Ativação Neutrônica (AAN). Foram analisados 3 testemunhos, sendo dois deles na laguna principal e um na laguna satélite, cada um com 60 cm de profundidade, seccionados a cada 2 cm, totalizando dessa forma 90 amostras de sedimentos. Foram determinadas as concentrações de 26 elementos: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. Como técnicas complementares, foram utilizadas a fluorescência de raios X (FRX) para a determinação de alguns macroelementos (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti), e a técnica de difração de raios X (DRX) para a determinação da composição mineralógica dos sedimentos, em cerca de 30 amostras. Os resultados obtidos não apresentaram indícios de contribuição antrópica na composição dos sedimentos, com valores de concentração dos diversos elementos apresentando variação uniforme ao longo de todo o perfil dos testemunhos analisados. Aos dados químicos aplicou-se o

método estatístico de análise de agrupamento ("cluster analysis") e os resultados indicaram que na Laguna del Plata a fração fina dos sedimentos é dominada pelos minerais detríticos, enquanto que na Laguna Mar Chiquita dominam os minerais neoformados. Em cada uma das lagunas foi também possível identificar variações composicionais em segmentos dos testemunhos, o que devem corresponder a flutuações temporais nas condições de sedimentação. A análise estatística associada aos dados de datação e medidas de taxas de sedimentação obtidas pelo método do  $^{210}\text{Pb}$ , permitiu verificar a associação das amostras ao longo do testemunho com a origem dos sedimentos e se eles foram depositados durante períodos de HLP ou de LLP.

Determination of heavy metals and other elements by Neutron Activation Analysis  
in sediment cores of LAGUNA MAR CHIQUITA (Cordoba, Argentina)

Flávio Eduardo Larizzatti

**ABSTRACT**

Laguna Mar Chiquita is one of the largest water bodies of South America. It is a big lake of saline waters, and its geographic localization is 30°45' S, 62°30' W, about 150 km Northwest of Cordoba, Argentina. Due to its large variability of hydrological budget, surface and water levels produced periods of lowstands (LLP) and highstands (HLP). This fluctuation of water level also produces substantial changes in the water salinity. The principal tributary of the Laguna Mar Chiquita is Dulce River and also receives water from two other rivers: Suquia and Xanaes. The Suquia River drains in a small satellite lake, the Laguna del Plata. The purpose of the present work was to investigate the sediment composition of the Laguna Mar Chiquita (2 sediment cores) and del Plata (one sediment core) by using Neutron Activation Analysis (NAA) technique. The three 60 cm long sediment cores, sliced each 2 cm, were analyzed and 26 elements were determined (As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr). Other complementary techniques were utilized: macroelements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti) were determined by X-ray fluorescence, and the mineralogical composition of the sediments was determined by X-ray diffraction. The results obtained did not show any indication of anthropic contribution in the sediment composition, and concentration of the majority of the elements analyzed is uniform along the entire profile of the analyzed core. Statistical analysis of elemental concentrations (Cluster Analysis) reflects that in Laguna del Plata the fine fractions of the sediments is dominated by detrital minerals, while in the Laguna Mar Chiquita, the neoformed minerals are the principal components. In both lakes, it was possible to identify compositional variations in the sediment segments, which may correspond to temporal fluctuations in the sedimentation conditions. The statistical analysis associated to sedimentation rates and age of the sediments obtained by  $^{210}\text{Pb}$  reflects the associations of the samples along the core according to the provenance of the sediments and if they had been deposited during HLP or LLP.

# SUMÁRIO

*Página*

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Análise de sedimentos por AAN .....	3
1.2. Análise de sedimentos por Fluorescência de raios-X .....	9
1.3. Análise de sedimentos por difração de raios-X .....	11
1.4. A Laguna Mar Chiquita .....	13
1.5. A Laguna Del Plata .....	17
1.6. Sedimentos .....	17
1.7. Objetivos gerais .....	20
1.8. Objetivos específicos .....	21
<b>2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA</b> .....	23
2.1. Introdução .....	23
2.2. Princípio do método .....	26
2.3. Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação ..	28
2.4. Tendências atuais da AAN .....	30
2.5. Características da AAN instrumental comparada a outras técnicas de análise elementar .....	31
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	33
3.1. Coleta e preparo das amostras .....	33
3.2. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental .....	35



3.2.1. Materiais de referência .....	35
3.2.2. Preparação dos Padrões sintéticos .....	36
3.2.3. Preparação das amostras e dos materiais de referência .....	37
3.2.4. Irradiação das amostras e padrões .....	38
3.2.5. Medidas da atividade gama induzida .....	40
3.2.6. Cálculo das concentrações .....	40
3.2.7. Validação da metodologia .....	41
3.3. Análise por fluorescência de raios-X .....	41
3.4. Análise por difração de raios-X .....	41
3.5. Determinação das taxas de sedimentação e datação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ .....	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1. Validação da metodologia – Análise dos materiais de referência ..	43
4.2. Limites de detecção obtidos nas análises dos sedimentos por AAN .....	46
4.3. Resultados obtidos nas análises das amostras de sedimentos por AAN .....	48
4.3.1. Comparação dos dados de concentração dos sedimentos analisados com os valores crustais médios .....	52
4.3.2. Verificação da variação de concentração com a profundidade, nos testemunhos 3, 5 e 14 .....	53
4.3.3. Normalização em relação ao elemento Sc .....	60
4.3.4. Normalização em relação aos condritos .....	66
4.3.5. Análise de Agrupamento ("Cluster Analysis") .....	69
4.3.6. Matrizes de Correlação .....	78
4.4. Resultados obtidos para a análise das amostras por fluorescência de raios-X .....	80
4.5. Resultados obtidos para a análise das amostras por difração de raios-X .....	84

4.6. Resultados obtidos para taxas de sedimentação e datação de sedimentos, pelo método do $^{210}\text{Pb}$ .....	85
4.7. Caracterização dos períodos de HLP e LLP nas duas lagoas .....	88
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>107</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A análise de sedimentos vem sendo empregada com regularidade para a obtenção de informações a respeito da história e desenvolvimento de ambientes aquáticos (ASLANIAN *et al.*, 1994; BULNAYEV, 1995; CRESPI *et al.*, 1993). A análise da composição e distribuição de elementos-traço em sedimentos pode, por exemplo, estabelecer a presença ou ausência de poluição antrópica. Se o resultado for positivo, é possível avaliar a intensidade da poluição e sua distribuição; em casos negativos, os resultados possibilitam o estabelecimento de peculiaridades geoquímicas que refletem o caráter do processo de acumulação de sedimentos (BULNAYEV, 1995).

Em particular, a abundância e a distribuição de terras-raras tem sido estudada na intenção de identificar a fonte desses elementos e os mecanismos de incorporação e deposição ambiental (CRESPI *et al.*, 1993). Informações relacionadas com o conteúdo de terras-raras podem ser consideradas como uma poderosa ferramenta para definir o mecanismo de remobilização durante a diagênese e intemperismo dos sedimentos.

Por outro lado, vem crescendo a preocupação com a poluição ambiental, notadamente a que se refere à contaminação de ambientes aquáticos (rios, lagos, oceanos, águas subterrâneas, etc.). É cada vez mais freqüente a ocorrência de notícias referentes à contaminação de solos por metais tóxicos, provenientes de depósitos de materiais contaminados, e que acabam contaminando também os lençóis freáticos com esses metais; além disso, a descarga de efluentes não tratados em cursos d'água contribui, em grande parte, para a contaminação do ambiente.

Lagos e oceanos têm sido constantemente castigados pela descarga de poluentes, incluindo muitos metais tóxicos e elementos terras raras, e nos últimos 20 anos tem havido um aumento do interesse nas conseqüências do efeito da descarga desses metais tóxicos no meio ambiente.

O aumento da atividade industrial nas décadas passadas tem continuamente introduzido poluentes no meio ambiente. Pesticidas, fertilizantes e metais tóxicos são, nos tempos atuais, freqüentemente encontrados em qualquer ecossistema. Transportados pelo vento ou pelos rios, muitos desses poluentes acumulam-se nos sedimentos de leitos de rios, reservatórios, deltas e ambientes marinhos (DINESCU *et al.*, 1998). Sob este ponto de vista, a investigação da distribuição vertical de elementos em certos testemunhos coletados em locais de deposição, podem fornecer valiosas informações sobre o grau de poluição e o histórico desse processo.

Então a história da sedimentação e o conhecimento da abundância e distribuição de fontes maiores de poluição, especialmente metais tóxicos que são de origem antrópica e também natural, têm demonstrado ser muito útil na explicação de investigações geoquímicas e ambientais (YUSOF *et al.*, 2001).

Juntamente com o aumento da preocupação com a contaminação ambiental, cresce o número de trabalhos relacionados à análise de sedimentos para a determinação do grau de poluição. Para a realização dos trabalhos são empregadas diversas técnicas analíticas importantes, dentre as quais destaca-se a Análise por Ativação Neutrônica (AAN).

Técnicas de análises de elementos traços utilizando amostras sólidas vem ganhando, constantemente, ampla utilidade na determinação de constituintes naturais ou poluentes em materiais biológicos e ambientais (ZEISLER, 2000). O caráter dessas técnicas amplia sensibilidades, tais como a capacidade de usar pequenas amostras com a vantagem de reduzir ou eliminar o intensivo trabalho

laboratorial de preparação de amostras, que incluem operações químicas que podem gerar indesejáveis lixos químicos.

A primeira descrição da utilização da AAN como técnica analítica ocorreu em 1936 por HEVESY e LEVY (REVEL e AYRAULT, 2000). Este método tem se demonstrado sensível e exato o suficiente para a análise de traços e ultratraços. Nos tempos atuais, métodos mais modernos e fáceis não têm substituído completamente a AAN.

A AAN é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. A sua principal vantagem é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade sendo possível a sua determinação em níveis de  $\text{ng g}^{-1}$  até %, com exatidão e precisão. É uma técnica não destrutiva, que preenche dois requisitos básicos: a especificidade, que é a habilidade de correlacionar diretamente e de forma não ambígua o sinal obtido com o elemento procurado, e a seletividade, que vem a ser a possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos que emitem sinais da mesma natureza.

A ativação neutrônica vem sendo largamente utilizada para a análise de solos e sedimentos.

### **1.1. Análise de sedimentos por AAN**

A determinação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos pode ser feita pela análise da água, de sedimentos ou de organismos vivos. Entretanto, a utilização da água requer o estabelecimento de estações de coleta monitoradas por um longo período de tempo e com resultados que podem apresentar variações de ordens de magnitude, mesmo quando as amostras são coletadas num curto intervalo de tempo. Conseqüentemente, torna-se mais proveitoso avaliar a poluição pela análise de sedimentos ou biota. Porém, o biomonitoramento tem

seus problemas associados e então a análise de sedimentos é usada, freqüentemente, como método mais adequado (AL-JUNDI e RANDLE, 2001).

A concentração de metais tóxicos em sedimentos, normalmente, excede a sua concentração em água de três a cinco vezes. Isto implica em uma maior biodisponibilidade, já que uma pequena fração de sedimentos passa a assumir uma importância altamente considerável. Esta biodisponibilidade torna-se mais evidente se considerarmos organismos marinhos que filtram a água (BRYAN e LANGSTON, 1992).

Com o emprego da análise de sedimentos provenientes destes sistemas aquáticos, podemos avaliar a contaminação dos mesmos por metais tóxicos (PRESLEY *et al.*, 1980), compreender os fenômenos de transporte que ocorrem nestes complexos sistemas e traçar um histórico da poluição (AL-JUNDI *et al.*, 1997).

RANDLE e AL-JUNDI (2001) utilizaram a AAN para a determinação da distribuição longitudinal e em profundidade de alguns metais pesados (no caso, Co, Cs, Fe, Mn, Rb, Sc, Th e Zn) em sedimentos do estuário Ribble, na região noroeste da Inglaterra. Analisaram três testemunhos selecionados ao longo do estuário, os quais foram separados em diferentes frações granulométricas e submetidos à técnica de ativação neutrônica para a determinação dos metais. Os resultados obtidos demonstraram a dependência do teor desses metais em relação à granulometria dos sedimentos. Para o zinco, por exemplo, verificou-se que as maiores quantidades do metal estavam associadas às frações granulométricas maiores dos sedimentos ( $> 105 \mu\text{m}$ ).

A análise de sedimentos através da AAN também foi utilizada por YUSOF *et al.* (2001) com o objetivo de determinar a concentração de elementos de terras raras (Ce, Dy, Eu, La, Sm, Tb e Yb) em sedimentos, no estreito de Johore, na Malásia, um ambiente marinho altamente poluído. Analisando três testemunhos

obtidos no local, concluíram haver um enriquecimento relativo dos elementos mais leves em comparação aos mais pesados, além de verificarem a contribuição de atividade antrópica na natureza de sedimentação nos testemunhos mais próximos de áreas industriais.

SHIRINI *et al.* (2000) estudaram a capacidade da técnica de AAN em 71 amostras de sedimentos do rio Zayandehrood, Irã. Nesse trabalho, 43 elementos foram analisados, utilizando-se 12 diferentes materiais de referência; 24 elementos apresentaram erros inferiores a 10%: Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sc, Sm, Ta, Th, U, V, e Zn, concluindo que o método é ideal para esses elementos. Para 13 outros elementos (As, Au, Cl, Cs, Nd, Ni, Sb, Sr, Tb, Ti, Tm, Yb, e Zr), o erro esteve entre 10 e 50%, e o método foi considerado aceitável para esses elementos devido à facilidade, rapidez e baixo custo do mesmo.

AL-JUNDI (2000), utilizando a técnica de AAN, determinou a concentração de metais pesados e elementos-traço em sedimentos do rio Zarka. Os resultados demonstraram a dependência da concentração dos elementos em função da localização. Dados obtidos sugerem a ocorrência de contaminação antrópica do rio por elementos como Zn, Cr, As, V, Co e Zr.

EWA *et al.* (1999) determinaram a concentração de 15 elementos (As, Ce, Eu, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Sm, Sc, Th, U, Yb) em amostras de sedimentos do rio Kubanni, Nigéria, utilizando a técnica de AAN. Os resultados mostraram a contaminação da superfície dos sedimentos por U e Th, sugerindo a contribuição de fertilizantes fosfatados utilizados por fazendas próximas à bacia, como fontes potenciais destes poluentes.

A AAN foi utilizada por DINESCU e DULIU (2001) como técnica analítica para determinar a distribuição vertical de seis possíveis elementos poluentes (As, Br, Co, Cr, Sb e Zn) e dois elementos traço de origem natural (Hf e Sc) em três

lagos (Furtuna, Lung e Mesteru) localizados em uma zona de sedimentação ativa na região do Delta do rio Danúbio. Os resultados obtidos possibilitaram a identificação dos elementos As, Br, Sb e Zn como possíveis poluentes.

No Brasil, a análise de sedimentos utilizando a técnica de AAN já foi utilizada em diferentes estudos e regiões de interesse, pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN) do IPEN/CNEN – SP.

Amostras de sedimentos coletadas no estuário do rio São João do Meriti, no sistema da baía de Guanabara, estado do Rio de Janeiro, foram analisadas por Figueiredo (FIGUEIREDO *et al.*, 1994), pela técnica de AAN. Cerca de 53 indústrias encontravam-se instaladas ao redor da baía, sem plantas de tratamento para efluentes industriais. Além da validação da metodologia por meio da análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), foram obtidos valores de Hg por AAN com separação radioquímica. Verificou-se que os valores obtidos para Hg e para os demais elementos, se encontravam acima dos níveis de concentração considerados normais para sedimentos aquáticos e concordantes com dados obtidos anteriormente por Barrocas, empregando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica (Barrocas *et al.*, 1993). Verificou-se também que o método de AAN era aplicável para a análise de As, Cr e Zn, podendo ser muito útil na compreensão da geoquímica e partição desses metais tóxicos em ecossistemas de costa, visando o controle da poluição ambiental.

GONÇALVES (1997) analisou amostras de sedimentos e solos provenientes da Serra do Navio – vale do rio Amapari (antiga área de exploração de minério de manganês) e Bacia do rio Vila Nova (área de intensa exploração de minério de ouro nos anos 80), ambas situadas no estado do Amapá, pela técnica de AAN. Foram obtidos resultados para 32 elementos diferentes nos sedimentos de fundo coletados no vale do rio Amapari e a montante e a jusante da bacia do rio Vila Nova. Foram coletados também testemunhos de margem, com



profundidade de 30 cm, na bacia do rio Vila Nova. As amostras foram submetidas à difração de raios X para determinação da composição mineralógica. Com os resultados obtidos, pode-se observar o comportamento dos elementos com a granulometria e também o estabelecimento da assinatura geoquímica dos solos e sedimentos dessas regiões, por meio da aplicação da análise estatística multivariada. Verificou-se que o Hg está presente nessas amostras, em teores superiores à média crustal (GONÇALVES *et al.*, 1999).

Neri *et al.* (1999), analisando sedimentos da região de Tartarugalzinho, também no estado do Amapá, determinaram a concentração de 24 elementos utilizando-se a AAN. Essa região, localizada a 150 km de Macapá, sofreu intensa exploração de minério de ouro nos anos 80 e início dos anos 90 e apresenta hoje, evidentes problemas de contaminação por Hg. Foram analisadas 7 amostras de sedimento de fundo e um testemunho com 18 cm de profundidade, que foi seccionado a cada 2 cm, totalizando dessa forma 9 amostras. Os valores médios de concentração obtidos para as amostras e testemunhos foram comparados com os valores médios da crosta terrestre.

Arine *et al.* (2000) analisaram 24 amostras de sedimentos de fundo coletados em 6 pontos distintos (à jusante, nos limites e à montante do Centro Experimental de Aramar) nos rios Ipanema e Sorocaba, durante um período de 2 anos. As concentrações dos metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, após extração parcial com ácido acético 25%. Os demais elementos foram determinados por AAN. Verificou-se que as concentrações dos metais nos sedimentos, passíveis de extração por ácido acético, são baixas indicando um baixo potencial de remobilização dos mesmos, com exceção do Zn. Pela comparação com os teores totais de Zn, determinados por AAN, observou-se que para este elemento a extração chegou a atingir 100%. Observou-se também uma grande variação de concentração para os elementos analisados no mesmo ponto, nos diferentes

pontos de coleta assim como na composição mineralógica, obtidas por meio de difração de raios X.

FÁVARO *et al.* (2001) iniciando um estudo com o objetivo de verificar se havia um registro histórico de atividade antrópica, analisaram amostras de sedimentos de um testemunho de 57 cm de profundidade do reservatório Billings, braço Rio Grande, na região da grande São Paulo, pela técnica de AAN. Determinaram-se a concentração de 26 elementos (metais, terras raras, U, Th, As e Br) e verificou-se uma grande contribuição antrópica para os metais Cr, Fe, Hg e Zn e para os elementos As, Br, Ce Co e Th. Determinou-se também, em cada amostra de sedimento os radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ , por método radioquímico. Observou-se um decréscimo da concentração do  $^{210}\text{Pb}$  com a profundidade, porém o  $^{226}\text{Ra}$  manteve-se praticamente constante em todas as amostras e acima dos valores encontrados na literatura para sistemas lacustres.

PELLEGATTI *et al.* (2001) estudando a geoquímica da baía de Sepetiba, estado do Rio de Janeiro, analisaram 4 testemunhos de sedimentos, sendo dois deles provenientes de uma área mais contaminada (região oriental) e dois outros, na região ocidental, utilizando a técnica de AAN. Foi possível a determinação da concentração dos metais (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn), dos elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Sm e Yb), dos actínídeos (Th e U) e dos não metais (As e Br), nas amostras de sedimentos. Os resultados evidenciaram uma forte contribuição antrópica para Zn, com concentrações acima de  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  nas camadas superficiais e da ordem de  $15 \mu\text{g g}^{-1}$ , nas camadas mais profundas. Elementos como Cr, que poderiam ser lançados das indústrias locais, não mostraram um perfil de contaminação e as concentrações permaneceram próximas àquelas de ambientes naturais. Não foi identificada nenhuma evidência de associação entre Zn e outros elementos potencialmente contaminantes.

Ainda estudando a baía de Sepetiba, WASSERMAN *et al.* (2001) analisaram 28 amostras de sedimentos de fundo e determinaram a concentração

de 22 elementos utilizando a técnica de AAN. Com os dados obtidos, mapas de contorno obtidos pelo método de Kriging, foram preparados para mostrar a distribuição espacial desses elementos na baía. Verificou-se um comportamento semelhante nos sedimentos para os elementos Co, Cr, Cs, Fe, Sc, Ta e Zn, com concentrações mais altas ao longo da costa norte da baía, onde ocorriam as descargas fluviais. As distribuições de U, elementos terras raras e Ba na baía, indicaram que esses elementos não eram depositados como contaminantes.

### **1.2. Análise de sedimentos por Fluorescência de Raios X**

A análise por ativação neutrônica é uma técnica de análise elementar que permite a determinação de vários elementos importantes, com concentrações variando de  $\text{ng g}^{-1}$  até %, dependendo do elemento. No entanto, alguns elementos de interesse não podem ser determinados por AAN sendo necessário então a utilização de técnicas complementares para se conseguir uma investigação mais ampla dos sistemas.

Para complemento da análise elementar de sedimentos, pode-se empregar a técnica de análise por fluorescência de raios X (FRX), técnica não-destrutiva que apresenta resultados para os macroelementos tais como Al, Si, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Fe, Ti e muitos outros menores e traços. A técnica de FRX é uma das técnicas instrumentais de análise elementar de rotina mais largamente utilizadas para rochas, amostras metalúrgicas ou qualquer substância que possa ser adequadamente apresentada a um feixe de raios X. A técnica apresenta uma precisão extremamente boa para diferentes matrizes com uma ampla faixa de concentração, de poucos  $\mu\text{g g}^{-1}$  até %.

A concentração de metais tóxicos em sedimentos recentes tem se tornado um procedimento comum, com o objetivo de determinar o impacto de acréscimos antrópicos em áreas geográficas. No entanto, a obtenção de dados químicos sem considerar outros fatores como origem dos sedimentos e composição

mineralógica, processos de precipitação, entre outros, podem causar erros importantes nas estimativas de contribuições antrópicas para um determinado metal tóxico (QUERALT *et al.*, 1999).

DEKOV *et al.* (1998) analisaram amostras de material particulado, sedimentos de superfície do rio Cauvery, e sedimentos do rio Brahmaputra, na Índia, utilizando a técnica de fluorescência de raios X. Quinze elementos foram investigados (Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Rb, Si, Sr, Ti, V, Zn), e os resultados obtidos indicaram um empobrecimento em Al e Si e enriquecimento em Ca, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr e Zn no material particulado, em relação à média mundial de matéria suspensa em rios. Em relação aos sedimentos, os resultados obtidos informaram que o rio Cauvery apresentava teores médios em relação à composição dos sedimentos na Índia, além de apresentarem composição homogênea ao longo do curso do rio. Os teores de metais tóxicos se apresentaram abaixo dos encontrados na material particulado, e as taxas de sedimentação dos dois rios, comparáveis com valores publicados para outros rios indianos. Verificou-se também que a taxa de sedimentação do rio Brahmaputra, foi maior que a do rio Cauvery.

QUERALT *et al.* (1999), associando diversas técnicas, dentre elas a fluorescência de raios X, estudaram a caracterização química e mineralógica de sedimentos superficiais constituídos por argila e silte, coletados na costa de recifes do Oceano Atlântico, próximo a Lisboa. Os resultados obtidos demonstraram que As, Cu, Ni e Pb apresentaram uma relação marcante com minerais de argila, cujos conteúdos estavam correlacionados com a diminuição da granulometria das partículas. Os elementos Mn, Ti, V e Zn se apresentaram agrupados e possivelmente, relacionados com o conteúdo de óxido de ferro. Carbonatos, Ca, Sr e quartzo estavam relacionados com a fração mais grossa das partículas.

Elementos geoquimicamente importantes (As, Ba, Ce, Fe, La, Nb, Nd, Pr, Rb, Sr, Y, Zn, Zr) foram determinados por BROBOV *et al.* (1998) em amostras de sedimentos retirados do Lago Teletskoye pela técnica de fluorescência de raios X. Os resultados revelaram a diferença entre camadas de sedimentação associadas com a oscilação rítmica camada-camada da composição mineral e tamanho de partículas.

Em outro estudo, TROUNOVA e SOKOLOVSKAYA (2000) realizaram a análise de microelementos em sedimentos do reservatório de Novosibirsk (Rússia), com o objetivo de determinar a presença de metais tóxicos que, sob determinadas condições, podem passar dos sedimentos para as camadas de água do fundo do reservatório, podendo degradar substancialmente a qualidade da água. Os elementos investigados foram As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, I, K, Mn, Pb, Rb, Sr, Ti, V, Zn e Zr. Os resultados obtidos por meio de fluorescência de raios X para esses elementos, demonstraram que não houve variação significativa nas concentrações dos mesmos entre os anos de 1991 a 1997.

### **1.3. Análise de sedimentos por Difração de Raios X**

A técnica de difração de raios X possibilita a caracterização mineralógica dos sedimentos.

ASLANIAN *et al.* (1994) realizaram a investigação de sedimentos do Mar Negro, com o objetivo de verificar a variação da composição do lodo em função do distanciamento da costa. O lodo é constituído, principalmente, por carbonatos (calcita, dolomita, aragonita), silicatos (quartzo, feldspatos, zeolitas), silicatos lamelares (mica, caolinita, clorita), além de outros componentes, como sulfetos (pirita) e minerais secundários (halita, gipso). Esses autores, apesar de não conseguirem determinar todos os componentes presentes, devido à composição das amostras (ricas em silicatos lamelares com pequena cristalinidade, que requerem tratamentos químicos e/ou térmicos especiais), verificaram uma correlação distinta entre a localização dos sedimentos em função da distância da

costa e da profundidade e sua composição. As quantidades de calcita, halita e pirita aumentaram com o distanciamento da costa, ao contrário das quantidades de quartzo, feldspato e dolomita, que diminuíram em função do afastamento da costa.

MUGGLER *et al.* (2001) empregaram a técnica de análise por difração de raios X na tentativa de obter informações sobre circunstâncias de intemperismo e formação de solos, utilizando como indicadores óxidos de ferro presentes nesses solos. Foram retiradas amostras de várias localidades no Estado de Minas Gerais, e os resultados obtidos indicaram apenas a presença de hematita (três formas geneticamente diferentes) e goetita (quatro formas geneticamente diferentes) nas frações de silte e argila. A presença de diferentes fases de hematita e goetita indicam condições ambientais não-uniformes, e as diferenças encontradas entre as hematitas e goetitas demonstram que, para solos de aproximadamente mesma idade e mesma paisagem, as condições que determinaram as formações dos óxidos de ferro possuem diferenças significativas.

ALLEN *et al.* (2001) realizaram pesquisa para caracterizar a mineralogia de argila em solos na região do ártico sueco, em uma região recentemente degelada. Para a análise da fração argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) foi utilizada a análise por difração de raios X. Os minerais predominantes na região, de acordo com os resultados obtidos, são muscovita, clorita e minerais de camadas mistas (ML minerals).

#### **1.4. A Laguna Mar Chiquita**

A Laguna Mar Chiquita vem a ser um dos maiores lagos salinos do mundo (Tabela 1.1). Sua localização geográfica é  $30^{\circ}45' \text{ S}$ ,  $62^{\circ}30' \text{ W}$ , aproximadamente 150 Km a noroeste da cidade de Córdoba, Argentina (Figura 1.1).

Possui uma área de aproximadamente 200.000 hectares, podendo chegar a 400.000 hectares, em épocas de chuvas intensas (Figura 1.2). Esta flutuação

drástica em volume e área superficial, além das ondas violentas resultantes de sua morfologia peculiar e regime de ventos, e a salinidade da água (concentração normal em torno de  $250 \text{ g L}^{-1}$ ) fizeram com que esse lago não fosse atrativo para os colonos, que no passado e ainda hoje consideram-no um lago misterioso e de difícil uso (REATI *et al.*, 1997).

Perto de 3.000 pessoas vivem próximas ao lago, sendo que a população total da região gira em torno de 10.000 habitantes. A região nordeste da região é utilizada para a produção de leite, há algumas áreas de pastagens, e árvores do gênero *Prosopis* são exploradas para a produção de madeira para carvão e postes. A agricultura local é de pequena escala, com azeitonas e alguns tipos de grãos. O turismo não é significativo, mas pode ser incrementado.

Mar Chiquita é um lago de origem tectônica, localizado no planalto Chaco-Pampeano da Argentina. Foi formado ao término do rio Dulce, que é a principal fonte de água para a bacia do Lago, com uma descarga média anual de  $2.996 \text{ hm}^3$ , em uma área de captação de  $34.620 \text{ km}^2$  e comprimento de 432 km. O lago também recebe as águas dos rios Primeiro (ou Suquia), que passa através da cidade de Córdoba, onde recebe efluentes não tratados, e Segundo (ou Xanaes), o qual possui em suas margens diversas indústrias que também bombeiam seus efluentes sem tratamento. Combinados, eles possuem uma descarga anual de  $725 \text{ hm}^3$ , área de captação de  $2.950 \text{ km}^2$  e comprimento de 270 km.

A história da Laguna Mar Chiquita ao longo do século XX é marcada por notáveis flutuações no nível de suas águas, o que produziu níveis altos e baixos e mudanças substanciais na salinidade de suas águas (PIOVANO *et al.*, 2001). Os níveis mais baixos caracterizaram os três quartos iniciais do século XX, com salinidades ao redor de  $360 \text{ g L}^{-1}$  (1911),  $251 \text{ g L}^{-1}$  (1951) e  $270 \text{ g L}^{-1}$  (1970). Durante os períodos de níveis baixos, a laguna nunca sofreu drenagem total, mesmo durante períodos de extrema seca, onde não havia a alimentação de seus



afluentes. Este fato é devido a uma significativa contribuição de águas subterrâneas.

Tabela 1.1 – Morfologia e salinidade dos maiores lagos salinos do mundo (HAMMER, 1986, citado por REATI *et al.*, 1997) em comparação com a Laguna Mar Chiquita.

País	Lago	Área de superfície (km <sup>2</sup> )	Z <sub>max</sub> (m)	Z <sub>avg</sub> (m)	Sup:Vol(log <sub>10</sub> )	Salinidade (g L <sup>-1</sup> )
Cazaquistão	Balkhash	17.301	26,5	6,13	2,21	2,84
Austrália	Eyre (Norte)	8.806	6,1	3,40	2,44	115,90
Cazaquistão	Issyk-kul	6.206	668,00	320,00	0,50	5,82
Irã	Urmia	6.001	-	4,90	2,31	310,79
<b>Argentina</b>	<b>Mar Chiquita</b>	<b>5.770</b>	<b>8,60</b>	<b>3,70</b>	<b>2,43</b>	<b>270,16</b>
China	Qinghai	4.365	-	1,90	1,72	11,08
USA	Great Salt	4.349	10,40	4,27	2,37	332,20
Turquia	Van	3.600	76,50	53,00	1,28	23,10
Peru	Poopo	2.600	5,00	0,85	3,07	22,50
Irã	Niriz-Nargiz	1.210	1,10	0,50	3,30	101,61

Z<sub>max</sub>: profundidade máxima; Z<sub>ave</sub>: profundidade média; Sup:Vol: superfície:volume



Figura 1.1 - Localização geográfica das Lagunas Mar Chiquita e del Plata

As águas da Laguna Mar Chiquita são alcalinas cloradas-sulfatadas sódicas, supersaturadas em calcita e gesso durante períodos de níveis baixos,



enquanto que se encontram supersaturadas apenas em calcita durante períodos de cheia (MARTINEZ *et al.*, 1994). Baixas profundidades e ventos constantes produzem como resultado uma coluna de água bastante homogênea. Sedimentos de fundo, contudo, estão sob condições redutoras permanentes devido à presença de bactérias sulfato-redutoras que aparecem devido ao desenvolvimento de um ambiente de baixa saturação de oxigênio nas camadas mais profundas das águas da laguna. (MARTINEZ *et al.*, 1994).

A partir de 1972, o nível da laguna iniciou um período de elevação, e o período de nível alto domina desde 1977 até o presente momento. Durante 5 anos (de 1977 a 1982), a profundidade máxima da laguna aumentou de 4,0 m a 8,6 m, com a superfície variando de 1.960 km<sup>2</sup> para 5.770 km<sup>2</sup> e o volume de água variando de 4.240 km<sup>3</sup> para 21.400 km<sup>3</sup> (REATI *et al.*, 1997).

No presente momento, a laguna encontra-se em sua máxima extensão, com a superfície alcançando 5.000 km<sup>2</sup> (PIOVANO *et al.*, 2001). A Figura 1.2 apresenta fotos que demonstram a variação de superfície da Laguna de Mar Chiquita de 1977 a 2001.

Sua salinidade variou durante o século XX de 200 a 300 g L<sup>-1</sup> (MARTINEZ, 1995), mas um aumento na precipitação média em sua bacia desde 1973 tem elevado o nível do lago e uma diluição de suas águas para 78 g L<sup>-1</sup> em 1978 e em torno de 30 g L<sup>-1</sup>, ao final da década de 1980. A força iônica diminuiu de 6,61 em 1970 para 0,541 em 1986. A composição da água também mudou, com aumento nas proporções de sulfato, cálcio e magnésio. Os processos mais importantes que ocorrem em solução são o equilíbrio de calcita e gipso, formação de minerais de argila e redução de sulfato nas águas intersticiais dos sedimentos.

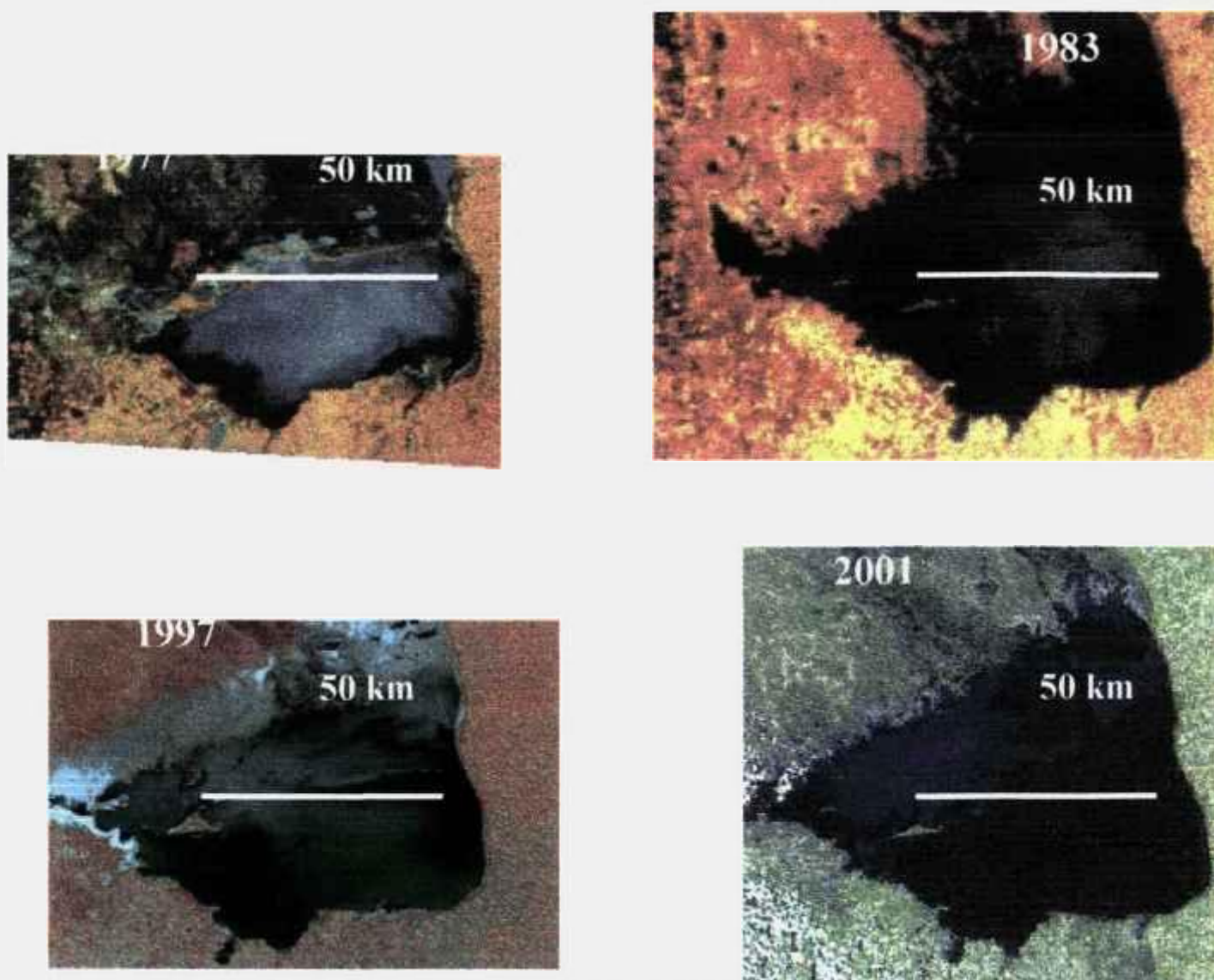


Figura 1.2 – Variação de superfície da Laguna Mar Chiquita – De 1977 a 2001

A geologia de superfície da laguna é caracterizada pela presença de sedimentos fluviais e eólicos de idade quaternária, cuja distribuição está relacionada com a evolução geomórfica recente (MARTINEZ *et al.*, 1994).

Estudos demonstraram que a Laguna Mar Chiquita apresenta-se como um bom sensor da frequência de altas e baixas alterações no balanço hidrológico recente, e por essa razão documenta mudanças climáticas nas latitudes médias do Sul-Sudeste da América. Desse modo, constitui-se como um sistema ideal para

modelo geoquímico e de sedimentação que responde a mudanças ambientais em bacias lacustres salinas (PIOVANO *et al.*, 2001).

### **1.5. A Laguna del Plata**

A Laguna del Plata (30°54' S, 62°51' W) é um pequeno corpo de água que se comunica com a Laguna Mar Chiquita nos períodos de cheia (Figura 1.1). Em épocas secas, com a diminuição do nível das lagunas, a comunicação entre elas é interrompida, gerando dois lagos independentes. O rio Suquia é seu único tributário, e produz uma diluição na salinidade da água, quando comparada com o lago principal (PIOVANO *et al.*, 1999).

A característica mais marcante desse sistema é a flutuação do nível de suas águas. Existem dois períodos definidos por:

- LLP: low level period;
- HLP: high level period.

Assim como a Laguna Mar Chiquita, a Laguna del Plata possui uma grande variação de sua superfície, em função dos períodos de seca e de chuvas intensas. Durante o período de LLP, a Laguna del Plata permanece isolada em relação à Laguna de Mar Chiquita, mas as duas tornam-se um só corpo de água no período de HLP (PIOVANO *et al.*, 1999).

### **1.6. Sedimentos**

Sedimentos podem ser considerados como sendo o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um sistema aquático. Neles ocorrem processos biológicos, físicos e/ou químicos, que influenciam o metabolismo de todo o sistema (ESTEVEZ, 1988). Além disso, os sedimentos podem fornecer importantes informações para o estudo da evolução histórica de ecossistemas

aquáticos e dos ecossistemas terrestres adjacentes, além de possibilitar a avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos.

Segundo NAUMANN (1930), citado por ESTEVES (1988), os sedimentos lacustres podem ser de dois tipos:

a) sedimentos orgânicos: possuem elevado teor de matéria orgânica (acima de 10% do peso seco). Esses sedimentos podem ter origem a partir de detritos do próprio lago ou externos, principalmente vegetais superiores terrestres. São característicos de lagos eutróficos de regiões de clima temperado.

b) sedimentos minerais: caracterizados pelo baixo teor de matéria orgânica (menos de 10% do peso seco), e ocorrem principalmente em ambientes aquáticos oligotróficos de regiões temperadas. Na sua constituição pode predominar sílica, argila e compostos de cálcio, ferro e manganês, entre outros. No Brasil, este tipo de sedimento é encontrado principalmente em lagunas e represas.

⇨ Camadas de sedimentos límnicos:

Na grande maioria dos ecossistemas límnicos, distinguem-se nos sedimentos duas camadas: a recente (ou biológica) e a permanente.

a) camada recente: compreende a parte do sedimento que está em contato direto com a coluna d'água. Possui alto teor de matéria orgânica e grande atividade microbiana.

b) camada permanente: situa-se logo abaixo da camada recente. Possui baixo teor de matéria orgânica e apresenta-se normalmente em anaerobiose. Do ponto de vista químico, pode apresentar intensa atividade, especialmente no que diz respeito à solubilização de íons.

⇒ Sedimento lacustre como objeto de estudo da Paleolimnologia:

O sedimento é o compartimento do ecossistema lacustre onde se depositam todos os compostos e estruturas de animais e vegetais que não foram totalmente decompostos. Dessa maneira, ao longo da evolução de um sistema aquático são formadas camadas no sedimento contendo compostos químicos e estruturas biológicas que representam as diferentes fases desse processo. A partir da análise desse processo, é possível interpretar o desenvolvimento histórico e alterações tanto do ambiente como de suas comunidades.

Para a realização de estudos dessa natureza, é de fundamental importância que as amostras de sedimentos sejam tomadas sob a forma de perfis verticais (testemunhos). Esse procedimento permite obter amostras não perturbadas, possibilitando assim identificar as diferentes camadas do material sedimentado.

⇒ Sedimento como indicador do nível de poluição do ecossistema:

A capacidade do sedimento em acumular compostos faz deste compartimento um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos continentais. Os compostos indicadores de contaminação encontrados nos sedimentos podem ser orgânicos (inseticidas, herbicidas) ou inorgânicos (por exemplo, elementos-traço). No segundo caso, esses elementos podem formar compostos muito estáveis, como  $\text{CoS}$  ou  $\text{ZnS}$ , que dificilmente são liberados para a coluna d'água, acumulando-se nos sedimentos em concentrações elevadas.

Além da concentração de elementos-traço no sedimento, a sua distribuição vertical é um importante indicador da evolução da poluição em ambientes aquáticos. Para esse tipo de análise a retirada de amostras de sedimento em perfis é de fundamental importância.

### **1.7. Objetivos Gerais**

O presente trabalho faz parte de um projeto em colaboração com a Argentina e a Espanha, intitulado: "Investigação da Evolução Paleolimnológica da Laguna Mar Chiquita, Córdoba, República Argentina".

O objetivo do projeto vem a ser a definição dos aspectos geoquímicos, sedimentológicos, mineralógicos e a evolução do resíduo final da meteorização, nos sedimentos acumulados na Laguna Mar Chiquita. Dentro desses objetivos estão incluídos:

- 1- Avaliar as condições hidrodinâmicas durante a sedimentação no lago;
- 2- Estabelecer as variações tempoespaciais da sedimentação;
- 3- Determinar a idade dos sedimentos e taxas de sedimentação;
- 4- Determinação da geometria dos diferentes depósitos sedimentares;
- 5- Estudar as modificações geoquímicas e mineralógicas experimentadas pelo material detrítico em seu nível de base;
- 6- Avaliar os resultados emergentes do emprego dos índices de meteorização (CIA, CIW, por ex.) como caracterização geoquímica associada à textura dos sedimentos;
- 7- Investigar nos sedimentos do lago, aspectos da flutuação paleoclimática registrada na variabilidade química e mineralógica;
- 8- Avaliação temporal do impacto ambiental, a partir do estudo da presença de metais tóxicos, terras raras e outros elementos de interesse nos sedimentos.

Os itens 3 e 8 foram realizados por pesquisadores do IPEN, sendo o item 8, o objeto de estudo do presente trabalho.

### **1.8. Objetivos específicos**

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e validar metodologia de AAN para a determinação da concentração de 26 elementos em amostras de sedimentos coletados nas Lagunas del Plata e Mar Chiquita, região de Córdoba, Argentina. Os elementos determinados foram:

- metais: Fe, Cr, Zn
- terras raras: Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Yb
- actinídeos: U, Th
- outros elementos de interesse: As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Zr

Com os resultados obtidos, pretendeu-se fazer uma avaliação temporal do impacto ambiental, a partir do estudo da presença de metais e outros elementos de interesse, nos sedimentos coletados em testemunhos na Laguna Mar Chiquita. Aos resultados obtidos foram aplicados os procedimentos estatísticos de matriz de correlação e dendrogramas.

Como análises complementares foram empregadas as técnicas de fluorescência de raios X (FRX) para a determinação da concentração de alguns macroelementos, e difração de raios X (DRX) para a determinação da composição mineralógica dos sedimentos.

## CAPÍTULO 2

### ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

#### **2.1. Introdução**

Átomos. Os constituintes básicos de qualquer material presente no Universo. A busca de conhecimento a respeito dessas partículas fundamentais é concomitante ao início da manipulação dos materiais pelo homem. Desde a descoberta e obtenção dos primeiros metais, a fabricação do bronze, a busca da pedra filosofal pelos alquimistas, até a extração econômica dos elementos e utilização racional dos recursos minerais nos dias de hoje, surgiram as mais diversas técnicas de análise para se determinar os melhores locais para se iniciar uma extração economicamente viável.

Por outro lado, a utilização dos recursos naturais pelo homem também gerou a necessidade de se desenvolverem técnicas analíticas para avaliar o impacto dessas atividades ao meio ambiente.

Atualmente, são conhecidas diversas técnicas e equipamentos analíticos para a realização de análises nos mais diversos tipos de materiais. Dentre elas, podemos destacar a análise por ativação como uma das mais eficientes e precisas na determinação de diversos elementos em uma grande variedade de matrizes biológicas e geológicas, de cabelos a dentes, de alimentos a solos e até mesmo na investigação de materiais cósmicos que atingem a Terra.

A análise de materiais por ativação consiste no bombardeamento dos átomos desses materiais por nêutrons, partículas carregadas (partículas  $\alpha$ , prótons, etc.) ou fótons de alta energia.



A ativação neutrônica é um método para determinação qualitativa e quantitativa de elementos baseado na medida da radiação característica de radionuclídeos formados diretamente ou indiretamente pela irradiação com nêutrons do material, sendo a fonte mais adequada de nêutrons, geralmente um reator nuclear de pesquisa. As características do método podem ser resumidas como sendo:

1. Baixo limite de detecção para 30 – 40 elementos,
2. Independência significativa da matriz,
3. A possibilidade de análise não destrutiva (análise instrumental – AANI)
4. O uso de separação radioquímica para solucionar interferências no espectro complexo de raios gama (AAN com separação radioquímica)
5. Uma capacidade inerente para se obter altos níveis de precisão comparada a outras técnicas analíticas de elementos traços.

Devido à sua sensibilidade e precisão inerentes, a AAN tem sido extensivamente aplicada à:

- Ciências ambientais e áreas relacionadas (aerossóis, particulado atmosférico, poeira, combustíveis fósseis e suas cinzas, animais, pássaros, plantas, lixo doméstico e municipal, solos, sedimentos, lodo de esgoto, águas subterrâneas, etc).
- Estudos nutricionais (dietas, alimentos, grãos, sementes, vegetais, leites e fórmulas lácteas, leveduras, etc),
- Estudos relacionados à saúde (biomedicina, tecidos animais e humanos, bile, sangue e componentes sanguíneos, ossos, drogas e medicamentos, cabelos, urina, etc),
- Ciências geológicas e geoquímicas (amostras cosmoquímicas, poeira cósmica, amostras lunares, diamantes, exploração e geoquímica, meteoritos, rochas, sedimentos, solos, minérios e minerais separados, etc),
- Ciências de materiais (produtos industriais: ligas, catalisadores, cerâmicas e materiais refratários, materiais eletrônicos, fertilizantes, etc; detecção de

materiais físseis e outros materiais de salvaguarda, materiais de alta pureza, plásticos, etc).

- Estudos arqueológicos (ossos, cerâmicas, jóias, artefatos metálicos e esculturas, mortalhas, quadros, pigmentos, matérias primas, solos e argilas, etc).
- Estudos forenses (detritos de bombas, detecção de explosivos, fragmentos de vidros, cabelos, resíduos de balas de revolver, etc).
- Medidas de dados nucleares.

Em referência particular à análise ambiental, a AAN tem se mostrado uma técnica analítica bastante precisa e exata na determinação de elementos, desde traços (termo referente a teores da ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$  ou até  $\text{ng g}^{-1}$ ) até macroelementos (teores em %), presentes em sedimentos, solos, águas e vegetais. Essa análise é de fundamental importância na avaliação da contribuição antrópica em relação à presença desses elementos (IAEA, 2001).

Adicionalmente a essas aplicações, AAN tem um papel importante na garantia da qualidade de análises químicas (IAEA, 2001).

Uma vez que a AAN requer o acesso a um reator nuclear de pesquisa, o método é menos utilizado do que outras técnicas analíticas para análise elementar, tais como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de raios X. Todas essas técnicas apresentam o equipamento prontamente disponível para uso e por isso, a AAN para análise elementar tem tido o seu uso diminuído. Um fator adicional vem a ser o fechamento de muitos reatores de pesquisa, principalmente na Europa.

O decréscimo em interesse na técnica de AAN resulta, parcialmente, do desconhecimento das oportunidades dessa técnica nos diferentes campos de aplicação. Cada técnica analítica tem suas vantagens e desvantagens para torná-

la adequada ou não para uma dada aplicação. A AAN é única em vários importantes aspectos tais como largamente independente dos efeitos de matriz, sendo adequada para a análise de materiais que são difíceis de dissolver (por exemplo, silício, cerâmicas, etc), relativamente livre de contaminação da amostra irradiada e ter meios específicos de detecção, baseados em radiações nucleares. Devido a essas vantagens, sensibilidade e precisão comparativas, a AAN tem um papel especial como técnica de referência para outros métodos analíticos (IAEA, 2001).

## **2.2. Princípio do Método**

Nêutrons são partículas sem carga elétrica, podendo facilmente se aproximar do núcleo sem sofrerem repulsão. Desse modo, é possível a interação de núcleos de átomos existentes em uma amostra com nêutrons emitidos por uma fonte radioativa. Reações exotérmicas podem ser iniciadas por nêutrons de baixa energia (KELLER, 1988). Além disso, a diminuição da velocidade do nêutron leva a um aumento da probabilidade de se encontrar nêutrons próximos a núcleos. Por essa razão, a secção de choque para a captura de nêutrons ( $\sigma_c$ ) é inversamente proporcional à velocidade dos nêutrons.

$$\sigma_c \sim \frac{1}{v} \quad (2.1)$$

Em Análise por Ativação Neutrônica são utilizados os chamados nêutrons térmicos – os nêutrons térmicos estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador (energia mais provável: 0,025 eV) – pois há um alto fluxo desses nêutrons nos reatores, e a maioria dos nuclídeos estáveis possui altas secções de choque para esse tipo de nêutron.

A atividade de um radionuclídeo produzido em uma reação nuclear é diretamente proporcional à quantidade do elemento-alvo presente na amostra

irradiada. Por essa razão, análises por ativação são as mais importantes das técnicas de análises radioquímicas.

O método de análise por ativação com nêutrons consiste no bombardeamento com nêutrons em um dado material, o qual forma os radionuclídeos artificiais, a partir de elementos estáveis (Figura 2.1).

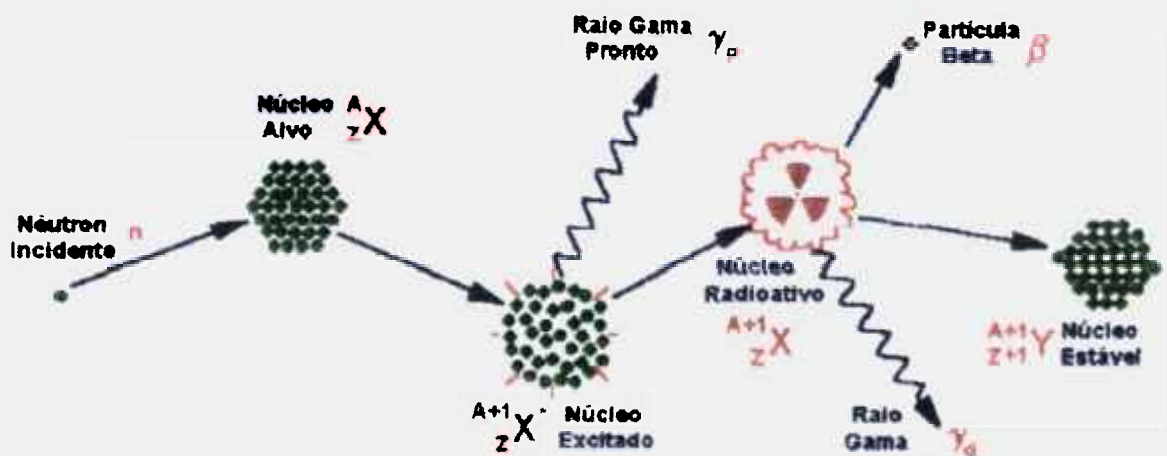


Figura 2.1 – Representação esquemática da interação do nêutron com um núcleo alvo.

O método de AAN pode ser comparativo ou quase absoluto (método do  $K_0$ ). No presente trabalho, utilizou-se o método comparativo.

No caso da AAN comparativa a amostra é irradiada juntamente com um padrão de composição o mais similar possível, nas mesmas condições. Após a irradiação, amostra e padrão são medidos no mesmo detector, o que permite que a massa desconhecida possa ser diretamente calculada a partir das taxas de contagens da amostra e do padrão e conhecendo-se a massa do padrão e da amostra.

A concentração dos elementos presentes na amostra é obtida pela comparação de áreas de picos referentes a padrões que são ativados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (2.2)$$

onde:

$C_a^i$  : Concentração do elemento  $i$  na amostra

$C_p^i$  : Concentração do elemento  $i$  no padrão

$A_a^i$  : Atividade do elemento  $i$  na amostra

$A_p^i$  : Atividade do elemento  $i$  no padrão

$m_a$  e  $m_p$ : massas da amostra e padrão, respectivamente

$\lambda$  : constante de decaimento do radioisótopo

$t_a$ : tempo de resfriamento da amostra

$t_p$ : tempo de resfriamento do padrão

### **2.3. Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação**

A medida da radiação gama emitida pelos radioisótopos formados é realizada por meio de detectores de radiação. Utilizando-se um detector de alto poder de resolução, como os detectores de Ge(Li) ou Ge hiperpuro, obtém-se um espectro, no qual se pode discriminar picos de absorção total de diferentes energias de raios gama. No espectro de raios gama a área sob um pico é uma medida diretamente proporcional à quantidade do elemento presente na amostra que deu origem a este radioisótopo medido.

Para determinações analíticas, podem ser irradiados simultaneamente com as amostras, padrões sintéticos preparados a partir de soluções padrão dos elementos de interesse contendo massas conhecidas, para posterior comparação entre as taxas de contagens obtidas para um mesmo radioisótopo formado na amostra e no padrão.

As vantagens da análise por ativação com nêutrons instrumental são:

- Requer uma quantidade muito pequena de amostra (100 – 200 mg),
- Não há necessidade de destruição da amostra e pode ser usada para outras investigações, principalmente para amostras submetidas a períodos curtos de irradiação,
- O processo pode ser automatizado quando é necessária uma análise em série, por exemplo, no controle de processos rotineiros,
- É geralmente mais rápida que a análise destrutiva e menos trabalhosa, pois não exige tempo para a separação química e nem requer o uso de reagentes,
- A análise é multielementar,
- Não é necessária a determinação do branco analítico.

Quando é possível a identificação do radioisótopo a partir das propriedades de decaimento ( $T_{1/2}$  e radiação emitida) utiliza-se a análise por ativação instrumental, também denominada não destrutiva, caso contrário utiliza-se a AAN com separação radioquímica do elemento ou grupo de elementos de interesse.

A grande desvantagem do método vem a ser a manipulação de amostras irradiadas com exposição do operador à radiação, embora em baixas doses, e conseqüente geração de lixo radioativo. O tempo requerido para a realização das análises, em comparação com outras técnicas, também é uma desvantagem do método.

#### **2.4. Tendências atuais da AAN**

É de consenso geral que a técnica de AAN é uma técnica madura, com princípios do método bem entendidos e que quase não existem aspectos fundamentais do método que impliquem em desenvolvimento adicional e inovação que possam alterar significativamente o papel da AAN (IAEA, 2001).

Uma das tendências que podem ser encontradas na literatura recente é que os laboratórios químicos estão fazendo uso de outros métodos de análises complementares à AAN, que ampliam o conteúdo de informação em seus estudos de interesse. Por exemplo, a AAS (espectrometria de absorção atômica) oferece a oportunidade de obtenção de dados para Pb, elemento de interesse em estudos ambientais. Da mesma forma, a AAS e ICP-OES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente) são técnicas mais apropriadas para análise de águas; mas são complementares novamente se AAN instrumental é aplicada para estudos de sedimentos.

Um novo segmento de mercado, com crescimento rápido em muitos países, é a metrologia em medidas químicas. Como já mencionado anteriormente, a AAN tem sido largamente usada em muitos países na caracterização de materiais candidatos a materiais de referência. Atualmente, há uma tendência de se estabelecer laboratórios nacionais de referência para metrologia em química. A AAN pode desempenhar um papel importante nesse caso, não somente no desenvolvimento de materiais de referência, mas também para a verificação dos métodos de referência e para validação de outros métodos de análise multielementar. Sob condições bem específicas com respeito à metodologia, e em particular, à condução da análise, AAN pode preencher os requisitos para servir como método primário para determinações de quantidades de uma substância (BODE *et al.*, no prelo).

## **2.5. Características da AAN instrumental comparada a outras técnicas de análise elementar (IAEA, 2001).**

Apresentam-se, a seguir, as características analíticas típicas da AAN:

1. Sensibilidade e aplicabilidade para elementos traço e menores numa grande variedade de matrizes (isso se aplica também às técnicas de AAS, ICP(MS) e mesmo FRX-TR (fluorescência de raios X – reflexão total)).
2. Ausência virtual de um branco analítico. Essa ainda é uma vantagem da AAN.
3. Isenção relativa de influencia de efeitos de matriz e interferência. Essa é ainda uma vantagem da AAN.
4. A possibilidade de realização de análise não destrutiva usando AAN instrumental (atualmente “laser ablation ICP”, AAS de estado sólido e FRX oferecem oportunidades semelhantes com tempos de análise muito mais curtos e algumas vezes, melhores limites de detecção).
5. Alta especificidade baseada em características individuais dos radionuclídeos induzidos (isso ainda é uma vantagem da AAN).
6. A capacidade da AAN para determinação multielementar, freqüentemente permitindo a determinação de 30 a 40 elementos em muitas matrizes (aplica-se igualmente bem ou mesmo melhor para ICP e FRX).
7. Uma exatidão inerente quando comparada a outras técnicas. Uma vez que a base teórica da AAN é bem entendida, permite o cálculo completo da incerteza (isso ainda é uma vantagem da AAN).
8. A natureza totalmente independente do método baseado em propriedades nucleares em contraste à natureza eletrônica da maioria das outras técnicas analíticas (isso ainda é uma vantagem da AAN)
9. A base isotópica do método oferece a escolha de rotas analiticamente independentes para determinação elementar. Uma vez que diferentes nuclídeos de um elemento podem ser determinados de ambas as



formas, simultaneamente ou via diferentes protocolos, a AAN tem um caráter próprio de verificação.

10. Em casos onde o radionuclídeo induzido a partir de elementos traço é mascarado pela atividade da matriz, uma separação radioquímica permite o alcance de limites de detecção livres de interferência próximos aos teóricos. Então, a AAN com separação radioquímica, apresenta características vantajosas (as atividades trabalhosas relacionadas ao uso dessa técnica têm que ser comparadas à simplicidade da técnica de ICP, por exemplo, que oferece limites de detecção comparáveis ou mesmo melhores).
11. O cálculo do rendimento químico de uma separação pode ser obtido pelo simples uso de carregadores ou do método de traçadores radioativos (isso é ainda uma vantagem da AAN).

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### **3.1. Coleta e preparo das amostras**

Foram coletados dois testemunhos na Laguna Mar Chiquita (testemunhos 5 e 14) e um na Laguna del Plata (testemunho 3), com amostrador manual ("hand corer beeker sampler") em novembro de 1997. Os pontos de amostragens foram precisamente determinados com a ajuda de um GPS ("Geographic Positioning System") que vem a ser um sistema de radionavegação, baseado em satélite e operado pelo U.S. Department of Defense. As coordenadas dos pontos de amostragens foram as seguintes:

	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Testemunho 3 -	30° 54' 38" e	62° 51' 45"
Testemunho 5 -	30° 52' 51" e	62° 42' 18"
Testemunho 14 -	30° 53' 34" e	62° 43' 42"

A localização dos testemunhos 3, 5 e 14 se encontra apresentada na Figura 3.1.

Os testemunhos, com 60 cm de profundidade cada, foram seccionados a cada dois centímetros, totalizando dessa forma 30 amostras cada um; as amostras foram pesadas e moídas, e secas a 60°C em estufa com circulação de ar forçada, e peneiradas com água milli-Q em peneira de aço inox com malha de abertura 0,065 mm.

Depois de peneiradas com água, foram secas na mesma estufa a 60°C e por fim homogeneizadas em almofariz de vidro. A preparação dessas amostras foi

realizada pela Divisão de Radioproteção Ambiental do IPEN, que realizou as análises de datação e taxa de sedimentação nessas amostras.

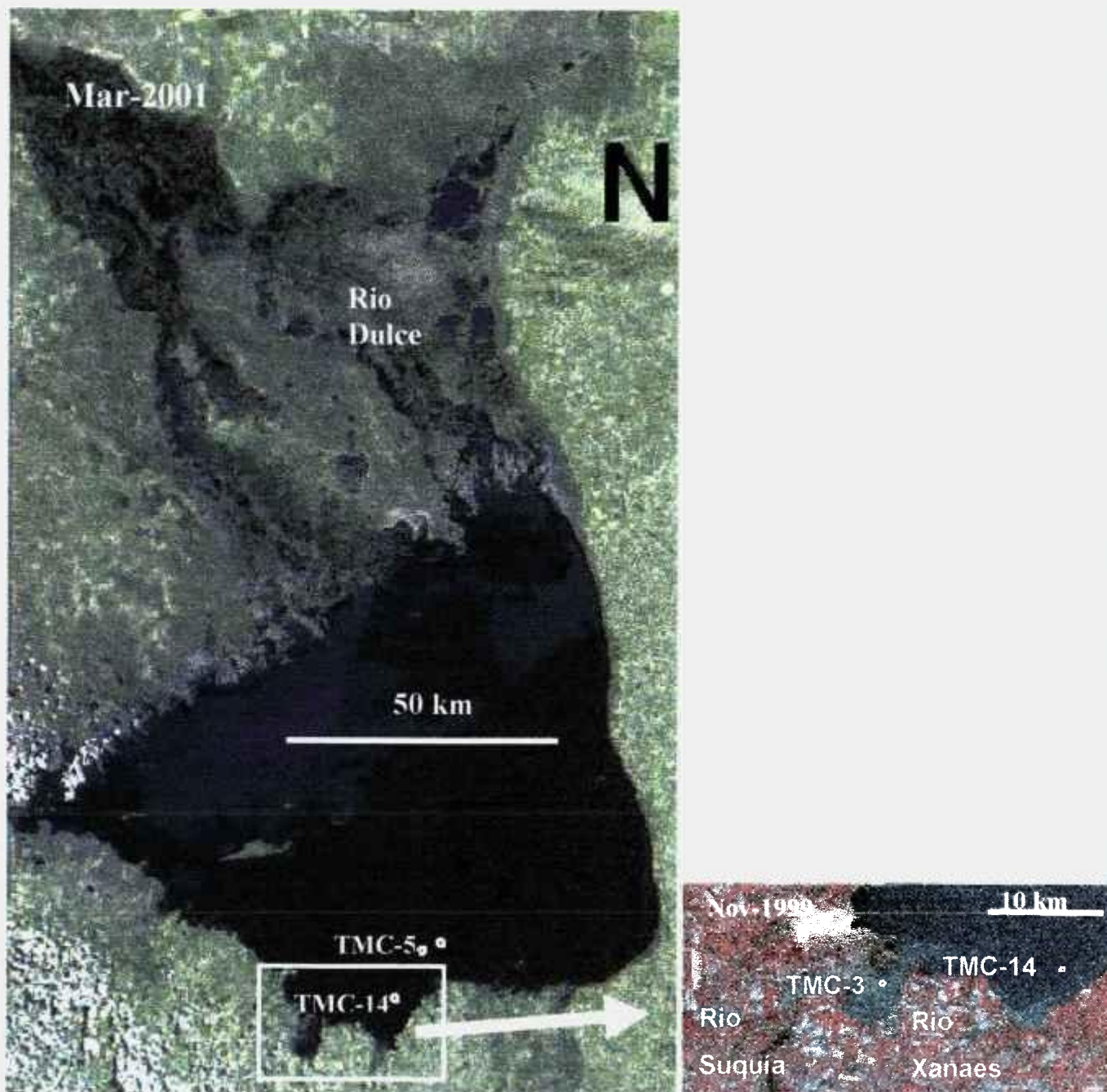


Figura 3.1 – Localização dos testemunhos 3 (Laguna del Plata), 5 e 14 (Laguna Mar Chiquita).

## **3.2. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental**

### **3.2.1. Materiais de referência**

A Análise por Ativação Neutrônica é mais freqüentemente utilizada como uma técnica comparativa. A atividade induzida em uma amostra é comparada com algum tipo de monitor, onde uma quantidade conhecida do(s) elemento(s) de interesse é irradiada e contada sob condições idênticas às da amostra (GREENBERG, 1994). Quando a AAN é usada como método comparativo, sua exatidão é dependente da qualidade do comparador presente, ou seja da sua concentração.

A concentração dos elementos presentes nas amostras é obtida pela comparação de áreas de picos referentes a padrões que são ativados juntamente com as amostras. Esses padrões podem ser preparados em laboratório, a partir de soluções certificadas, ou podem ser obtidos a partir de matrizes (padrões) que se assemelhem às amostras a serem analisadas (solos, sedimentos, materiais orgânicos, cabelos, etc.); a precisão do método depende da qualidade dos padrões.

A IAEA ("International Atomic Energy Agency"), com sede em Viena, Áustria, foi criada em 1957 pela Organização das Nações Unidas com a intenção de ser um corpo internacional para controle e desenvolvimento do uso da energia atômica. A IAEA desenvolve padrões certificados que podem ser utilizados em AAN, dentre eles o IAEA Soil-7. Esse padrão (amostra de solo coletado a 10 cm de profundidade) foi coletado próximo a Ebensee, Áustria, a 1100 m acima do nível do mar. O material foi peneirado com peneira de 1 cm e aquecido a 450°C por 24 horas para destruição de matéria orgânica (IAEA, 2000).

Outros materiais de referência são produzidos pelo NIST ("National Institute of Standards & Technology"), criado em 1901 nos Estados Unidos. Dentre eles

temos o Buffalo River Sediment (SRM 2704), que consiste em sedimentos do rio Buffalo, peneirados em peneira de 150  $\mu\text{m}$  (100 mesh) e retidos em peneira de 38  $\mu\text{m}$  (400 mesh). O material foi peneirado e misturado no NIST e subseqüentemente esterilizado por radiação. (NIST – Report Of Investigation – Reference Material 2704).

Os materiais de referência Soil-7 e Buffalo River Sediment foram escolhidos para este trabalho, por apresentarem valores certificados para quase todos os elementos de interesse.

### **3.2.2. Preparação dos Padrões sintéticos**

Para maior exatidão dos resultados, padrões podem ser preparados a partir de soluções padrões mono ou multielementares. Essas soluções são pipetadas em uma matriz conveniente, como por exemplo papel de filtro (GREENBERG, 1994).

Foram utilizados como solução padrão dos elementos As, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Se, Th e Zn, soluções padrão da marca SPEX CERTIPREP, diluídas a concentrações adequadas para a análise.

Os óxidos de terras raras Ce, Eu, Ho, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb, da Johnson Matthey, espectroscopicamente puros, foram calcinados a 800°C, por duas horas e posteriormente dissolvidos em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas.

O padrão do elemento Ba foi preparado a partir de nitrato de bário (Merck, P.A.) em ácido nítrico diluído e o padrão de Br, a partir de brometo de potássio (Merck, P.A) dissolvido em água destilada. O padrão de Na foi preparado a partir de cloreto de sódio (Merck, P.A.), calcinado por 2 horas a 800°C, e posterior dissolução em água destilada.

A seguir, os padrões sintéticos dos elementos analisados foram preparados pipetando-se 50  $\mu\text{L}$  das soluções padrão dos elementos, em alguns casos soluções multielementares, sobre uma tira de papel de filtro Whatman n<sup>o</sup> 41, a qual foi deixada à temperatura ambiente para sua secagem. Em seguida, essas tiras de papel foram acondicionadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico e água destilada e posteriormente selados.

Foram preparados cinco padrões sintéticos multielementares. Os elementos foram agrupados de modo a evitar interferência química ou espectral, entre os elementos presentes. As composições dos padrões sintéticos estão relacionadas a seguir:

- padrão Na e Br;
- padrão As, Ba;
- padrão Rb, Cr, Sb, Sc;
- padrão Zn, Co, Th, Cs, Se;
- padrão La, Ce, Eu, Yb, Lu, Nd, Sm, Tb.

Não foram preparados padrões dos elementos Hf, Ta, U e Zr. Foram usados os valores de concentração certificados dos materiais de referência.

### ***3.2.3. Preparação das amostras e dos materiais de referência***

Foram pesados cerca de 150-200 mg de cada uma das amostras de sedimentos, preparadas conforme descrito no item 3.1, em sacos de polietileno previamente limpos e, posteriormente selados. Cada amostra foi colocada em um segundo saco de polietileno, para evitar possíveis perdas devido ao ressecamento dos sacos durante a irradiação.

O mesmo procedimento foi utilizado para a pesagem dos materiais de referência Soil-7 e Buffalo River Sediment, que não sofreram nenhum tratamento prévio.

#### **3.2.4. Irradiação das amostras e padrões**

As amostras de sedimentos (duplicata), materiais de referência e padrões sintéticos foram irradiados por dezesseis horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP (Figura 3.2).

A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias, por aproximadamente duas horas para amostras e materiais de referência, e de 15 a 30 minutos para os padrões sintéticos. Os seguintes radioisótopos de  $T_{1/2}$  intermediária:  $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{140}\text{La}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  e  $^{175}\text{Yb}$  puderam ser determinados.

A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem idêntico ao utilizado na primeira contagem. Os seguintes radioisótopos de  $T_{1/2}$  longa:  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{57}\text{Cr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{233}\text{Pa}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Yb}$ ,  $^{65}\text{Zn}$  e  $^{95}\text{Zr}$ , puderam ser determinados.





Figura 3.2 – Imagem do reator IEA-R1 – IPEN/CNEN-SP

A Tabela 3.1 apresenta os isótopos identificados nas amostras.

Tabela 3.1 – Radioisótopos identificados na análise das amostras de sedimento por Ativação com Nêutrons (IAEA, 1990).

Radioisótopo	Energia (kev)	Tempo de meia-vida	Radioisótopo	Energia (kev)	Tempo de meia-vida
<sup>76</sup> As	559,1; 657,05	26,32 horas	<sup>86</sup> Rb	1076,6	18,66 dias
<sup>131</sup> Ba	496,26	11,8 dias	<sup>122</sup> Sb	564,24	2,7 dias
<sup>82</sup> Br	554,35; 776,52	35,3 horas	<sup>124</sup> Sb	1690,98	60,20 dias
<sup>141</sup> Ce	145,4	32,5 dias	<sup>46</sup> Sc	889,28; 1120,55	83,81 dias
<sup>60</sup> Co	1173,24; 1332,5	5,27 anos	<sup>75</sup> Se	264,66; 400,7	119,77 dias
<sup>57</sup> Cr	320,1	27,7 dias	<sup>153</sup> Sm	69,67; 103,18	46,27 horas
<sup>134</sup> Cs	795,85	2,06 anos	<sup>182</sup> Ta	1221,41; 1231	114,5 dias
<sup>152</sup> Eu	1408	13,33 anos	<sup>160</sup> Tb	879,38	72,3 dias
<sup>59</sup> Fe	1099,25; 1291,6	44,5 dias	<sup>233</sup> Pa	312,01	27,0 dias
<sup>181</sup> Hf	482,18	42,39 dias	<sup>239</sup> Np	228,18; 277,6	2,36 dias
<sup>140</sup> La	328,7; 1596,21	40,27 horas	<sup>169</sup> Yb	177,21; 197,96	32,2 dias
<sup>177</sup> Lu	208,36	6,71 dias	<sup>175</sup> Yb	282,52; 396,33	4,19 horas
<sup>24</sup> Na	1368,6	14,96 horas	<sup>65</sup> Zn	1115,5	243,9 dias
<sup>147</sup> Nd	91,10; 531,01	10,98 dias	<sup>95</sup> Zr	756,73	64,02 dias

Vale ressaltar que os elementos Th e U, que não estão presentes nesta tabela, foram identificados nas amostras a partir dos radioisótopos <sup>233</sup>Pa e <sup>239</sup>Np, respectivamente.



### **3.2.5. Medidas da atividade gama induzida**

As medidas da atividade gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detetor germânio hiperpuro GMX20190 da marca **CANBERRA**, acoplado a um analisador multicanal S-100 (**CANBERRA**) e um microcomputador. A resolução do sistema é de 1,9 keV para o pico de 1332 keV do  $^{60}\text{Co}$  e de 0,90 keV, para o pico de 121,97 keV do  $^{57}\text{Co}$ . Para processamento dos espectros, recorreu-se ao programa de computação VISPECT (VERSÃO 2) (Piccot, 1989), em linguagem TURBO BASIC. Esse programa localiza os picos, determina suas energias e calcula suas áreas. A aplicação deste programa permitiu a determinação de um grande número de elementos, devido à possibilidade de resolução de picos sobrepostos.

### **3.2.6. Cálculo das concentrações**

O cálculo das concentrações dos elementos analisados foi efetuado utilizando-se o programa ESPECTRO, desenvolvido no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (LAN). Uma vez que as amostras e padrões são irradiados juntos, conhecendo-se a concentração do elemento de interesse no padrão (sintético e material de referência), a atividade da amostra e padrão (sintético e material de referência) e suas respectivas massas, o programa calculará a concentração do elemento que se deseja determinar na amostra, conforme a Equação 2.2. O programa também fará, automaticamente, as correções para o tempo de decaimento que ocorre para cada elemento na amostra e no padrão, entre uma e outra contagem, quando fornecermos o tempo exato em que são realizadas as medidas da atividade.

### **3.2.7. Validação da metodologia**

Para verificação da precisão e exatidão do método foram analisados os materiais de referência certificados NIST 2704 (Buffalo River Sediment) e Soil-7 (AIEA).

### **3.3. Análise por fluorescência de raios X**

Com o objetivo de determinar a concentração de elementos que não puderam ser analisados por AAN, realizou-se uma análise complementar das amostras, utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X, no Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMG-IG/USP. Para essa análise foram selecionadas amostras a cada 6 cm de profundidade, devido ao grande número de amostras. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por MORI *et al* (1999) no IG/USP e as medidas foram feitas utilizando-se um espectrômetro de raios X de comprimento de onda dispersivo Philips PW2400.

Para verificação da precisão e exatidão da metodologia, foram analisados 2 materiais de referência JB-1 e JG-1 (Geological Survey of Japan), que possuem valores recomendados para todos os elementos analisados (GOVINDARAJU, 1994).

### **3.4. Análise por difração de raios X**

Uma outra análise complementar, visando determinar a composição mineralógica das amostras de sedimentos foi realizada no Instituto de Geociências da USP, utilizando a técnica de difração de raios X. Para essa análise, utilizou-se um equipamento D 5000 Siemens. Para cada testemunho foram selecionadas para análise amostras a cada 6 cm de profundidade devido ao grande número de amostras.

### **3.5. Determinação das taxas de sedimentação e datação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ .**

Conforme mencionado anteriormente, essas análises foram realizadas no Departamento de Radioproteção Ambiental do IPEN. A medida dos radionuclídeos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  foi usada para determinar as datas e as taxas de sedimentação. Esses radionuclídeos foram determinados em cada fatia do testemunho, ou seja, em cada amostra de sedimento. As amostras foram dissolvidas em ácidos minerais,  $\text{HNO}_3$  conc., HF 40% e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, em digestor de microondas fechado e submetidos ao procedimento radioquímico, para a determinação de Ra e Pb. As idades foram calculadas pelo modelo CRS de Ivanovich e Harmon (PIOVANO *et al.*, 1999).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### **4.1. Validação da metodologia - Análise dos materiais de referência**

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência certificados Buffalo River Sediment (NIST 2704) e Soil-7 (IAEA), para controle de qualidade da técnica de AAN. O cálculo da diferença padronizada ou valor-z foi efetuado de acordo com BODE (1997). Se o  $|z| < 3$ , significa que o resultado individual da amostra controle (material de referência) deve estar dentro do intervalo de confiança de 99% do valor verdadeiro (ou aceito). Os resultados obtidos são as médias de 10 determinações para cada material de referência.

Utilizou-se o critério de Z para a avaliação da confiabilidade dos resultados:

$$Z_i = (C_i - C_{ref, i}) / (s_i^2 + s_{ref, i}^2)^{1/2} \quad (4.1)$$

- $C_i$  = concentração do elemento i obtida na análise do material de referência (MR)
- $C_{ref, i}$  = valor de concentração certificado ou de consenso para o elemento i
- $s_i$  = incerteza da concentração do elemento i na análise do MR
- $s_{ref, i}$  = incerteza do valor certificado/consenso para o elemento i

Conforme citado acima, se  $|Z| < 3$ , significa que o resultado individual para os elementos analisados está no intervalo de confiança de 99% do valor esperado, indicando a precisão e exatidão do método. Conforme pode ser visto na Figura 4.1, somente os elementos Ce e Sc, apresentaram valores maiores do que 3, na análise do material de referência NIST SRM 2704. Para o material de referência

Soil-7, todos os elementos analisados se apresentaram dentro do intervalo  $-3$  a  $+3$  (Figura 4.2).

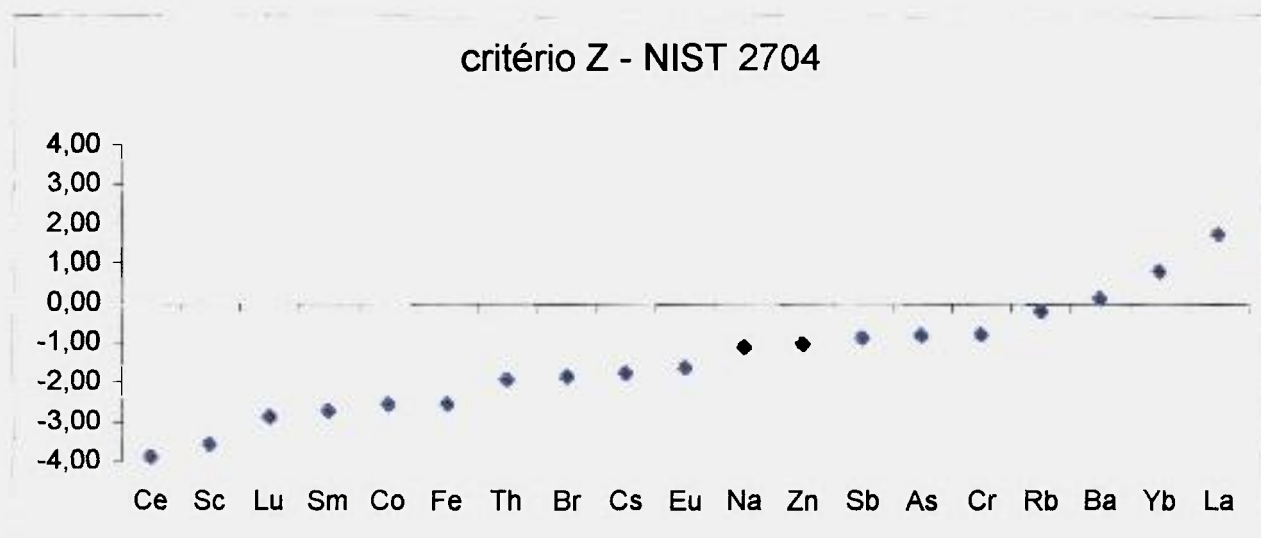


Figura 4.1 - Resultados obtidos na análise do material de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704), por AAN - critério de Z.

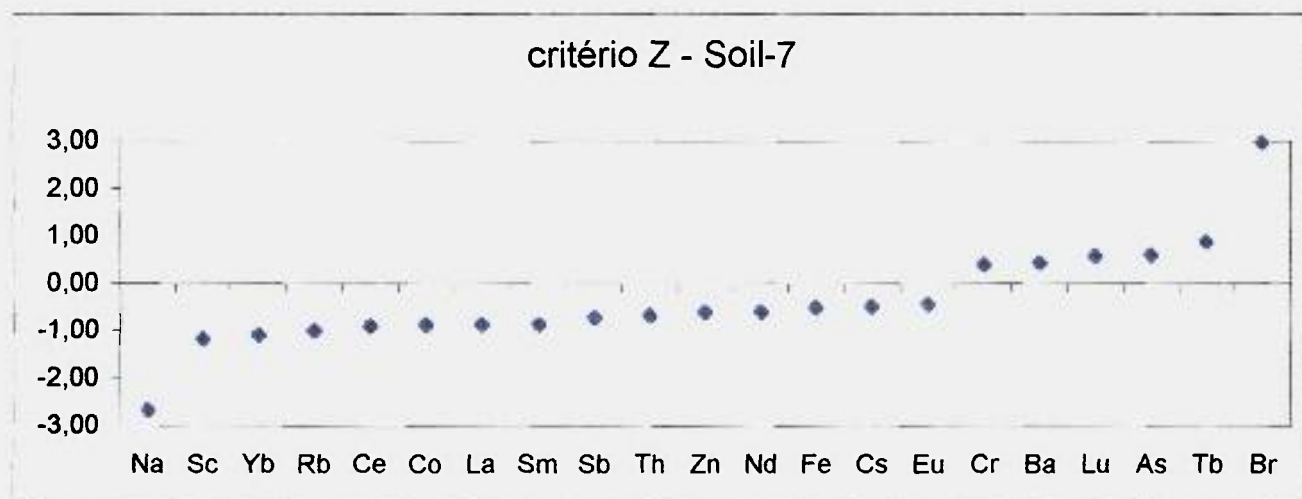


Figura 4.2 - Resultados obtidos na análise do material de referência Soil-7, por AAN - critério de Z.

#### **4.2. Limites de detecção obtidos nas análises dos sedimentos por AAN**

Os limites de detecção da técnica AAN, obtidos neste trabalho nas análises dos sedimentos, foram calculados utilizando-se a expressão descrita abaixo

(KEITH, 1983) para cada elemento determinado no material de referência NIST 2704. Os valores utilizados nos cálculos foram as médias de 3 determinações.

$$LD = \frac{3 \cdot \sqrt{Bg}}{T} \quad (4.2)$$

onde:

**Bg** = valor da contagem do background no fotopico do elemento de interesse (em cps) no material de referência

**T** = tempo vivo (em segundos) = tempo de contagem

Os respectivos limites de detecção para cada elemento determinado por AAN encontram-se descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Limites de detecção obtidos nas análises de sedimentos por AAN neste trabalho, calculados para os materiais de referência NIST SRM 2704 e IAEA Soil-7 (em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

<i>Elemento</i>	<i>NIST</i>	<i>IAEA</i>	<i>Elemento</i>	<i>NIST</i>	<i>IAEA</i>
As	0,63	0,30	Ni	---	3,03
Ba	58	42	Rb	4,51	5,07
Br	0,50	0,24	Sb	0,20	0,14
Ce	0,43	0,43	Sc	0,01	0,01
Co	0,09	0,09	Se	0,24	0,23
Cr	1,09	0,99	Sm	0,11	0,08
Cs	0,15	0,19	Ta	---	0,07
Eu	0,03	0,03	Tb	---	0,10
Fe (%)	0,01	0,01	Th	0,46	0,48
Hf	0,11	0,12	U	0,32	0,30
La	0,24	0,19	Yb	0,21	0,23
Lu	0,07	0,04	Zn	2,8	3,6
Na (%)	19,3	10,7	Zr	37	44

### 4.3. Resultados obtidos nas análises das amostras de sedimentos por AAN

Os resultados obtidos pela técnica de AAN, na análise dos sedimentos dos testemunhos 3 (Laguna del Plata), 5 e 14 (Laguna Mar Chiquita), estão apresentados nos Apêndices 1, 2 e 3. Os resultados correspondem à média de duas determinações.

A Tabela 4.2 apresenta os valores médios e as faixas de concentração dos elementos analisados.

Tabela 4.2 – Valores médios e faixas de concentração para os elementos analisados nos testemunhos 3, 5 e 14, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , obtidos por AAN.

	Test 3	intervalo	Test 5	intervalo	Test 14	intervalo
As	22	11 - 48	48	17 - 88	48	21 - 81
Ba	448	311 - 636	501	331 - 697	443	258 - 650
Br	14	9 - 32	22	14 - 50	32	21 - 51
Ce	68	50 - 116	48	42 - 58	52	41 - 57
Co	13	9 - 16	11	9 - 13	10	9 - 12
Cr	45	32 - 53	29	25 - 36	30	24 - 36
Cs	9	6 - 11	7	7 - 10	7	6 - 9
Eu	1,1	0,8 - 1,2	0,8	0,6 - 0,9	0,8	0,6 - 1,0
Fe(%)	3,8	2,6 - 4,6	2,8	2,5 - 3,6	2,7	2,3 - 3,4
Hf	4,6	3,5 - 6,9	2,7	2,3 - 3,2	3,1	2,2 - 3,5
La	28	21 - 31	20	14 - 24	21	16 - 24
Lu	0,37	0,25 - 0,56	0,30	0,22 - 0,42	0,30	0,16 - 0,42
Na (%)	3,0	2,1 - 13,0	3,5	2,7 - 6,3	5,0	3,8 - 7,9
Nd	32	27 - 47	25	20 - 31	28	22 - 38
Rb	134	99 - 148	89	81 - 116	91	75 - 111
Sb	0,60	0,23 - 0,92	0,64	0,57 - 0,96	0,62	0,33 - 1,27
Sc	13	9 - 16	9	8 - 12	9	8 - 12
Se	0,54	0,32 - 0,78	0,38	0,28 - 0,50	0,30	0,30 - 0,50
Sr	6,0	4,9 - 8,1	4,3	3,4 - 5,8	4,3	3,1 - 5,3
Ta	1,2	0,9 - 1,6	0,8	0,6 - 1,1	0,9	0,7 - 1,3
Tb	0,79	0,50 - 1,15	0,57	0,36 - 0,74	0,55	0,44 - 0,72
Ti	11	9 - 13	8	6 - 10	8	7 - 12
U	7	4 - 20	14	9 - 23	12	9 - 28
Yb	2,3	1,8 - 2,6	1,5	1,3 - 1,9	1,6	1,3 - 1,9
Zn	121	76 - 169	86	73 - 111	80	64,9 - 100,6
Zr	194	121 - 326	194	100 - 261	177	100 - 316

A seguir, a Figura 4.3 apresenta os valores médios de concentração, para cada um dos elementos analisados nos 3 testemunhos.

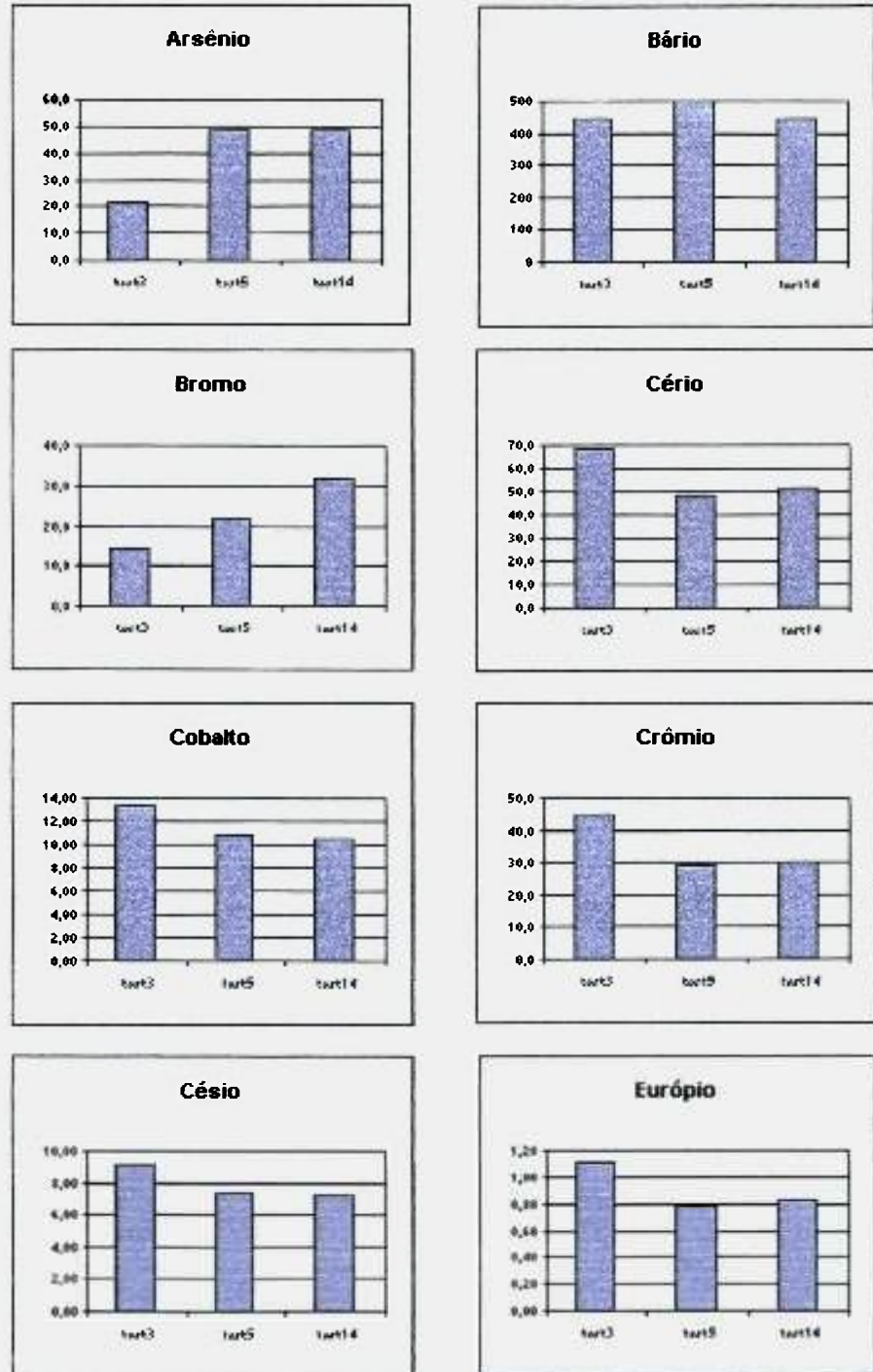


Figura 4.3 – Valores médios de concentração para os elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos testemunhos 3, 5 e 14, determinados por AAN.



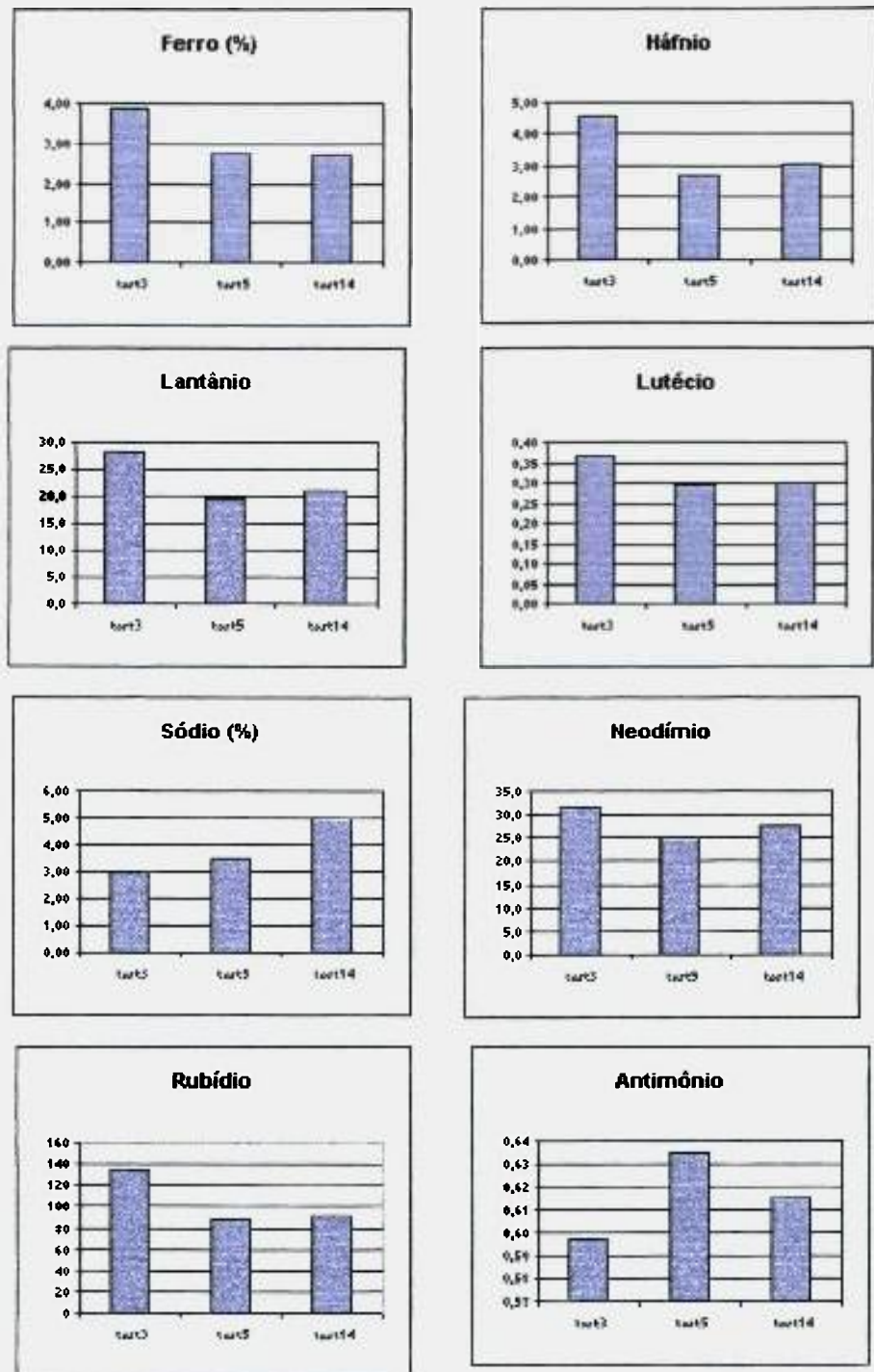


Figura 4.3 – Valores médios de concentração para os elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos testemunhos 3, 5 e 14, determinados por AAN (continuação).

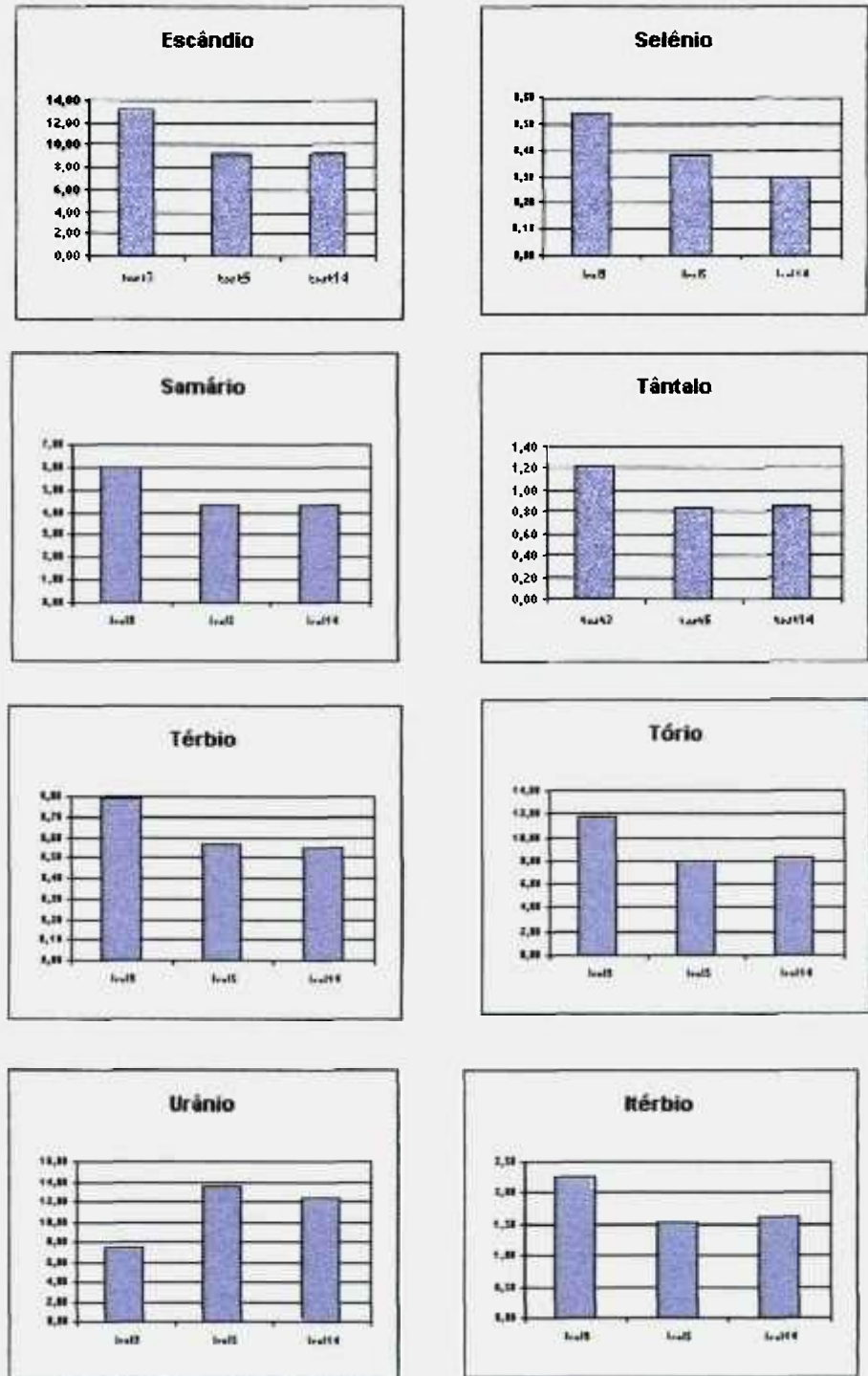


Figura 4.3 – Valores médios de concentração para os elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos testemunhos 3, 5 e 14, determinados por AAN (continuação).



Figura 4.3 – Valores médios de concentração para os elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos testemunhos 3, 5 e 14, determinados por AAN (continuação).

Os resultados desta análise mostram que a Laguna del Plata possui maiores concentrações médias para a maioria dos elementos analisados (Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Yb, Zn e Zr). Já a Laguna Mar Chiquita, apresentou valores mais elevados para os elementos As, Ba, Br, Na, Sb e U, sendo que os sedimentos do testemunho 14 apresentam-se enriquecidos em Br e Na em relação ao testemunho 5. Apenas o elemento Ba não apresentou diferenças significativas de concentrações nos sedimentos das duas lagunas.

#### **4.3.1. Comparação dos dados de concentração dos sedimentos analisados com os valores crustais médios**

Na Tabela 4.3, comparam-se os valores dos elementos presentes em folhelhos médios e crosta terrestre (TAYLOR & MCLENNAN, 1985) com os obtidos nas análises dos sedimentos estudados pela técnica de AAN.

Ao se compararem os teores dos sedimentos com os valores dos folhelhos médios e/ou médios da crosta, alguns elementos apresentaram-se com teores ligeiramente mais altos (As, Na, Sb, Se, U, Zn), sendo que As e U estão bem acima do valor estimado para a crosta, e Zn possui valor acima da média apenas no testemunho 3. De acordo com os dados obtidos, conclui-se que não há

evidências de enriquecimento de origem antrópica, pois não há mudança de ordem de grandeza na concentração dos elementos analisados.

Tabela 4.3 - Comparação entre os valores máximos e mínimos encontrados para os elementos analisados por AAN ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos sedimento dos testemunhos 3, 5 e 14, e os valores presentes em folhelhos médios e os teores médios da crosta.

	Test3	min-max	Test5	min-max	Test14	min-max	FOLHELHOS MÉDIOS	VALORES MÉDIOS NA CROSTA
As	21,9	11,1 - 48,2	48,2	16,7 - 87,6	48,3	21,2 - 80,6	#	1
Ba	448	311 - 636	501	331 - 697	443	258 - 650	580 - 650	250
Br	14,2	9,3 - 31,8	21,8	13,8 - 50,3	31,8	20,9 - 51,2	#	#
Ce	69,4	49,7 - 115,9	48,2	42,2 - 58,3	51,9	41,3 - 57,2	50 - 80	33
Co	13,30	9,0 - 15,7	10,84	9,5 - 13,3	10,5	8,9 - 12,3	23	29
Cr	46,0	31,9 - 52,8	28,7	24,6 - 36,0	30,2	24,5 - 36,3	100 - 110	185
Cs	9,29	6,5 - 10,7	7,40	6,7 - 10,0	7,3	6,0 - 9,0	5 - 15	1
Eu	1,13	0,82 - 1,23	0,78	0,62 - 0,90	0,83	0,62 - 0,96	1,0 - 1,1	1,1
Fe (%)	3,88	2,58 - 4,55	2,75	2,47 - 3,55	2,71	2,27 - 3,40	4,7 - 5,4	7,07
Hf	4,56	3,45 - 6,90	2,70	2,3 - 3,2	3,05	2,2 - 3,5	5 - 6	#
La	28,6	21,0 - 31,1	19,8	13,8 - 24,1	21,2	15,7 - 24,0	38 - 40	16
Lu	0,37	0,25 - 0,56	0,29	0,22 - 0,42	0,30	0,16 - 0,42	0,43 - 0,70	0,3
Na (%)	2,96	2,11 - 13,00	3,48	2,65 - 6,26	4,98	3,75 - 7,90	0,8 - 1,3	2,3
Nd	31,6	26,7 - 47,1	24,9	20,0 - 31,1	27,5	22,4 - 38,4	23 - 32	16
Rb	136	99 - 148	89	81,5 - 116,2	91	75 - 111	140 - 160	32
Sb	0,65	0,23 - 0,92	0,64	0,57 - 0,96	0,62	0,33 - 1,27	#	0,2
Sc	13,10	9,3 - 16,0	9,20	8,3 - 11,9	9,3	7,8 - 11,7	10 - 16	30
Se	0,55	0,32 - 0,78	0,38	0,28 - 0,50	0,30	0,30 - 0,50	#	0,05
Sm	6,21	4,87 - 8,05	4,34	3,4 - 5,8	4,30	3,1 - 5,3	5,6 - 6,5	3,5
Ta	1,26	0,88 - 1,57	0,84	0,63 - 1,10	0,86	0,68 - 1,26	#	#
Tb	0,79	0,50 - 1,15	0,57	0,36 - 0,74	0,55	0,44 - 0,72	0,8 - 0,9	0,6
Th	11,80	9,1 - 13,3	7,95	6,5 - 10,0	8,3	6,5 - 12,3	11,0 - 14,6	3,5
U	7,37	3,71 - 19,62	12,94	8,5 - 22,5	12,3	9,1 - 27,7	3,1 - 3,2	0,91
Yb	2,21	1,81 - 2,62	1,56	1,3 - 1,9	1,63	1,3 - 1,9	2,8 - 3,0	2,2
Zn	124	76 - 169	86	73 - 111	80	64,9 - 100,6	85	80
Zr	197	121 - 326	190	100 - 261	177	100 - 316	200 - 210	100

Folhelhos médios da Austrália e valores médios da crosta

# → valor não disponível

#### 4.3.2. Verificação da variação de concentração com a profundidade, nos testemunhos 3, 5 e 14.

As Figuras de 4.4 a 4.6 apresentam as variações de concentração dos elementos analisados com a profundidade, nos 3 testemunhos. Os elementos foram agrupados de acordo com a ordem de concentração e distribuídos, ao todo, em 5 figuras, a saber:



- Co, Cs, Sc, Th e U ( $0 - 30 \mu\text{g g}^{-1}$ )
- As, Br, Ce, Cr, La e Nd ( $0 - 120 \mu\text{g g}^{-1}$ )
- Ba, Rb, Zn e Zr ( $0 - 700 \mu\text{g g}^{-1}$ )
- Fe, Hf, Na e Sm ( $0 - 8 \mu\text{g g}^{-1}$ )
- Eu, Lu, Sb, Se, Ta, Tb e Yb ( $0 - 3 \mu\text{g g}^{-1}$ )

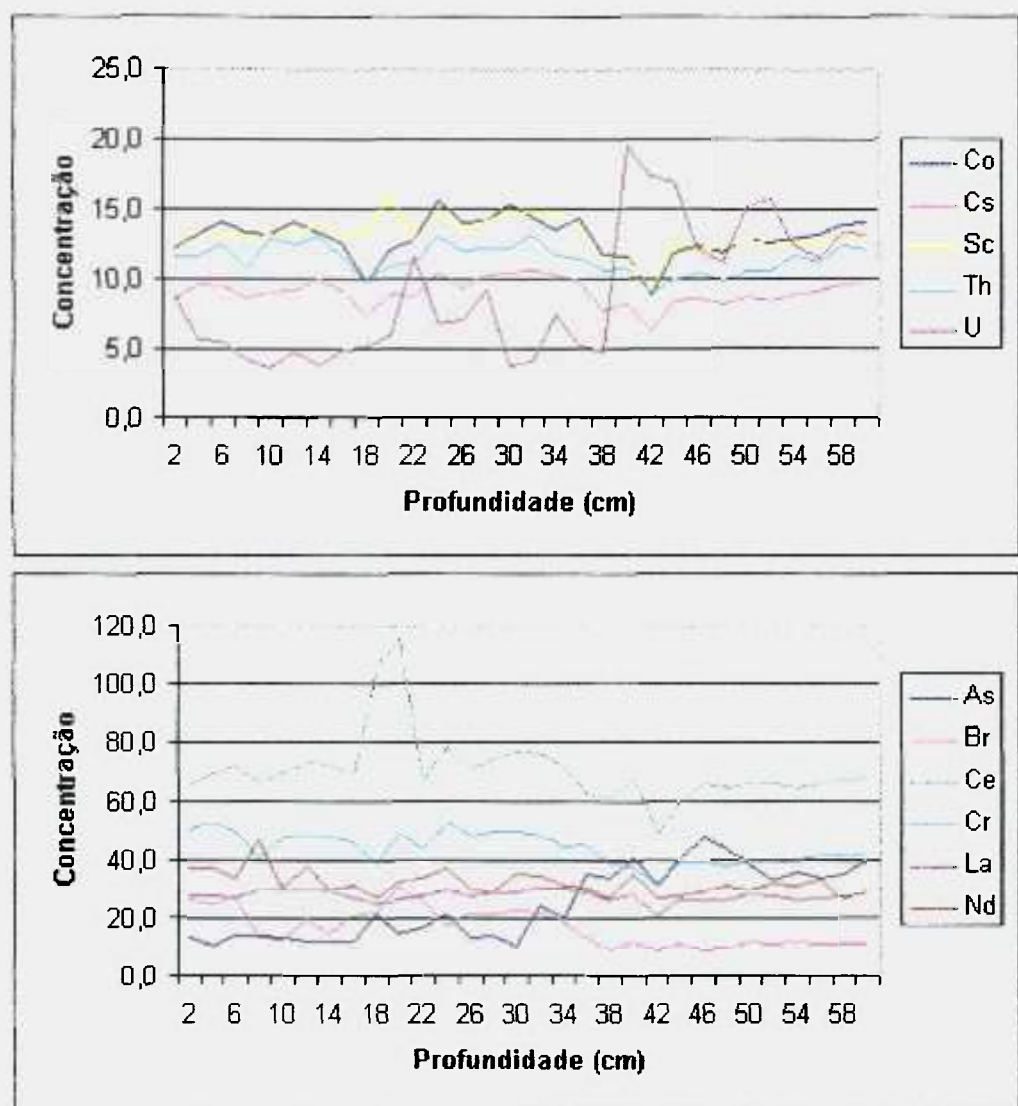


Figura 4.4 – Variação da concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em relação à profundidade (cm) - elementos agrupados de acordo com a ordem de grandeza dos teores – Testemunho 3.

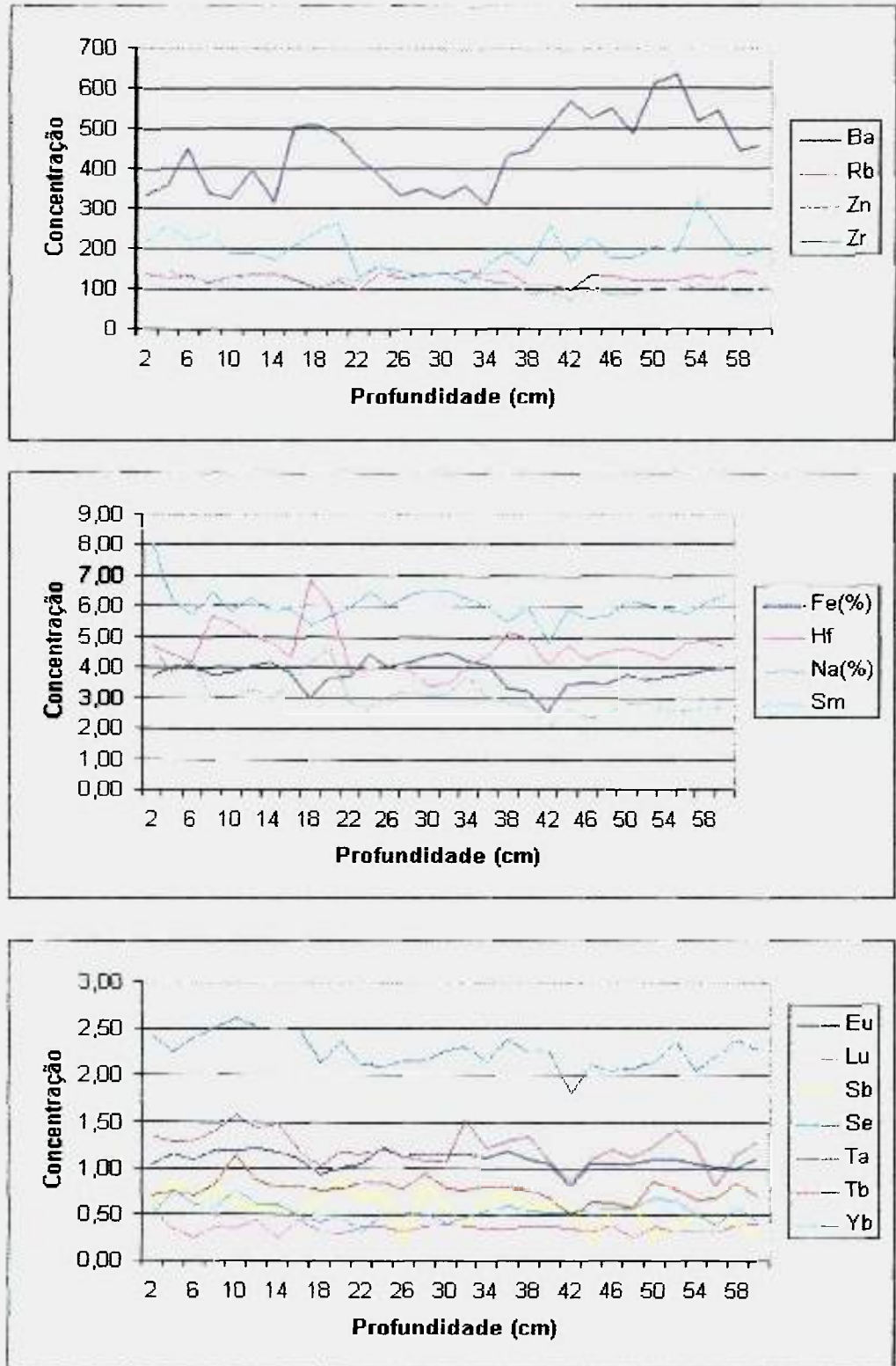


Figura 4.4 – Variação da concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em relação à profundidade (cm) - elementos agrupados de acordo com a ordem de grandeza dos teores – Testemunho 3 (continuação).

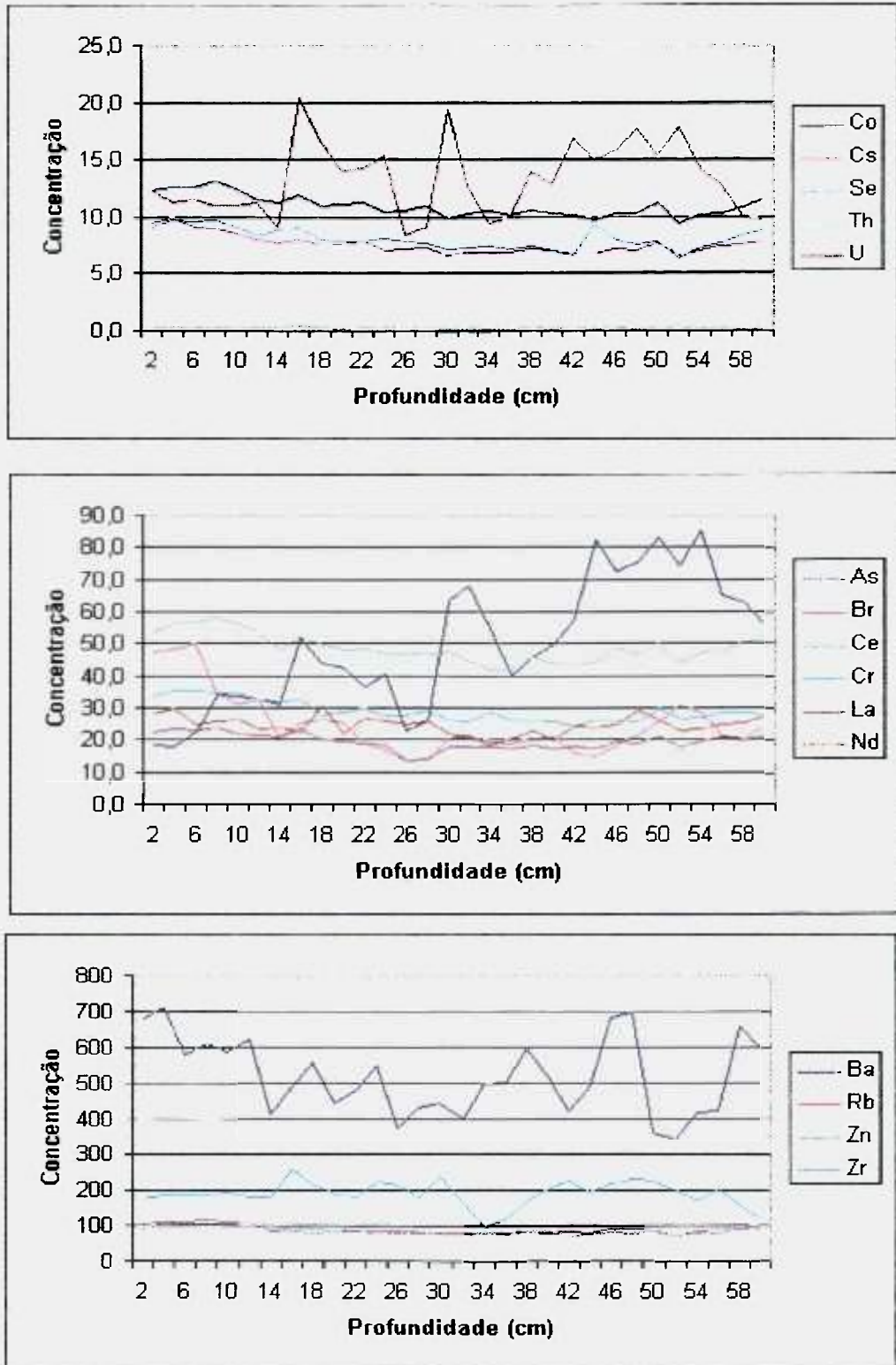


Figura 4.5 – Variação da concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em relação à profundidade (cm) – elementos agrupados de acordo com a ordem de grandeza dos teores – Testemunho 5.

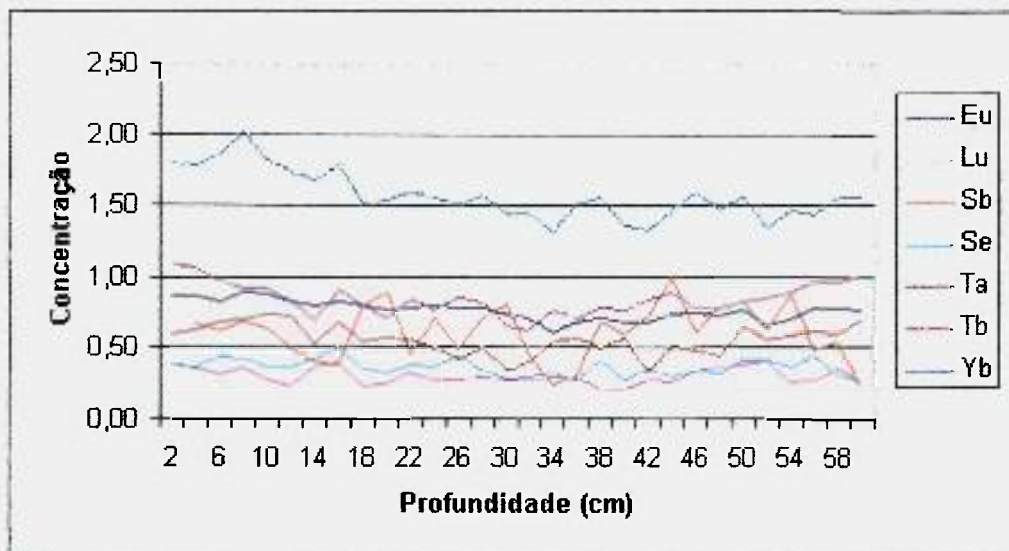
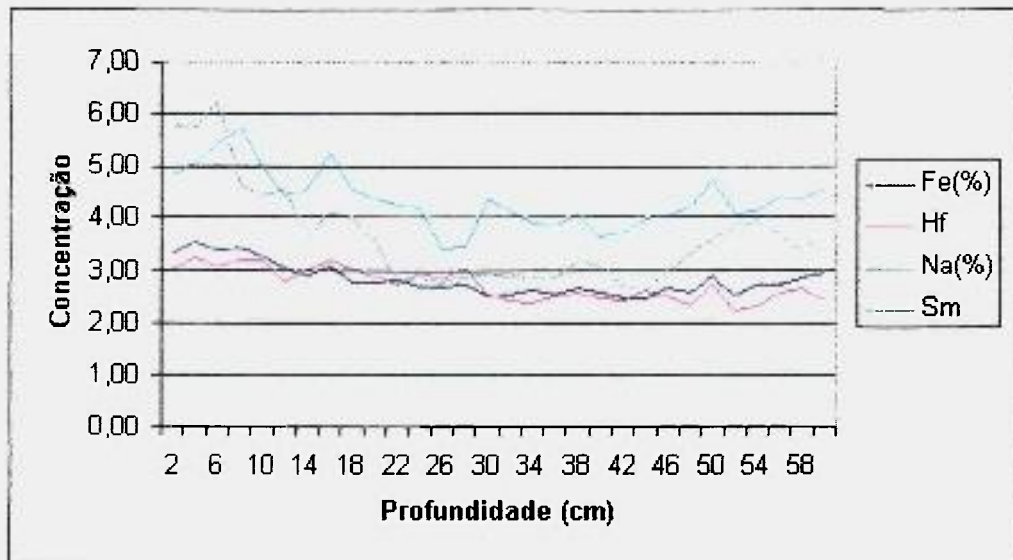


Figura 4.5 – Variação da concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em relação à profundidade (cm) – elementos agrupados de acordo com a ordem de grandeza dos teores – Testemunho 5 (continuação).



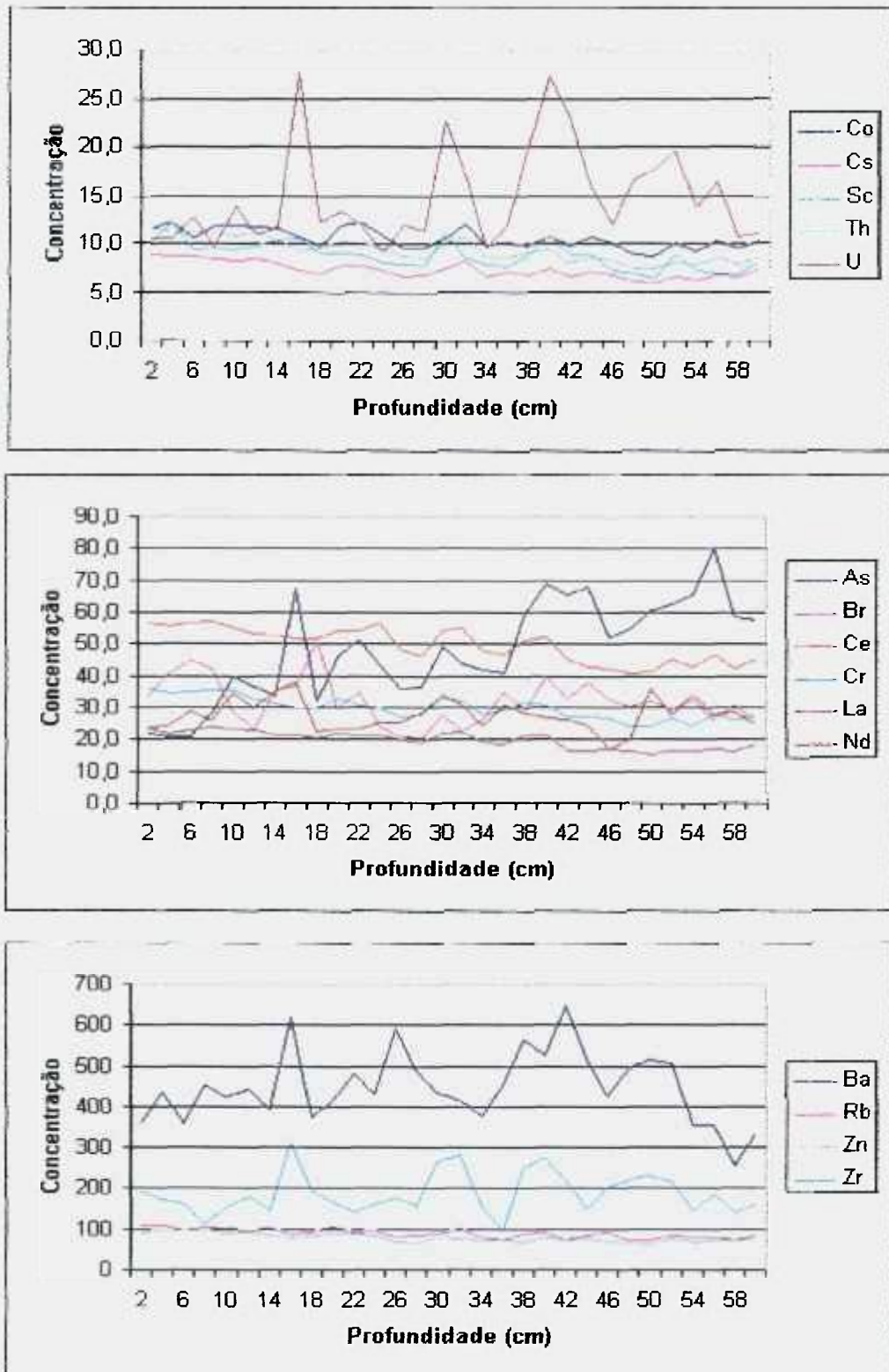


Figura 4.6 – Variação da concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em relação à profundidade (cm) – elementos agrupados de acordo com a ordem de grandeza dos teores – Testemunho 14.

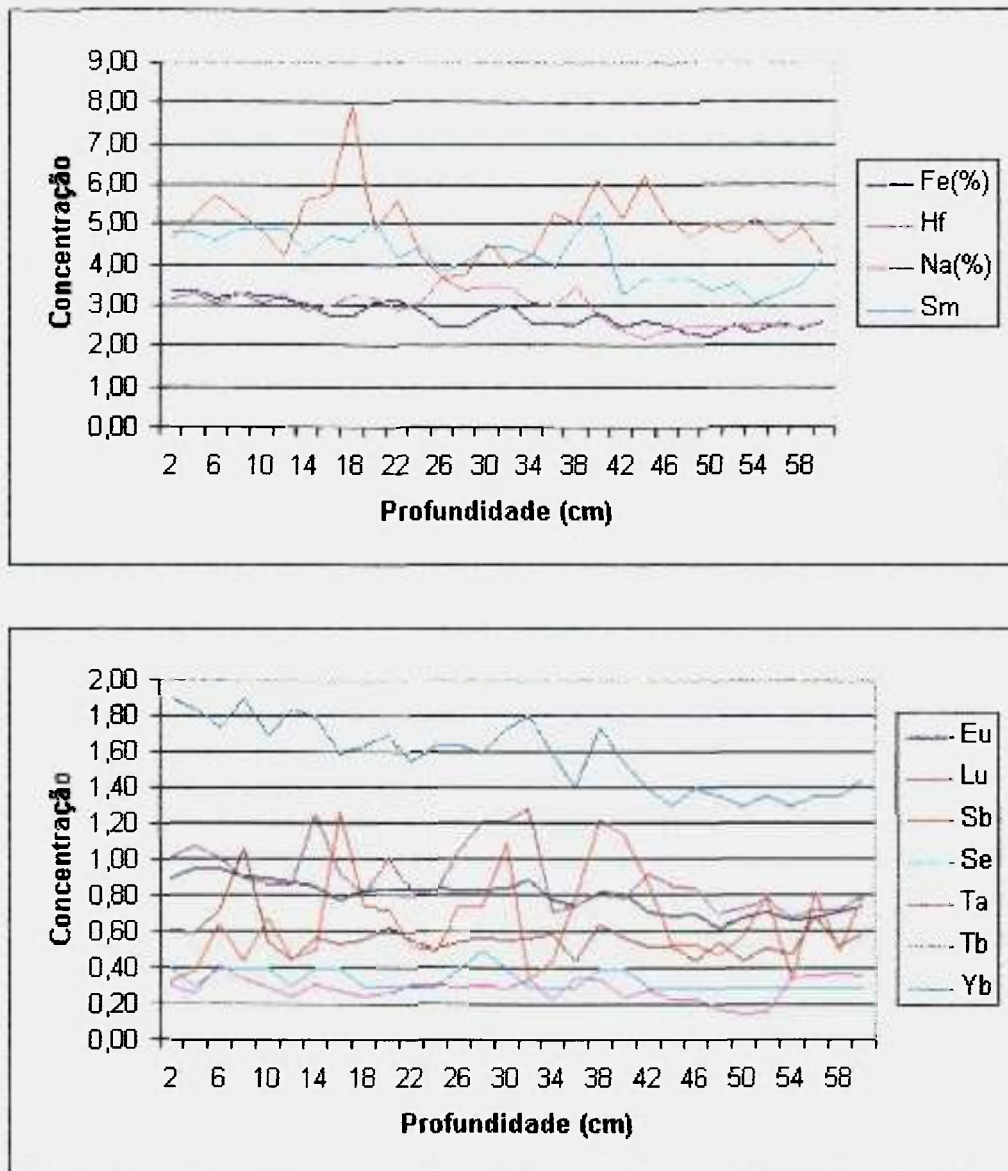


Figura 4.6 – Variação da concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em relação à profundidade (cm) – elementos agrupados de acordo com a ordem de grandeza dos teores – Testemunho 14 (continuação).

Podemos dizer que um determinado elemento é considerado como poluente quando se verifica aumento de sua concentração próximo às camadas mais superficiais dos sedimentos (DINESCU e DULIU, 2001). Conforme podemos observar nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6, nenhum dos elementos analisados apresentou

acréscimos significativos nas camadas superiores, o que indica a ausência de contribuição antrópica na sedimentação das lagunas.

#### 4.3.3. Normalização em relação ao elemento Sc

Como confirmação da presença ou ausência de poluentes em um ambiente, pode-se utilizar a relação entre os teores dos elementos de interesse e o teor de um elemento considerado natural como, por exemplo, Sc ou Hf, cuja presença não pode ser atribuída a nenhum processo industrial de poluição (DINESCU & DULIU, 2001).

O elemento Sc foi escolhido no presente trabalho, como parâmetro para a avaliação de possíveis fontes de contaminação. Calculando-se a razão entre os teores dos elementos analisados e o teor de Sc nas amostras, verifica-se que, se esta relação permanece constante, não há contribuição antrópica. Os resultados obtidos estão apresentados nos Apêndices 7, 8 e 9.

As figuras 4.7 a 4.9 apresentam os gráficos referentes aos valores obtidos na normalização em relação ao Sc. Os grupos selecionados são os mesmos do item 4.3.2.



Figura 4.7 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 3.

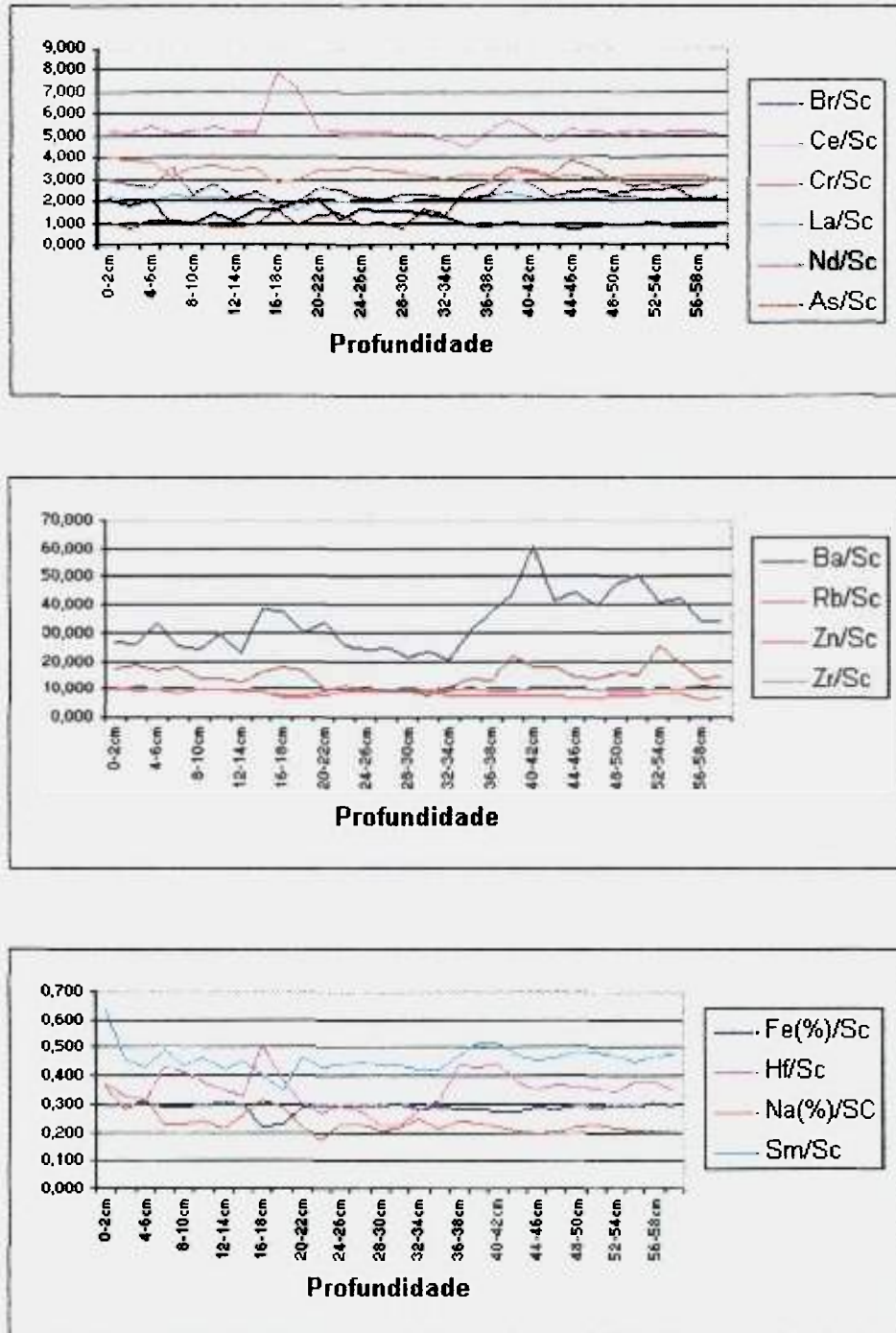


Figura 4.7 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 3 (continuação).



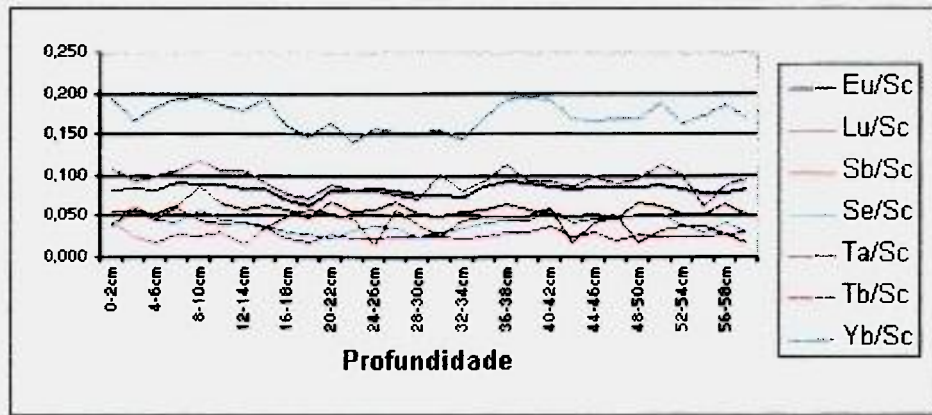


Figura 4.7 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 3 (continuação).

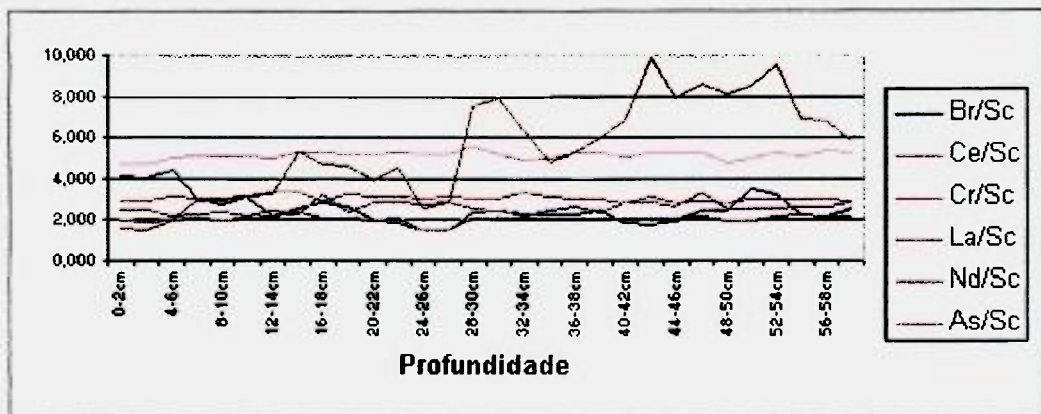
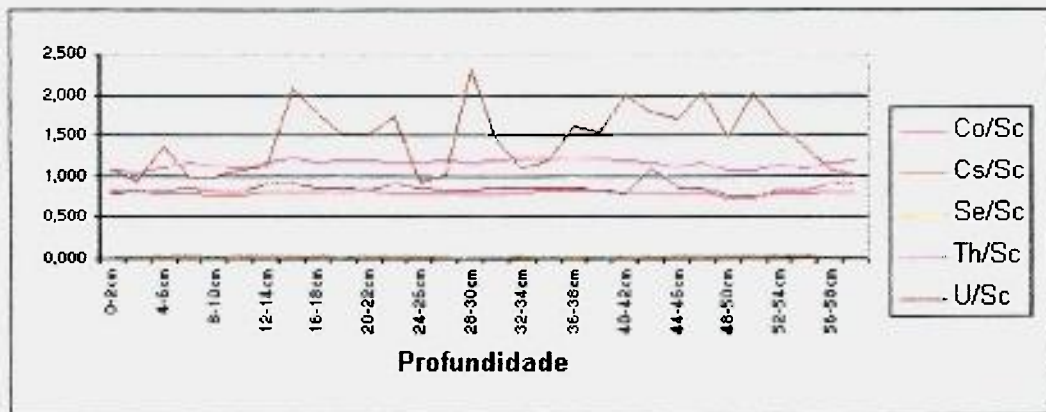


Figura 4.8 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 5.

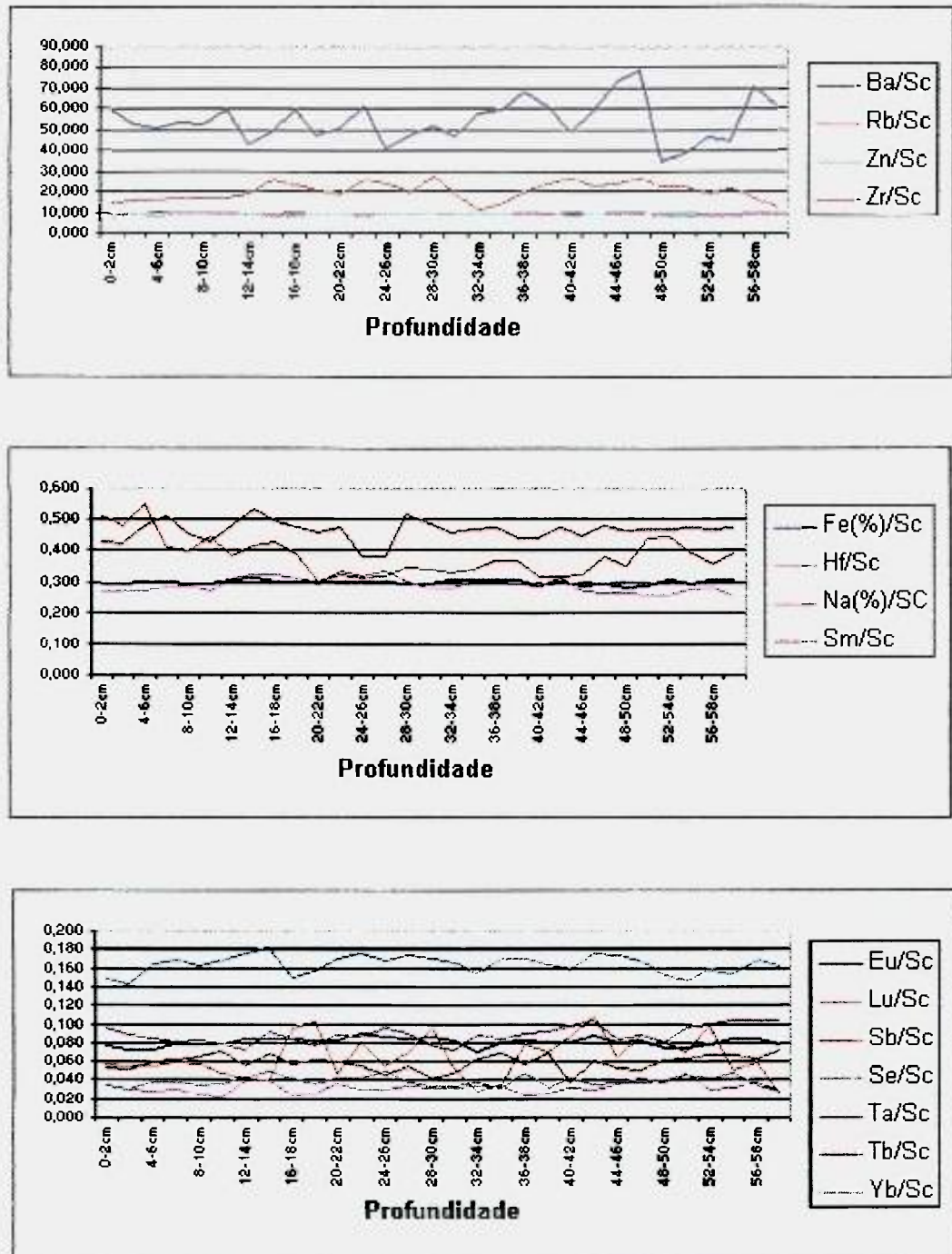


Figura 4.8 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 5 (continuação).

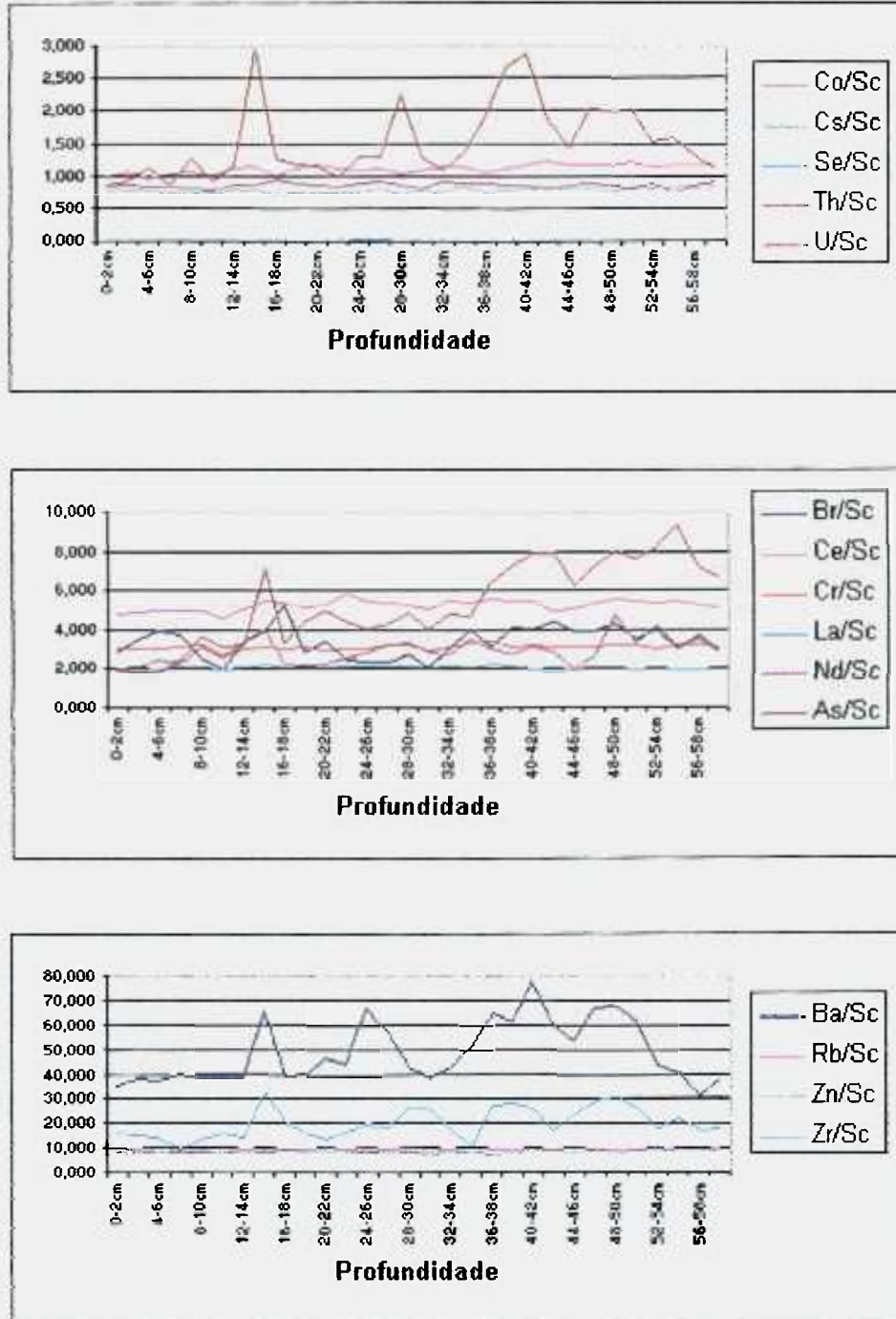


Figura 4.9 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 14.

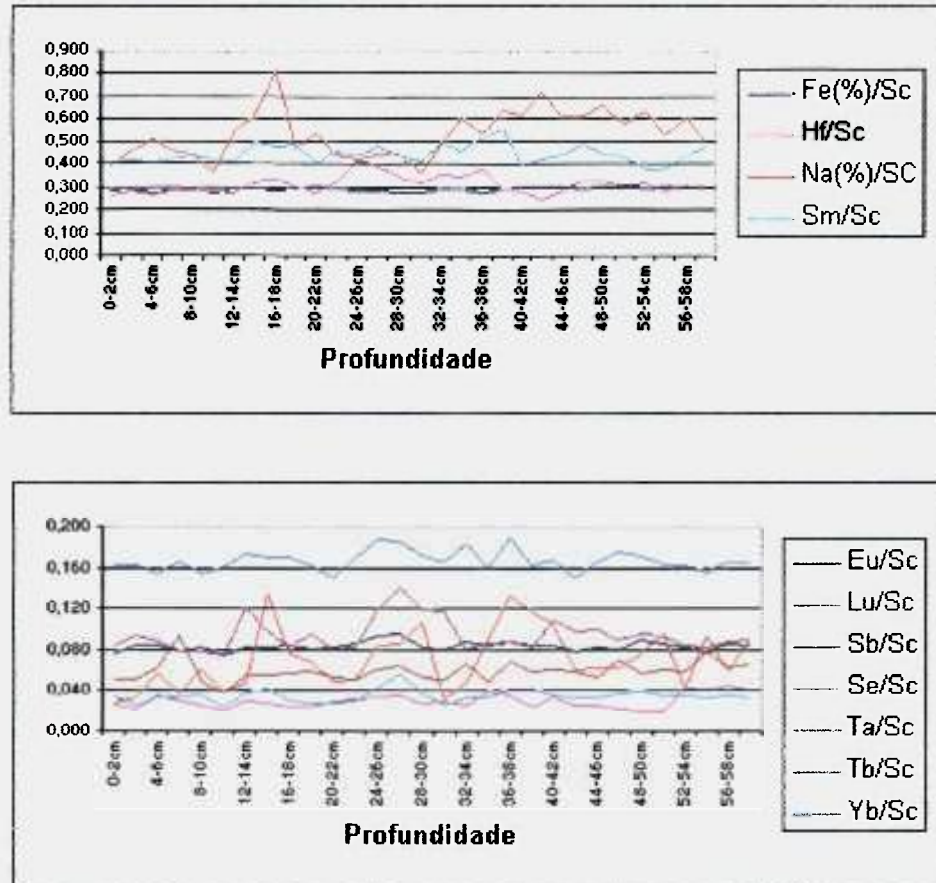


Figura 4.9 – Razão entre as concentrações dos elementos de interesse e o Sc – Testemunho 14 (continuação).

Os resultados mostram oscilações para os elementos As, Ba e U nos três testemunhos. Para o elemento As, essa variação é observada principalmente na Laguna Mar Chiquita. Nota-se um aumento na relação As/Sc e U/Sc nas camadas mais profundas dos sedimentos nos testemunhos 3, 5 e 14, e o mesmo comportamento para Ba somente no testemunho 3. Para o testemunho 14, observou-se também forte oscilação para as relações Na/Sc e Zr/Sc. Apesar dessas variações, verifica-se que a relação entre a maioria dos elementos analisados e o Sc permanece constante ao longo de todo o testemunho. Os resultados obtidos nessa análise, associados aos resultados de variação da concentração dos elementos com a profundidade, indicam que não há evidências da presença de contribuição antrópica nas lagunas analisadas.



#### 4.2.5. Normalização em relação aos condritos

Nas Figuras 4.10 a 4.15 encontram se apresentados os diagramas de normalização de terras raras em relação aos condritos.

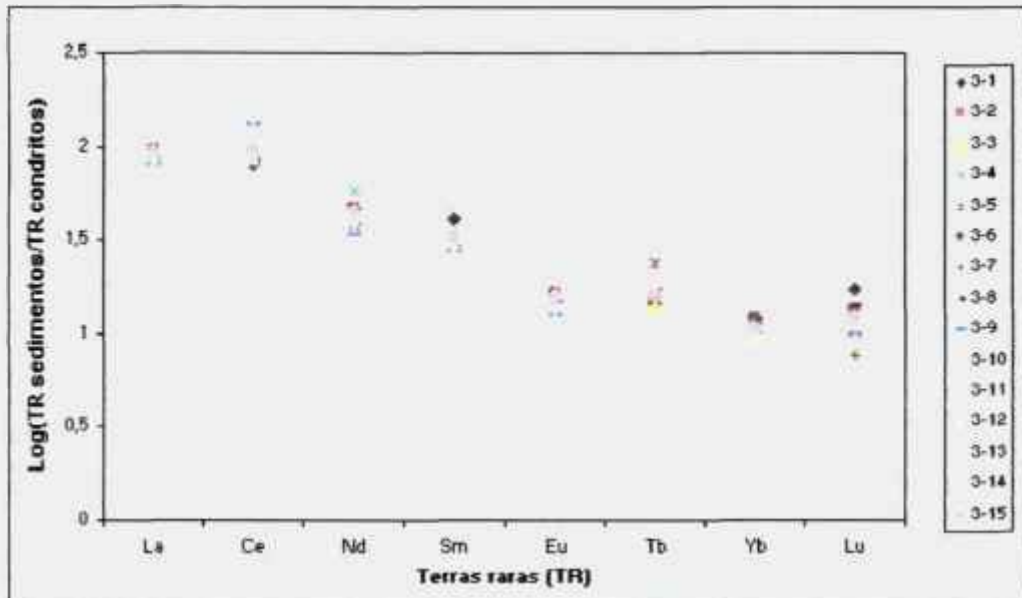


Figura 4.10 – Padrão de terras raras normalizado em relação aos condritos – Testemunho 3 (0 a 30 cm)

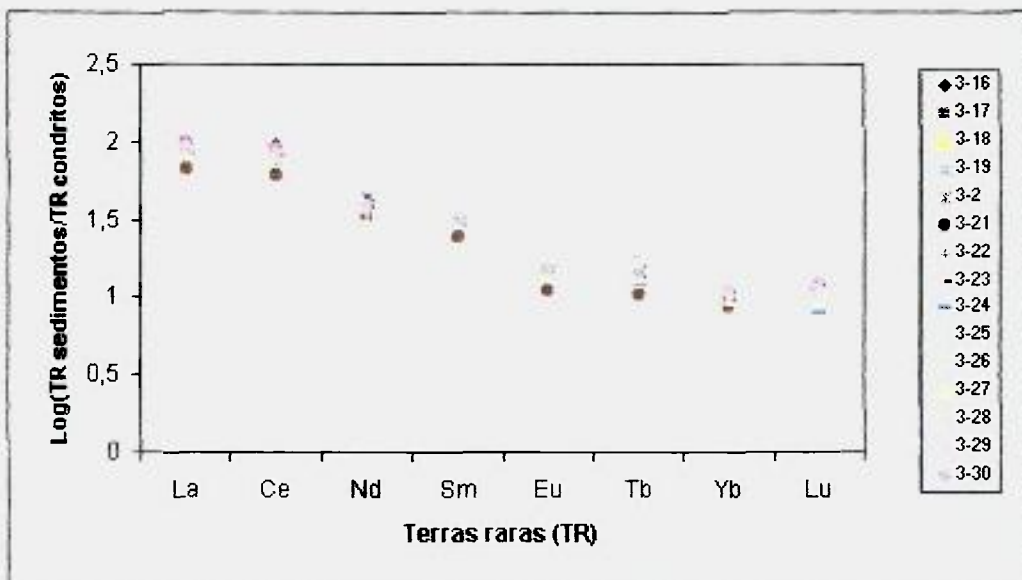


Figura 4.11 – Padrão de terras raras normalizado em relação aos condritos – Testemunho 3 (32 a 60 cm)

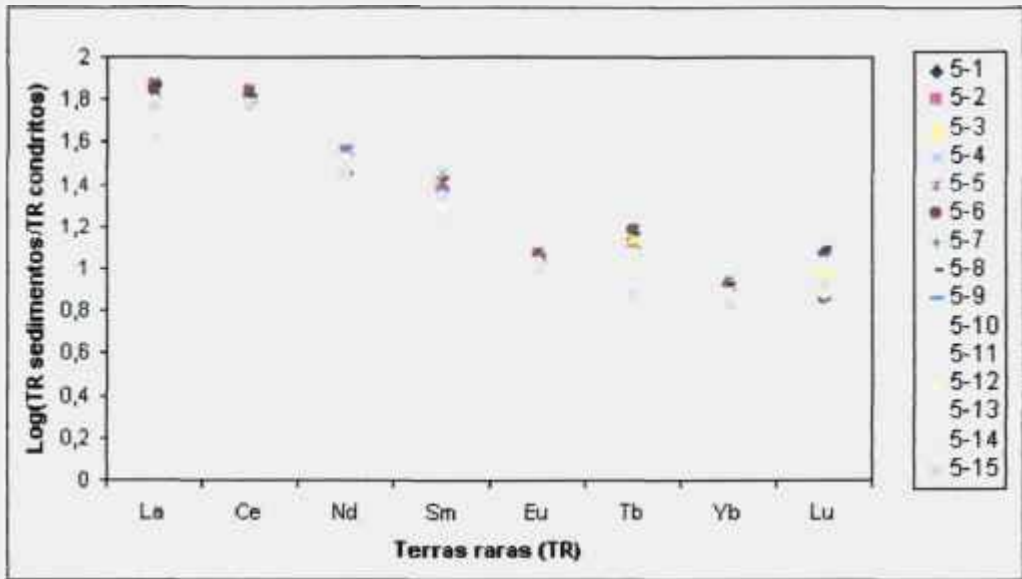


Figura 4.12 – Padrão de terras raras normalizado em relação aos condritos – Testemunho 5 (0 a 30 cm)

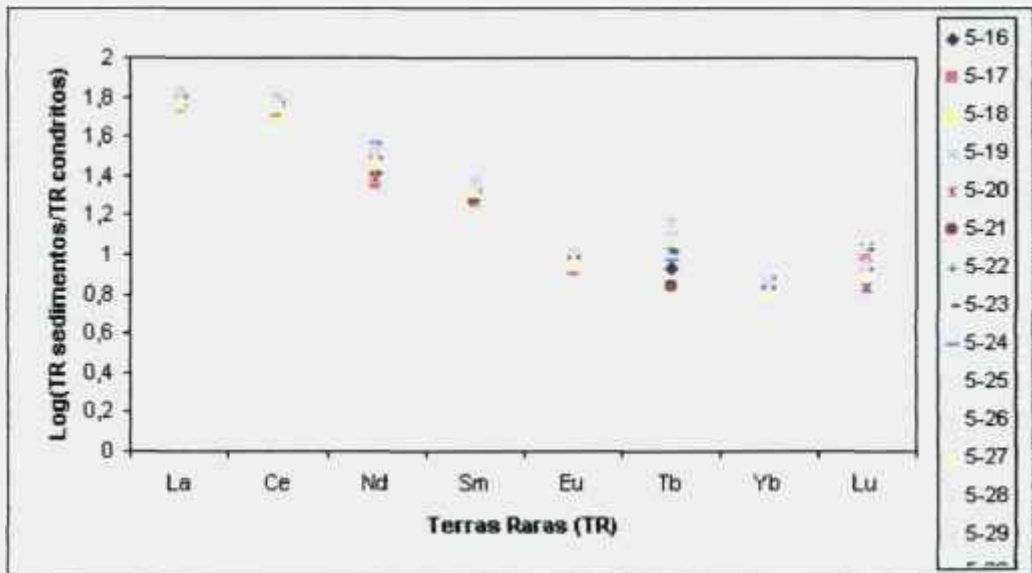


Figura 4.13 – Padrão de terras raras normalizado em relação aos condritos – Testemunho 5 (32 a 60 cm)

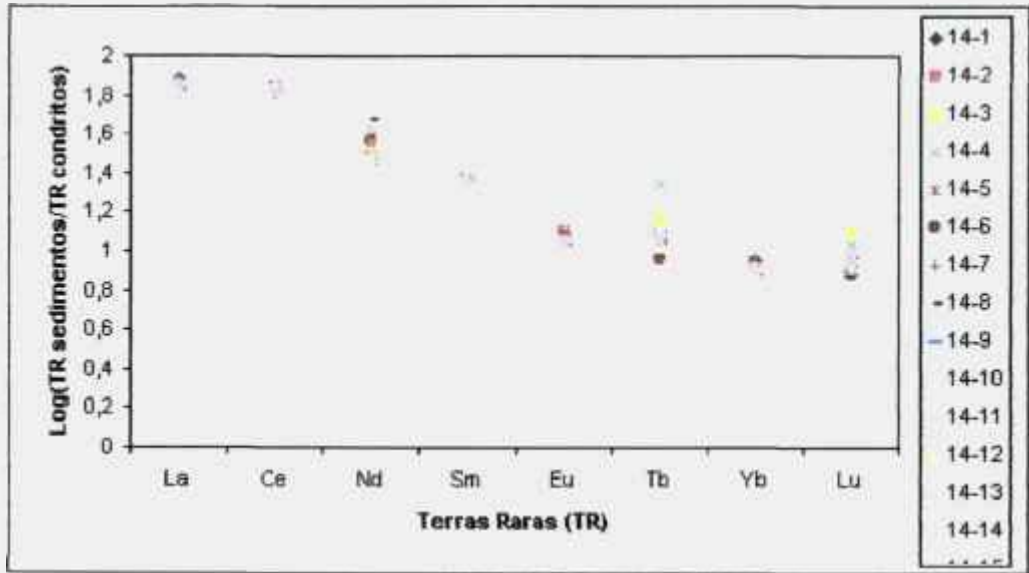


Figura 4.14 – Padrão de terras raras normalizado em relação aos condritos – Testemunho 14 (0 a 30 cm)

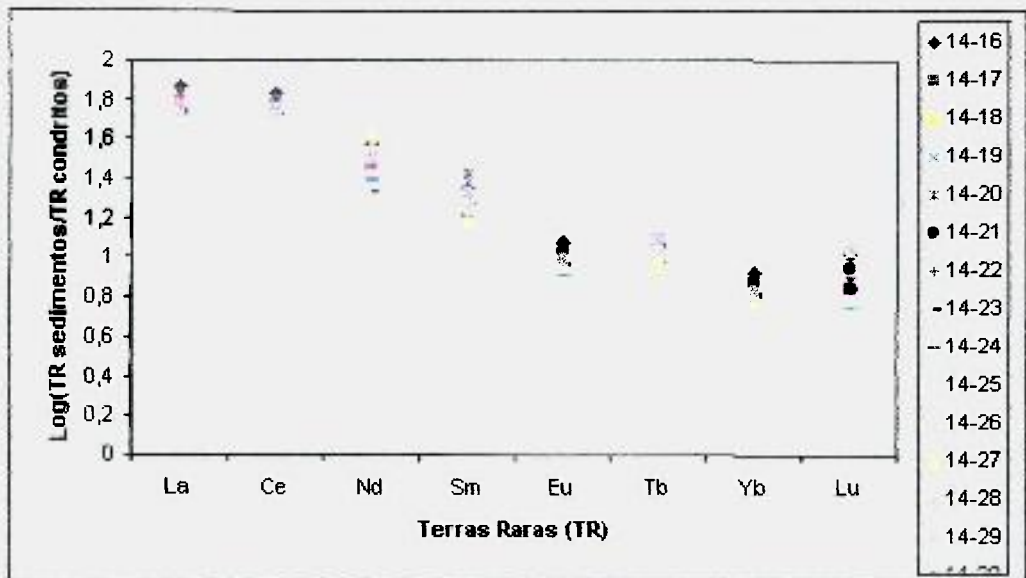


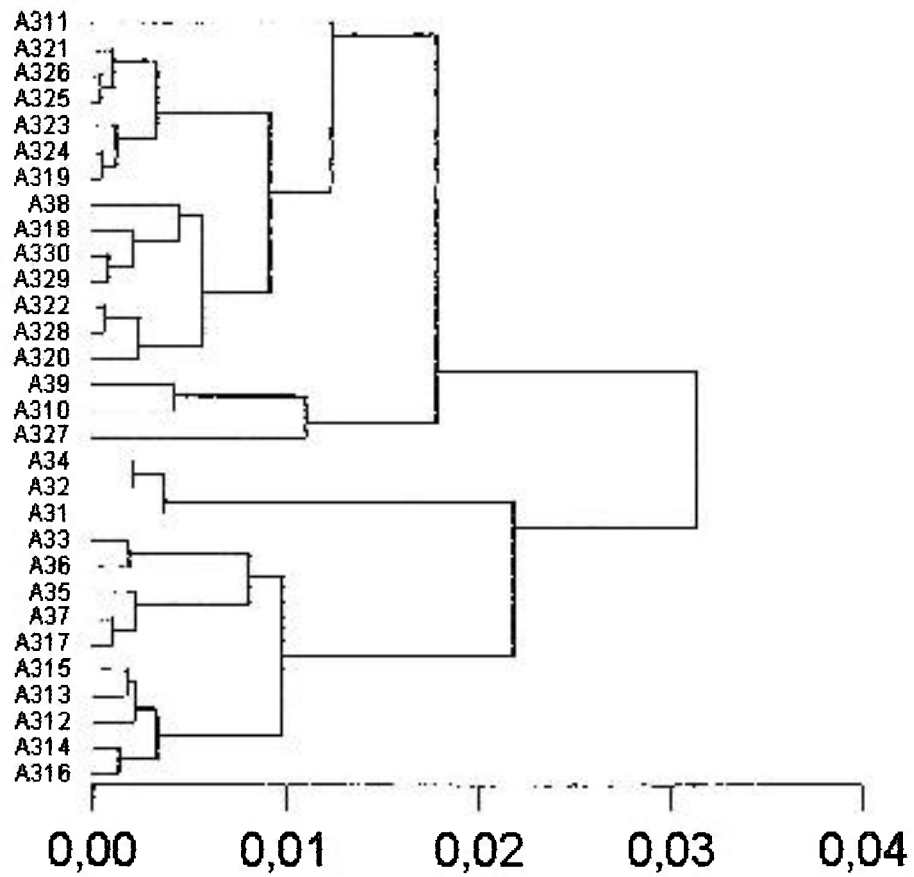
Figura 4.15 – Padrão de terras raras normalizado em relação aos condritos – Testemunho 14 (32 a 60 cm)

Os dados apresentados nas Figuras 4.10 a 4.15 mostram que os sedimentos das três lagoas apresentam-se altamente enriquecidos em relação aos condritos (de 10 a 100 vezes), estando mais enriquecidos em terras raras leves do que nas pesadas. Comparando-se os sedimentos das duas lagoas, observa-se ainda que na Laguna del Plata os teores de terras raras são ligeiramente maiores.

#### **4.3.5. Análise de Agrupamento (“Cluster Analysis”)**

Na análise de agrupamento vários casos são comparados e combinados hierarquicamente em grupos, com o objetivo de identificar grupos relativamente homogêneos, baseados em características selecionadas. Por exemplo, se um determinado elemento tem um comportamento específico em uma amostra, ele estará associado a um grupo de elementos com características semelhantes nessa amostra. Os grupos são formados por casos associados em grupos cada vez maiores até que todos os casos estejam enquadrados num único grupo. O método utilizado no presente trabalho foi o hierárquico, que relaciona as amostras por coeficientes de similaridade.

A análise de agrupamento (média não ponderada de pares – 1-Pearson-r) realizada para as amostras mostrou, na Laguna del Plata, a existência de 2 grupos de amostras muito bem individualizados (Figura 4.16). O Grupo 1 (3-1, 3-2, 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7, 3-12, 3-13, 3-14, 3-15, 3-16 e 3-17) apresenta teores mais elevados de Fe e dos elementos a ele correlacionados (Co, Cr, Zn) que o Grupo 2 (3-8, 3-9, 3-10, 3-11, 3-18, 3-19, 3-20, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24, 3-25, 3-26, 3-27, 3-28, 3-29 e 3-30), além de apresentar também maiores teores de Br e Na. Já o Grupo 2, por sua vez, encontra-se enriquecido em As, Ba, U e Zr, em relação ao Grupo 1 (Tabela 4.4).



*Distâncias de agrupamento*

Figura 4.16 – Dendrograma para as amostras de sedimentos do testemunho 3, com 30 variáveis (amostras) – *média não ponderada de pares – 1-Pearson-r*

Tabela 4.4 – Valores médios de concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), para os sedimentos da Laguna del Plata – Testemunho 3 - Grupos 1 e 2.

	Grupo 1 (n = 13)	Grupo 2 (n = 17)
As	14,0	
Ba	342	
Br	21,8	11,8
Ce	72,6	66,5
Co	14,1	12,6
Cr	49,0	40,5
Cs	9,67	8,90
Eu	1,17	1,07
Fe(%)	4,06	3,70
Hf	4,20	4,67
La	30,1	27,5
Lu	0,37	0,36
Na (%)	3,20	2,76
Nd	35,0	30,8
Rb	139	124
Sb	0,63	0,55
Sc	13,6	12,7
Se	0,55	0,54
Sm	6,35	5,98
Ta	1,30	1,18
Tb	0,80	0,77
Th	12,4	10,9
U	5,60	12,17
Yb	2,32	2,22
Zn	135	101
Zr	177	

Para a Laguna Mar Chiquita, a análise de agrupamentos para o testemunho 5 mostrou a existência de dois grupos (Figura 4.17), sendo o Grupo 1 formado pelas amostras 5-8, 5-13, 5-15, 5-21, 5-25, 5-26 e 5-28, e o Grupo 2 constituído pelas amostras 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6, 5-7, 5-9, 5-10, 5-11, 5-12, 5-14, 5-16, 5-17, 5-18, 5-19, 5-20, 5-22, 5-23, 5-24, 5-27, 5-29 e 5-30. O Grupo 1 apresenta-se enriquecido em As e Zr em relação ao Grupo 2, que por sua vez apresenta-se

apenas enriquecido em Ba em relação ao Grupo 1. As médias de concentração para cada um dos grupos encontra-se na Tabela 4.5.

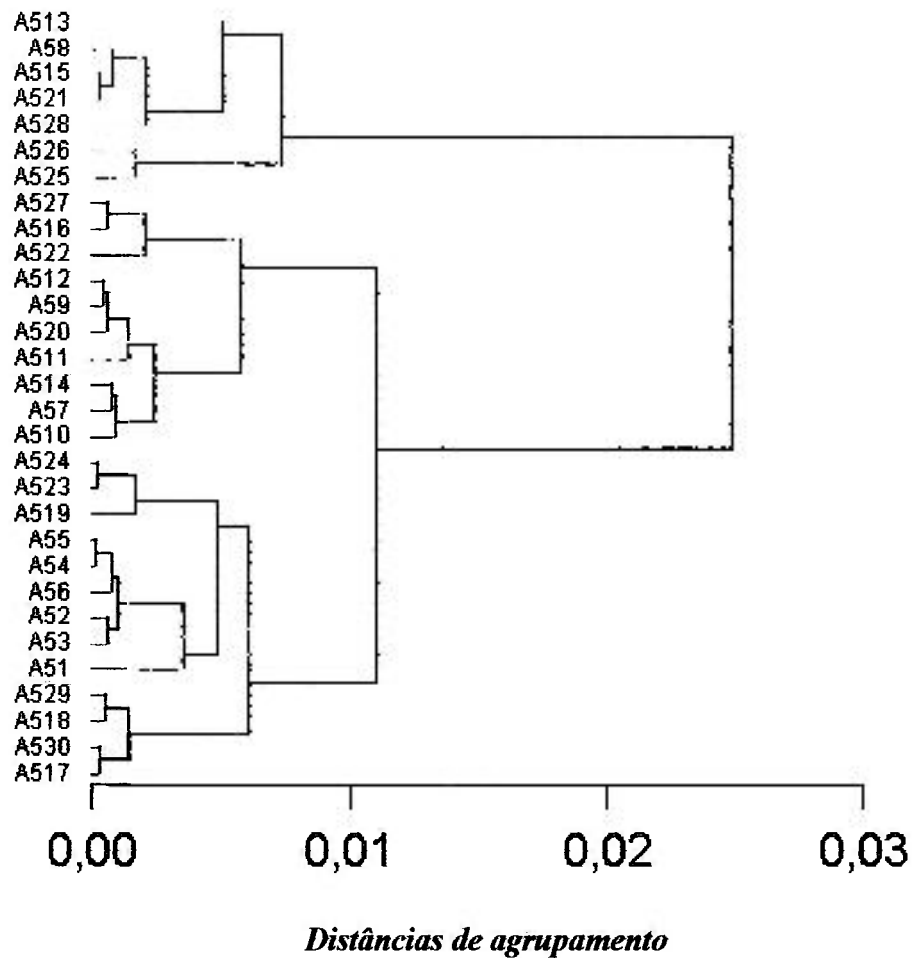


Figura 4.17 – Dendrograma para as amostras de sedimentos do testemunho 5, com 30 variáveis (amostras) – *média não ponderada de pares – 1-Pearson-r*.

Tabela 4.5 – Valores médios de concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), para os sedimentos da Laguna Mar Chiquita – Testemunho 5 – Grupos 1e 2.

	Grupo 1 (n = 07)	Grupo 2 (n = 23)
As	64,1	43,0
Ba	423	594
Br	21,7	21,8
Ce	47,5	48,5
Co	10,3	11,0
Cr	27,9	28,9
Cs	7,26	7,63
Eu	0,78	0,78
Fe(%)	2,73	2,80
Hf	2,61	2,76
La	18,2	19,8
Lu	0,31	0,29
Na (%)	3,63	3,38
Nd	24,8	25,2
Rb	86	89
Sb	0,63	0,64
Sc	8,9	9,2
Se	0,42	0,38
Sm	4,39	4,30
Ta	0,85	0,83
Tb	0,56	0,57
Th	7,8	8,1
U	16,98	12,73
Yb	1,45	1,57
Zn	82	87
Zr	230	184

No entanto, o Grupo 1 apresenta três sub-grupos bem individualizados formados pelas seguintes amostras:

- Sub-grupo 1: 5-7, 5-9, 5-10, 5-11, 5-12, 5-14, 5-16, 5-20, 2-22, 5-27;
- Sub-grupo 2: 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 5-6, 5-19, 5-23, 5-24;
- Sub-grupo 3: 5-17, 5-18, 5-29, 5-30.



Os valores médios de concentração dos elementos, para cada um dos sub-grupos estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores médios de concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), para os sedimentos da Laguna Mar Chiquita – Testemunho 5 – Sub-grupos 1,2 e 3.

	Sub-grupo 1 (n = 10)	Sub-grupo 2 (n = 09)	Sub-grupo 3 (n = 04)
As	43,6	33,7	59,7
Ba	464	625	551
Br	21,2	33,0	20,2
Ce	47,4	53,6	46,6
Co	10,8	12,4	10,8
Cr	28,1	34,1	28,8
Cs	7,24	8,58	7,33
Eu	0,78	0,84	0,73
Fe(%)	2,74	3,31	2,74
Hf	2,84	3,07	2,50
La	19,0	22,4	19,3
Lu	0,28	0,35	0,30
Na (%)	3,01	4,61	3,11
Nd	23,9	26,0	23,1
Rb	87	108	90
Sb	0,69	0,65	
Sc	9,0	11,1	8,915
Se	0,37	0,39	0,30
Sm	4,19	4,90	4,17
Ta	0,79	0,92	0,87
Tb	0,54	0,64	0,59
Th	7,9	9,1	8,0
U	14,21	12,42	10,0
Yb	1,46	1,71	1,50
Zn	85	101	87
Zr	188	189	122

Observa-se que nesta subdivisão, o sub-grupo 2 apresenta-se mais enriquecido em Ba, Br, Fe, Na e Sm em relação aos demais grupos; o sub-grupo 3 possui maior concentração de As, mas encontra-se empobrecido em Sb e Zr em relação aos demais sub-grupos.

Para o testemunho 14, a análise de agrupamento novamente identificou 2 grupos, sendo o Grupo 1 formado por um pequeno número de amostras (14-15, 14-16, 14-28, 14-29, 14-30). O Grupo 2, formado pelo restante das amostras, apresentou-se dividido em 3 sub-grupos, como mostra a Figura 4.18. As médias para os Grupos 1 e 2 estão na Tabela 4.7.

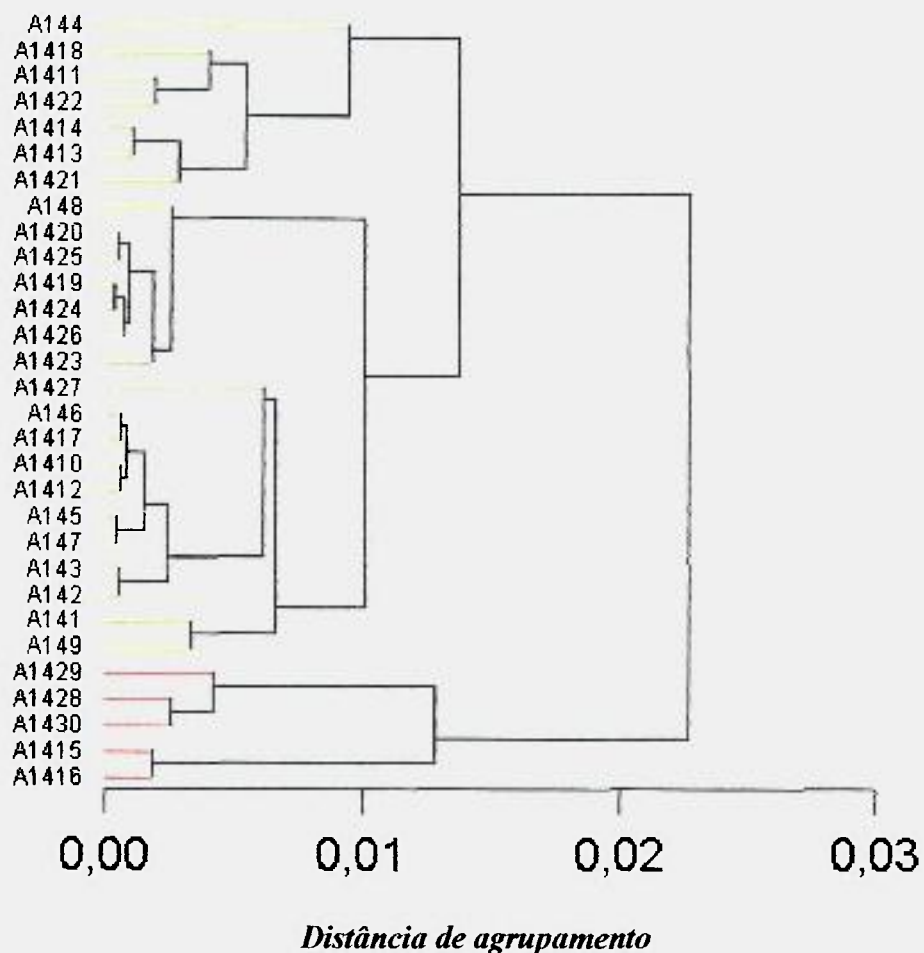


Figura 4.18 – Dendrograma para as amostras de sedimentos do testemunho 14, com 30 variáveis (amostras) - *média não ponderada de pares – 1-Pearson-r*.

Tabela 4.7 – Valores médios de concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), para os sedimentos da Laguna Mar Chiquita – Testemunho 14 – Grupos 1 e 2.

	Grupo 1 (n = 07)	Grupo 2 (n = 23)
As	63,1	43,6
Ba	516	429
Br	29,6	32,8
Ce	47,4	52,4
Co	10,2	10,8
Cr	27,5	30,9
Cs	6,80	7,50
Eu	0,71	0,83
Fe(%)	2,56	2,85
Hf	2,50	3,10
La	17,2	21,4
Lu	0,29	0,31
Na (%)	4,80	5,00
Nd	27,8	26,1
Rb	85	95
Sb	0,82	0,52
Sc	8,6	9,6
Se	0,30	0,30
Sm	3,60	4,50
Ta	0,92	0,85
Tb	0,53	0,57
Th	9,0	9,0
U	19,60	12,00
Yb	1,40	1,65
Zn	78	81
Zr	224	164

Os valores acima mostram que o Grupo 1 apresenta-se enriquecido em As, Ba, U e Zr em relação ao Grupo 2, que por sua vez não apresenta nenhum valor de concentração elevado significativamente em relação ao Grupo 1.

O Grupo 2 apresenta-se dividido em 3 sub-grupos bem individualizados, formados pelas seguintes amostras:

- Sub-grupo 1: 14-4, 14-11, 14-13, 14-14, 14-18, 14-21, 14-22;
- Sub grupo 2: 14-8, 14-19, 14-20, 14-23, 14-24, 14-26, 14-26;

- Sub-grupo 3: 14-1, 14-2, 14-3, 14-5, 14-6, 14-7, 14-9, 14-10, 14-12, 14-17, 14-19.

Os valores das médias para os sub-grupos 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores médios de concentração dos elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), para os sedimentos da Laguna Mar Chiquita – Testemunho 14 – Sub-grupos 1 e 2.

	Sub-grupo 1 (n = 07)	Sub-grupo 2 (n = 07)	Sub-grupo 3 (n = 11)
As	41,5	60,8	36,7
Ba	492	516	
Br	35,4	32,6	32,8
Ce	47,2	45,6	54,6
Co	10,2	10,1	11,6
Cr	28,1	27,2	32,8
Cs	7,2	6,90	8,10
Eu	0,8	0,71	0,86
Fe(%)	2,6	2,56	3,08
Hf	3,0	2,50	3,10
La	19,4	17,2	22,1
Lu	0,3	0,23	0,30
Na (%)	5,3	5,03	4,87
Nd	26,1	27,8	25,5
Rb	86,7	90	100
Sb	0,8	0,80	0,50
Sc	8,7	8,4	10,4
Se	0,3	0,30	0,30
Sm	4,0	3,70	4,60
Ta	0,9	0,79	0,87
Tb	0,6	0,53	0,57
Th	7,9	7,2	9,0
U	11,8	16,70	12,10
Yb	1,6	1,40	1,70
Zn	74,5	73	92
Zr	154,0	236	165

Nesta subdivisão observa-se apenas elevação nos teores de As e Zr para o sub-grupo 2, enquanto que o subgrupo 3 apresenta diminuição do teor de Ba em relação aos demais.

#### **4.3.6. Matrizes de Correlação**

A análise de correlação mede a intensidade e a direção da relação linear entre duas variáveis quantitativas.

A análise de correlação é empregada para avaliar a relação de linearidade entre duas variáveis quando ambas são aleatórias, e acredita-se que nenhuma variável causa ou determina o valor da outra. A medida da força dessa associação linear é feita pelos coeficientes de correlação de Pearson, que tem as seguintes propriedades:

Um valor positivo de  $r$  indica associação positiva entre as variáveis, e um valor negativo de  $r$  indica associação negativa.

A correlação  $r$  está sempre entre  $-1$  e  $+1$ . Os valores próximos de  $0$  indicam uma relação linear muito fraca. A intensidade da relação linear aumenta na medida em que  $r$  se afasta de  $0$  em direção a  $-1$  ou  $1$ . Os valores de  $r$  próximos de  $-1$  ou  $1$  indicam que os pontos se dispõem próximos de uma reta. Os valores extremos  $r = -1$  e  $r = 1$  ocorrem somente no caso de uma relação linear perfeita.

A correlação mede a intensidade somente de uma relação linear entre duas variáveis. Não descreve relações curvas, por mais intensas que sejam.

O valor de  $r$  não é afetado por mudanças da unidade de medida de qualquer das variáveis, mas  $r$  pode ser seriamente afetado pela presença de pontos discrepantes. (Moore, 1995).

Após a determinação do coeficiente de correlação, para verificarmos se ele é significativo ou não, comparamos os valores calculados de  $r$  com os valores de uma tábua de significância, com limites de probabilidade (que podem ser 1%, 5% ou outros) para diferentes valores de graus de liberdade. Neste caso, devemos usar a tábua com  $n-2$  graus de liberdade, onde  $n$  é o número de medidas para cada variável, porque nas duas séries temos uma variável que não é livre. O sinal de  $r$ , quando comparado com a tábua, deve ser omitido, pois este indica apenas se a correlação é positiva ou negativa, quando estamos querendo saber se há ou não significância (GRANER, 1966).

As matrizes de correlação entre as concentrações dos elementos, calculadas a partir do método de Pearson, estão apresentadas nos Apêndices 4, 5 e 6.

Para cada matriz de correlação, temos uma faixa de valor de  $r$  que pode ser considerada como uma correlação significativa. Dessa forma, pela tábua de  $r$ , temos:

Testemunho	Graus de Liberdade (n-2)	Probabilidade	
		1%	5%
T <sub>3</sub>	28	0,36	0,46
T <sub>5</sub>	28	0,36	0,46
T <sub>14</sub>	28	0,36	0,46

Analisando-se as matrizes de correlação obtidas para os elementos analisados, verificou-se que, para o testemunho 3, as correlações mais significativas (maiores que 0,7) ocorrem entre os elementos Co, Cr, Cs, Fe, Sc, Th e terras raras, que são indicativos da natureza detrítica dos sedimentos. Já para os testemunhos 5 e 14, observa-se forte correlação entre os elementos Br e Na (correlação positiva > 0,9), evidenciando a natureza evaporítica desses sedimentos. Observa-se também que o As apresenta correlações negativas para

quase todos os elementos analisados, mas positiva em relação ao Ba e ao U. Esse comportamento fica também evidenciado nos gráficos de concentração x profundidade para esses elementos (Figuras 4.4 a 4.6).

#### **4.4. Resultados obtidos para a análise das amostras por fluorescência de raios X**

Como análise complementar, algumas amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X.

As Tabelas 4.9 a 4.11 apresentam os resultados obtidos para a análise das amostras por FRX para os testemunho 3, 5 e 14, respectivamente, para os macroelementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si e Ti. No Apêndice 10 se encontram apresentados os valores obtidos na análise dos materiais de referência JB-1 e JG-1, por FRX.

Tabela 4.9 – Resultados obtidos nas análises dos sedimentos do Testemunho 3 (em %), por FRX.

	3-1	3-4	3-7	3-10	3-13	3-16	3-19	3-22	3-23	3-25	3-28	3-30
SiO <sub>2</sub>	52,26	57,15	54,04	48,90	51,24	49,68	57,53	55,11	56,58	55,78	54,68	53,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,36	15,44	15,54	13,83	15,24	15,85	14,65	14,60	15,15	15,02	14,97	15,10
MnO	0,08	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,08	0,10	0,10	0,11	0,10	0,11
MgO	2,36	2,23	2,48	2,43	2,62	2,79	2,14	3,17	3,10	3,29	3,58	3,71
CaO	3,40	2,92	3,08	4,91	3,69	3,45	3,29	3,69	2,64	2,88	3,29	3,76
Na <sub>2</sub> O	6,26	4,23	4,48	6,22	4,75	4,68	4,04	3,89	3,83	4,23	4,04	4,08
K <sub>2</sub> O	2,77	2,93	3,05	2,73	3,00	3,16	2,97	3,02	3,13	3,13	3,14	3,16
TiO <sub>2</sub>	0,69	0,77	0,78	0,68	0,75	0,76	0,74	0,73	0,75	0,74	0,74	0,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,55	5,88	6,40	5,65	6,46	7,06	5,23	5,67	5,87	5,93	6,04	6,30
PF	12,22	7,92	9,41	14,19	11,22	11,83	6,65	9,06	8,03	8,50	8,33	8,86
Total	100,17	99,78	99,58	99,85	99,30	99,59	97,51	99,23	99,38	99,81	99,11	99,42

PF ⇒ Perda ao fogo



Tabela 4.10 – Resultados obtidos nas análises dos sedimentos do Testemunho 5  
(em %), por FRX.

	5-5	5-7	5-10	5-13	5-14	5-15	5-16	6-17	5-19	5-22	5-25	5-28	5-30
SiO <sub>2</sub>	41,99	42,69	39,68	38,82	39,81	36,92	35,75	36,80	37,89	39,26	39,26	39,33	39,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,28	11,18	10,22	10,02	10,28	9,50	9,27	9,54	9,69	10,29	10,29	10,28	10,48
MnO	0,14	0,14	0,15	0,15	0,13	0,14	0,15	0,15	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14
MgO	3,74	3,81	3,76	3,78	3,96	3,83	3,94	4,31	4,43	4,66	4,66	4,24	4,31
CaO	9,41	11,09	13,97	16,10	14,20	16,60	17,90	16,89	14,80	12,52	12,52	12,64	12,25
Na <sub>2</sub> O	6,17	5,08	5,26	4,37	4,55	4,62	4,49	4,40	4,31	5,75	5,75	5,15	5,78
K <sub>2</sub> O	2,63	2,57	2,37	2,28	2,39	2,25	2,21	2,28	2,22	2,45	2,45	2,36	2,41
TiO <sub>2</sub>	0,56	0,56	0,51	0,49	0,51	0,47	0,46	0,47	0,47	0,51	0,51	0,49	0,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	0,28	0,28	0,26	0,26	0,27	0,29	0,30	0,25	0,26	0,26	0,25	0,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,90	4,59	4,33	4,13	4,27	4,01	3,93	4,12	3,95	4,45	4,45	4,29	4,55
PF	19,23	18,07	21,02	20,27	19,71	21,07	21,52	21,69	22,37	19,67	19,67	20,48	20,16
<b>Total</b>	<b>100,34</b>	<b>100,06</b>	<b>101,55</b>	<b>100,67</b>	<b>100,07</b>	<b>99,68</b>	<b>99,91</b>	<b>100,95</b>	<b>100,51</b>	<b>99,95</b>	<b>99,95</b>	<b>99,64</b>	<b>100,14</b>

**PF ⇒ Perda ao fogo**

Tabela 4.11 – Resultados obtidos nas análises dos sedimentos do Testemunho 14  
(em %), por FRX.

	14-1	14-4	14-6	14-7	14-8	14-9	14-10	14-13	14-14	14-16	14-19	14-20	14-22	14-25	14-28
SiO <sub>2</sub>	48,56	46,36	45,07	42,93	40,19	42,67	44,46	43,42	43,01	44,77	43,35	42,20	35,12	33,46	36,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,24	12,72	12,35	11,59	10,36	11,20	11,61	10,67	10,71	11,50	10,81	10,90	9,22	8,57	9,50
MnO	0,10	0,10	0,12	0,11	0,08	0,08	0,12	0,12	0,12	0,11	0,10	0,12	0,14	0,12	0,14
MgO	3,17	3,34	3,60	3,75	3,78	2,92	3,68	3,38	3,54	3,85	3,55	3,49	5,15	4,05	5,41
CaO	2,88	4,03	7,42	7,05	8,24	4,74	8,08	10,25	11,47	9,83	9,41	8,27	11,14	15,24	12,58
Na <sub>2</sub> O	7,67	8,50	6,43	8,86	8,98	12,14	7,19	5,58	6,12	5,76	7,59	8,95	9,73	8,07	7,48
K <sub>2</sub> O	2,88	2,80	2,75	2,64	2,42	2,43	2,61	2,23	2,35	2,60	2,38	2,46	2,25	2,03	2,26
TiO <sub>2</sub>	0,65	0,63	0,61	0,57	0,51	0,54	0,58	0,52	0,54	0,56	0,55	0,54	0,45	0,42	0,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	0,26	0,26	0,26	0,24	0,22	0,26	0,24	0,24	0,26	0,23	0,26	0,27	0,24	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,59	5,36	5,23	4,81	4,20	4,40	4,67	3,78	3,96	4,48	3,97	4,34	4,14	3,58	4,16
PF	14,79	16,24	15,80	19,21	19,90	19,48	17,35	19,23	18,58	17,44	18,73	19,69	23,14	25,09	22,32
<b>Total</b>	<b>99,78</b>	<b>100,34</b>	<b>99,64</b>	<b>101,78</b>	<b>98,90</b>	<b>100,82</b>	<b>100,61</b>	<b>99,42</b>	<b>100,64</b>	<b>101,16</b>	<b>100,67</b>	<b>101,22</b>	<b>100,75</b>	<b>100,87</b>	<b>100,72</b>

**PF ⇒ Perda ao fogo**

A Figura 4.19 apresenta os valores médios de concentração para os macroelementos analisados por FRX, nos testemunhos 3, 5 e 14.



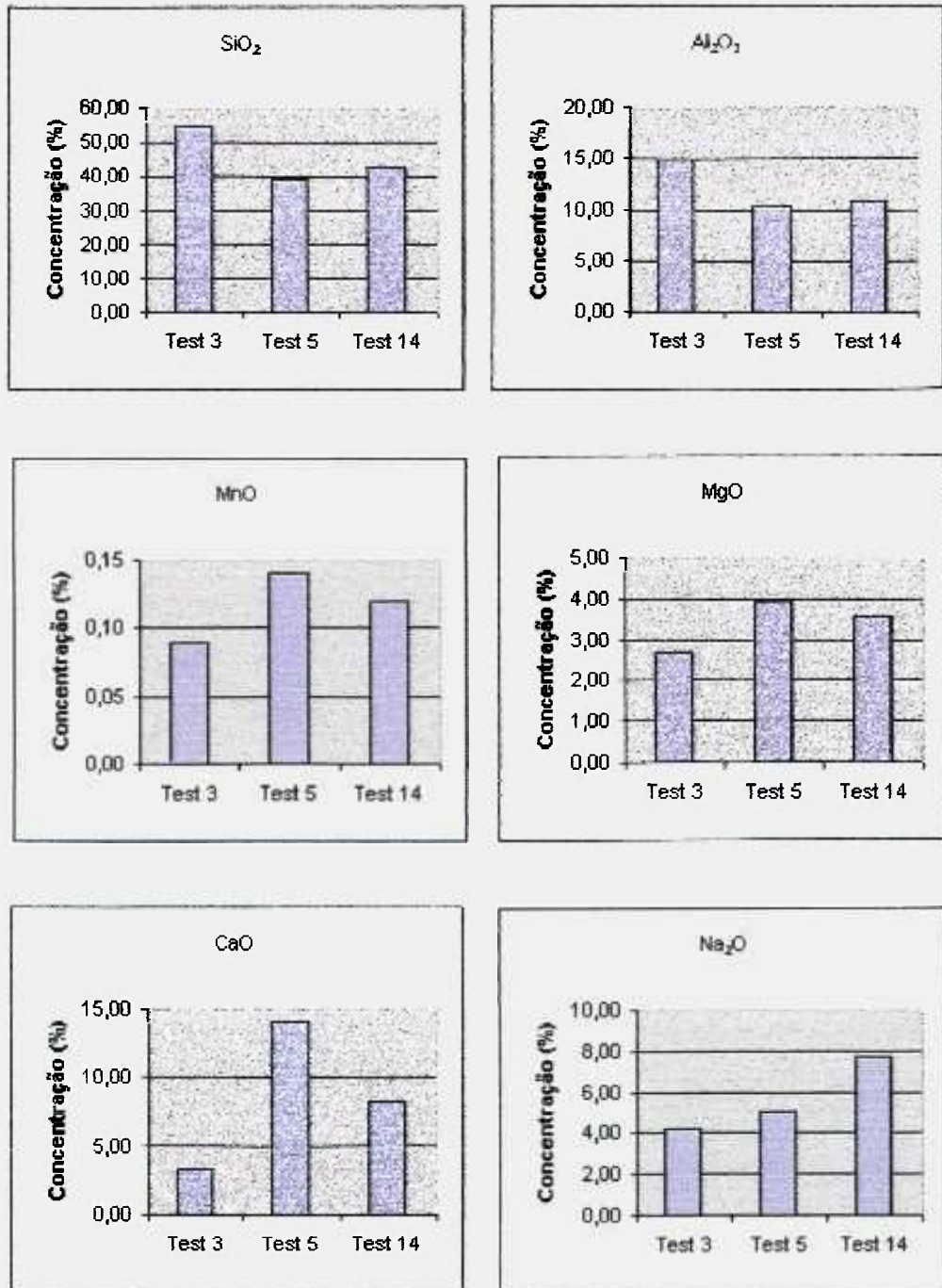


Figura 4.19 – Concentração de macroelementos (em %) para as amostras analisadas por FRX .

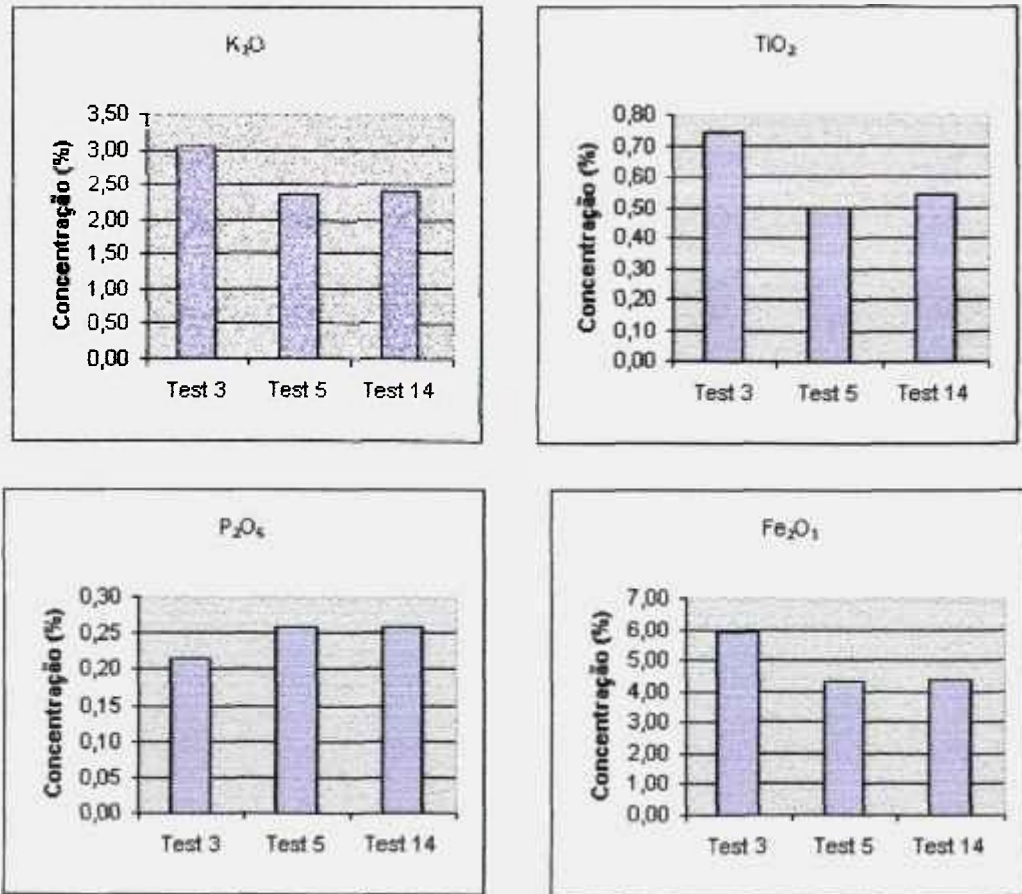


Figura 4.19 – Concentração de macroelementos (em %) para as amostras analisadas por FRX (continuação).

Os resultados demonstram que os sedimentos da Laguna del Plata apresentam-se enriquecidos em Si, Al, K, Ti e Fe em relação à Laguna Mar Chiquita, que por sua vez apresenta maiores teores dos elementos Mn, Mg, Ca, Na, P e perda ao fogo. Para o Ca, observa-se que os teores na Laguna Mar Chiquita apresentam-se muito maiores, sendo aproximadamente 3 vezes maior no testemunho 5 e 2 vezes maior no testemunho 14, em relação ao testemunho 3. Da mesma forma, os teores de Na no testemunho 14 são, na média, duas vezes maiores do que os encontrados para o mesmo elemento no testemunho 3. Esses dados refletem a natureza predominantemente detrítica da Laguna del Plata, e evaporítica da Laguna Mar Chiquita.

Comparando-se os resultados obtidos por AAN (Figura 4.3) e FRX (Figura 4.19) para os elementos Fe e Na, observa-se uma boa concordância entre eles, como mostra a figura 4.20.

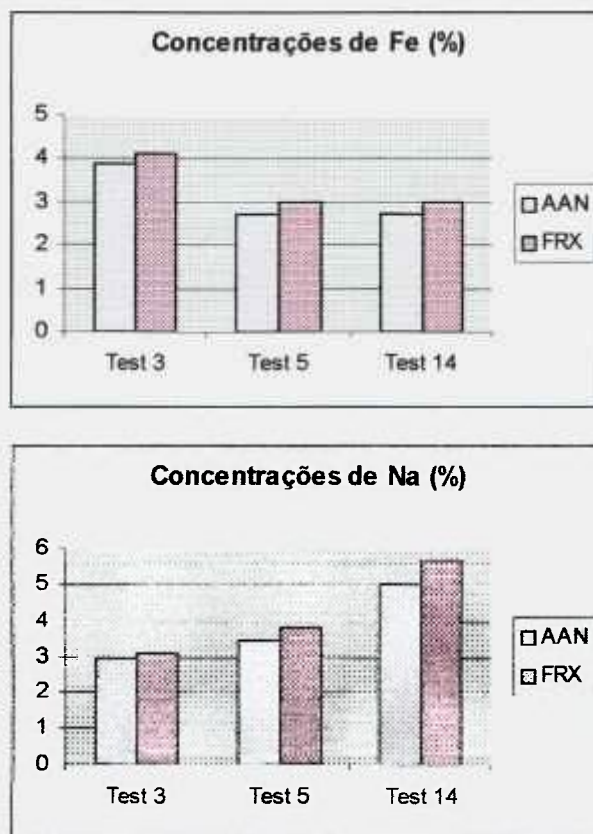


Figura 4.20 – Comparação entre os valores de teores de Fe e Na, obtidos pelas técnicas de AAN e FRX, respectivamente.

#### **4.5. Resultados obtidos para a análise das amostras por difração de raios-X**

A composição mineralógica das amostras analisadas é mostrada na Tabela 4.12. Devido ao grande número de amostras, selecionou-se ao acaso, 1/3 das amostras para análise mineralógica, por meio da técnica de difração de raios-X (DRX).

Tabela 4.12 - Composição mineralógica de algumas amostras dos testemunhos 3, 5 e 14, obtidas pela técnica de difração de raios-X.

	Quartzo	Feldspato	Mica	Calcita	Halita	Caolinita	Goethita
3-1	xxxx	xxx	xxx	x	x	(x)	-
3-4	xxxx	xx	xx	x	x	-	-
3-7	xxx	xx	xx	x	x	-	-
3-10	xxxx	xx	x	xx	x	-	-
3-13	xxxx	xx	xx	x	x	(x)	-
3-16	xxxx	xxx	xxxx	x	x	(x)	x
3-19	xxxx	xx	xxx	x	x	x	-
3-22	xx	xxxx	xx	x	x	x	-
3-25	xx	xxxx	xx	x	x	-	x
3-28	xxxx	xxx	xx	x	x	-	-

	Quartzo	Feldspato	Mica	Calcita	Halita	Caolinita	Gipsita
5-1	xx	(x)	x	(x)	xxx	-	-
5-4	x	x	x	xx	xxx	-	x
5-7	xx	x	xx	xxx	xx	(x)	-
5-10	x	x	x	xxx	xx	-	-
5-13	-	x	x	xxx	x	-	-
5-16	x	x	xx	xxx	x	-	-
5-19	x	xx	xx	xxx	xx	(x)	xx
5-22	xx	(x)	-	xxx	x	-	x
5-25	x	x	x	xxx	xx	(x)	xx
5-28	xxx	xx	xx	xxx	x	-	xx

	Quartzo	Feldspato	Mica	Calcita	Halita	Caolinita	Gipsita	Esmectita
14-1								
14-4	xx	x	x	(x)	xxx	-	-	
14-7	x	xx	(x)	xx	xxx	-	-	
14-8	x	x	-	xx	xx	(x)	xxx	x
14-10	xxx	xx	xx	xx	xx	(x)	-	
14-13	x	xxx	x	xx	x	-	-	
14-16	xx	x	x	xx	xx	-	-	
14-19	xx	xx	xx	xxx	x	-	xx	xx
14-22	x	x	xx	xxx	xx	(x)	xx	
14-25	x	x	xx	xxx	x	-	xx	

xxx dominante; xx abundante; x presente; (+) traços, - ausente.

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que os sedimentos da Laguna del Plata são compostos essencialmente por minerais detríticos (quartzo, feldspato e mica), e contêm subordinadamente minerais neoformados como calcita e halita. Algumas amostras apresentam traços de caolinita e goethita.

Na Laguna Mar Chiquita, ao contrário, é a fração neoformada que predomina (gipso, calcita e halita). Quartzo, feldspato e mica estão presentes em quantidades subordinadas.

#### 4.6. Resultados obtidos para taxas de sedimentação e datação de sedimentos, pelo método do $^{210}\text{Pb}$ .

Como complementação do estudo, foram determinadas as taxas de sedimentação e a datação dos sedimentos para os três testemunhos, utilizando-se o método do  $^{210}\text{Pb}$  (MOREIRA *et al.*, 2001). As Figuras 4.21 e 4.22, apresentam os resultados obtidos.

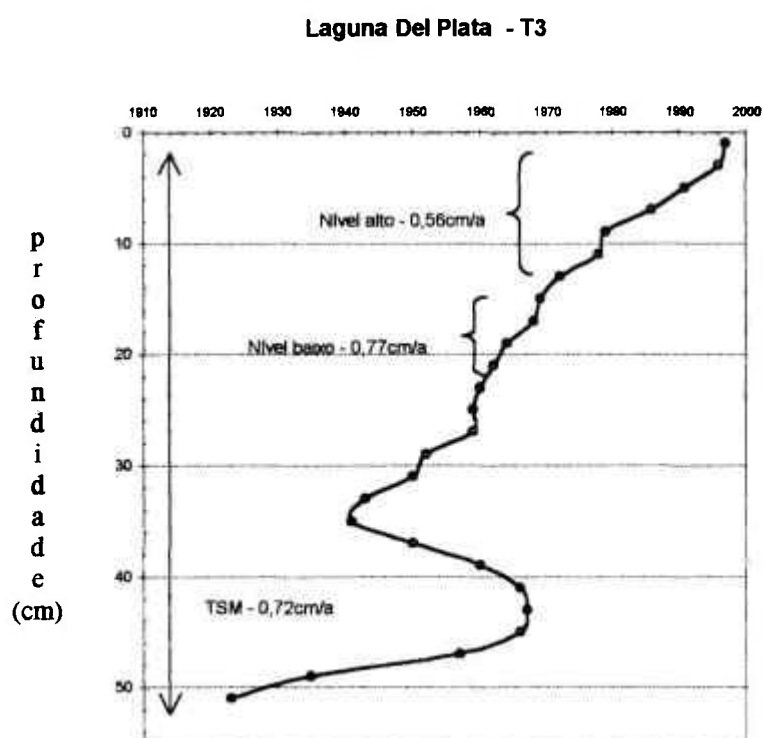


Figura 4.21 – Taxas de sedimentação e idade dos sedimentos (T3) coletados na Laguna del Plata, pelo método do  $^{210}\text{Pb}$ .  
(TSM – Taxa de sedimentação média)

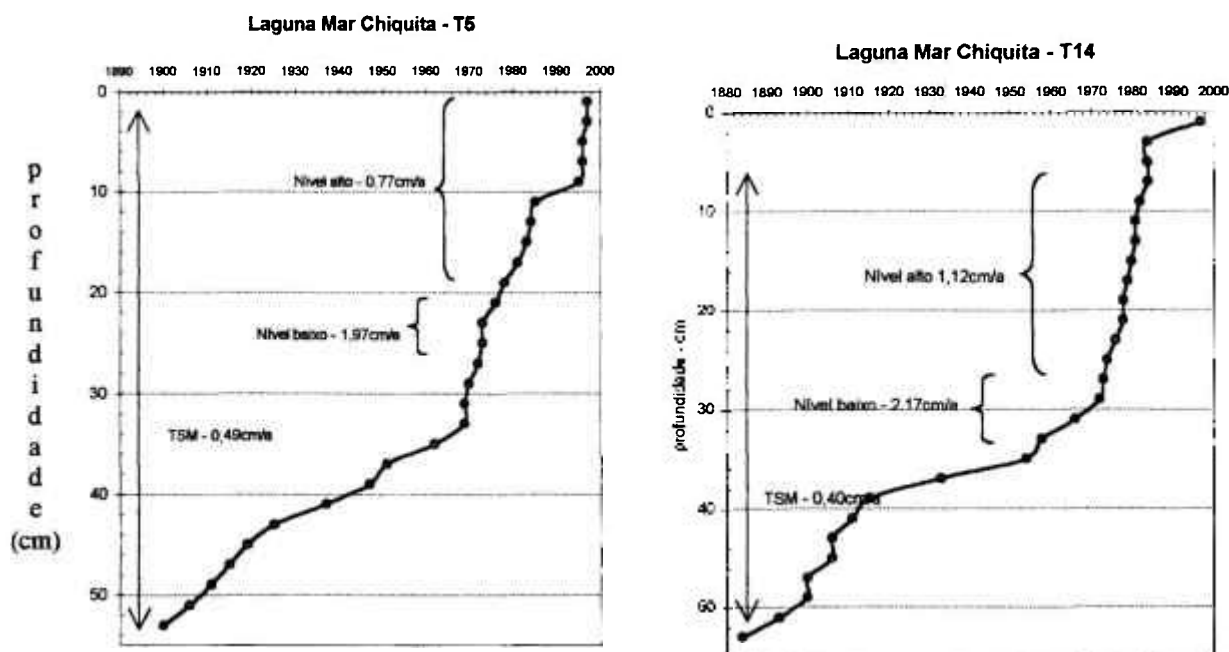


Figura 4.22 – Taxas de sedimentação e idade dos sedimentos (T5, T14) coletados na Laguna Mar Chiquita, pelo método do  $^{210}\text{Pb}$ .  
(TSM – Taxa de sedimentação média)

Conforme dito anteriormente, flutuações no ciclo hidrológico fazem com que uma das características mais significativas desse sistema seja a presença de importantes flutuações no nível de suas águas, que definem períodos alternados bem definidos: períodos de nível baixo (LLP) e períodos de nível alto (HLP). Estas variações no nível das águas das lagunas estão intimamente relacionadas a mudanças climáticas.

O testemunho 3 apresentou taxas de sedimentação média de  $0,72 \text{ cm ano}^{-1}$  (0 a 52 cm, anos de 1997 a 1923). O testemunho 5 apresentou uma taxa de sedimentação média de  $0,49 \text{ cm ano}^{-1}$  (0 a 52 cm, anos de 1997 a 1900) e o testemunho 14,  $0,40 \text{ cm ano}^{-1}$  (0 a 52 cm, anos de 1997 a 1884).

Para o testemunho 3, duas taxas de sedimentação podem ser definidas quando considerados os períodos atuais de HLP e o último período de LLP da

laguna. O período de HLP está representado de 0 cm (1997) a 12 cm (1978), com uma taxa de sedimentação de  $0,56 \text{ cm ano}^{-1}$ . O nível LLP está representado de 14 cm (1972) a 20 cm (1964), e tem uma taxa de acumulação maior do que a anterior, da ordem de  $0,8 \text{ cm ano}^{-1}$ .

Para os testemunhos 5 e 14, também são verificadas duas taxas de sedimentação que podem ser definidas quando considerados os períodos atuais de HLP e o último período de LLP da laguna. Para o testemunho 5, o período de HLP está representado de 0 cm (1997) a 19 cm (1978), com uma taxa de sedimentação de  $0,77 \text{ cm ano}^{-1}$ . O nível LLP está representado de 20 cm (1972) a 26 cm (1971), e tem uma taxa de acumulação maior do que a anterior, da ordem de  $1,97 \text{ cm ano}^{-1}$ . O mesmo comportamento é observado no testemunho 14, com o período de HLP variando de 4 cm (1984) a 26 cm (1972), com taxa de sedimentação de  $1,12 \text{ cm ano}^{-1}$ , e o período de LLP com início em 26 cm (1972) e fim em 33 cm (1958), apresentando taxa de sedimentação maior, de  $2,17 \text{ cm ano}^{-1}$ .

Concluindo, na Laguna Mar Chiquita temos o período de HLP variando de 1997 a 1972, e o período de LLP de 1971 a 1958.

As mais altas taxas de sedimentação observadas estão relacionadas aos períodos de seca, como consequência da direta exposição do solo da laguna e transporte de partículas pelo vento. Ao mesmo tempo, esses períodos de seca causam um aumento da salinidade das águas da laguna, promovendo o crescimento de microorganismos que aumentam a formação de flocos, o que contribui para o aumento das taxas de sedimentação (MOREIRA *et al.*, 2001).

A taxa de sedimentação relativamente baixa observada para a Laguna del Plata está relacionada à influência de sedimentos suspensos do rio Suquia, o qual, durante eventos de inundação, são transportados para fora da laguna, em direção à Laguna Mar Chiquita.



Foi observado um comportamento anômalo em relação à medida do  $^{210}\text{Pb}$  no testemunho 3, abaixo da profundidade 36-38 cm (Figura 4.20). Segundo PIOVANO et al. (2001), esses valores anômalos estão em concordância com fortes períodos de seca ocorridos durante a década de 1940, os quais estão bem documentados no trabalho de GENTA et al. (1998). O testemunho 3 está localizado em uma região mais superficial da Laguna del Plata (Figura 3.1), a qual é fortemente afetada durante os períodos de LLP; portanto a anomalia observada pode ser atribuída à exposição do piso da laguna devida à evaporação da massa de água durante esses períodos.

#### **4.6. Caracterização dos períodos de HLP e LLP nas duas lagunas**

Como discutido ao longo do trabalho, os níveis das águas das lagunas são caracterizados por períodos bem definidos, chamados níveis altos (HLP) e níveis baixos (LLP). A análise estatística dos dados obtidos para a concentração dos elementos nos três testemunhos (Figuras 4.16 a 4.18), agrupou as amostras de acordo com grupos bem definidos:

⇒ **Testemunho 3 (Laguna del Plata):** o Grupo 1 (Figura 4.16 e Tabela 4.4) é formado principalmente pelas amostras mais superficiais, que corresponde ao período mais recente (década de 70 até 1997), conforme dados apresentados na Figura 4.20. Durante este período, as taxas de sedimentação foram da ordem de  $0,56 \text{ cm ano}^{-1}$ , correspondendo ao período de HLP. Este período é caracterizado por concentrações médias mais elevadas de Co, Cr, Eu, Fe, La, Sm e Zn, conforme pode ser verificado na Tabela 4.6. Isto está intimamente ligado a variações na fonte e natureza dos sedimentos, uma vez que nos períodos de LLP predominam processos eólicos e de evaporação de água, enquanto que nos períodos de HLP predominam os processos fluviais. Durante os períodos de HLP, a energia do rio permite que cheguem à laguna maiores quantidades de minerais pesados, enriquecidos nesses elementos. Ao contrário, durante os períodos de LLP, predominam as fácies evaporíticas.

Durante o período de LLP a Laguna del Plata está isolada da Laguna Mar Chiquita, podendo ser considerada uma lagoa fechada. Isso explica porque a composição dos sedimentos são mais influenciados pelos ventos e pela evaporação da água.

⇒ **Testemunhos 5 e 14 (Laguna Mar Chiquita):** neste caso, a diferenciação dos períodos de HLP e LLP não ficam tão evidentes na análise de agrupamento. Porém, quando analisados as médias de concentração dos elementos, verifica-se que também há valores médios maiores para Co, Cr, Eu, Fe, La, Sm e Zn nas amostras agrupadas (Grupo 2 – Figuras 4.17 e 4.18 e Tabelas 4.5 e 4.7).

Os resultados obtidos nas análises elementares apresentados na Tabela 4.4 permitem concluir que os sedimentos da Laguna Mar Chiquita são um pouco mais enriquecidos em Ba, Br e Na e empobrecidos em Fe, Cr, Co, Sc e Rb, que aqueles da Laguna del Plata. Isso reflete o caráter mais evaporítico da Laguna Mar Chiquita e mais detrítico da Laguna del Plata. Os grupos de amostras postos em evidência pela análise de agrupamento correspondem sempre, tanto na Laguna del Plata como na Laguna Mar Chiquita, a séries de amostras que representam intervalos contínuos. As diferenças composicionais entre esses intervalos devem estar refletindo flutuações temporais no ciclo hidrológico reinante nas lagunas.

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos na análise dos sedimentos utilizando-se a técnica de AAN mostraram que não houve variação significativa de concentração para os elementos analisados ao longo dos testemunhos, o que evidencia uma ausência de contribuição antrópica na composição dos sedimentos. Esta conclusão é reforçada quando se comparam os valores de concentração obtidos com os valores crustais médios, pois não houve mudança na ordem de grandeza para a concentração dos elementos analisados. Este fato também é verificado quando se realiza a normalização das concentrações em relação ao elemento Sc.

Com relação à normalização em relação aos condritos, observou-se um enriquecimento considerável (de 10 a 100 vezes) para os elementos terras raras, principalmente para as TR leves, nos testemunhos analisados.

A análise estatística de agrupamento refletiu a associação das amostras ao longo do testemunho com a origem dos sedimentos (detríticos ou evaporíticos) e se eles foram depositados durante períodos de HLP ou de LLP. Isto ficou claramente evidenciado para o testemunho 3 (Laguna del Plata), o que não ocorreu para a Laguna Mar Chiquita, onde a análise de agrupamento permitiu apenas a associação das amostras com a origem dos sedimentos.

Verificou-se, para a Laguna del Plata, forte correlação entre os elementos Co, Cr, Cs, Fe, Sc, Th e terras raras, que são indicativos da natureza detrítica dos sedimentos. Já para os testemunhos 5 e 14, observou-se forte correlação entre os elementos Br e Na, evidenciando a natureza evaporítica desses sedimentos.

A flutuação do nível da Laguna Mar Chiquita durante os últimos 100 anos caracterizam a história recente do lago, definindo níveis altos (HLP) e baixos

(LLP). O último período de HLP está representado pelos primeiros 25 cm dos testemunhos, enquanto que a maioria dos sedimentos remanescentes foram acumulados durante os períodos de LLP.

Embora as taxas de sedimentação na Laguna del Plata estejam estimadas entre 0,6 e 0,8 cm ano<sup>-1</sup> no período estudado, ocorrem diferenças ao longo do tempo de acordo com o nível das águas da laguna. Durante o período de LLP, o acúmulo de sedimentos é mais rápido do que durante o período de HLP. Isso pode ser consequência do assentamento direto no lago de sedimentos transportados por processos eólicos. Contudo, a desconexão da Laguna del Plata da Laguna Mar Chiquita durante o período LLP impede a dispersão do sedimento para a laguna principal. Uma evidente anomalia de <sup>210</sup>Pb (38 a 50 cm) é provavelmente produzida pela exposição do fundo do lago durante esse período.

Dados históricos dos níveis da laguna indicam que a idade de camadas evaporíticas correspondem aos anos de níveis baixos, enquanto que os níveis altos estão representados pelo aumento da quantidade de componentes siliciclásticos. Então, mudanças sedimentológicas e mineralógicas observadas, combinadas com uma cronologia confiável, proporcionam um registro único de mudanças recentes na taxa de Evaporação/Precipitação nessa latitude no Hemisfério Sul.

Os resultados obtidos contribuíram para uma boa caracterização mineralógica dos sedimentos em ambas as lagunas que foram objeto deste estudo.

**APÉNDICES**

Apêndice 1 – Concentrações dos elementos analisados por AAN ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) - Testemunho 3

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15
	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	10-12cm	12-14cm	14-16cm	16-18cm	18-20cm	20-22cm	22-24cm	24-26cm	26-28cm	28-30cm
As	13,6 ± 0,5	11,1 ± 1,2	14,5 ± 2,8	14,6 ± 1,2	14,0 ± 1,2	12,1 ± 1,8	12,3 ± 1,2	12,2 ± 0,4	21,8 ± 9,2	15,0 ± 0,9	17,4 ± 0,9	21,9 ± 1,4	13,5 ± 0,7	14,5 ± 1,1	11,2 ± 1,2
Ba	342 ± 27	358 ± 83	451 ± 35	340 ± 13	328 ± 26	402 ± 38	322 ± 25	507 ± 7	511 ± 82	488 ± 60	433 ± 33	390 ± 23	336 ± 21	353 ± 22	327 ± 84
Br	26,5 ± 2,0	25,3 ± 2,4	28,1 ± 2,8	13,4 ± 0,5	12,8 ± 1,4	19,8 ± 2,2	15,1 ± 2,4	21,6 ± 2,9	22,5 ± 8,4	31,8 ± 1,5	26,4 ± 2,1	18,1 ± 0,8	22,1 ± 1,4	21,8 ± 2,0	23,5 ± 2,3
Ce	65,6 ± 6,5	69,9 ± 2,8	72,6 ± 7,3	66,7 ± 8,5	70,0 ± 7,8	73,5 ± 5,3	72,8 ± 8,2	69,0 ± 4,2	106,0 ± 2,4	115,9 ± 2,5	67,8 ± 6,1	78,6 ± 2,2	71,1 ± 1,9	74,7 ± 2,9	77,2 ± 2,9
Co	12,3 ± 0,5	13,3 ± 0,5	14,1 ± 0,7	13,4 ± 0,5	13,3 ± 0,7	14,2 ± 0,6	13,4 ± 0,6	12,6 ± 0,5	9,8 ± 0,4	12,1 ± 0,3	12,9 ± 0,5	15,7 ± 0,4	14,1 ± 0,4	14,3 ± 0,3	16,4 ± 0,2
Cr	50,6 ± 4,6	52,8 ± 3,1	50,3 ± 4,4	40,9 ± 4,9	47,7 ± 4,5	49,0 ± 3,1	48,2 ± 4,2	46,8 ± 2,7	38,9 ± 3,2	49,4 ± 4,7	44,4 ± 2,6	52,6 ± 2,7	48,4 ± 2,8	49,7 ± 2,1	50,2 ± 2,1
Cs	8,7 ± 0,4	9,7 ± 0,3	9,5 ± 0,3	8,8 ± 0,3	9,1 ± 0,4	9,3 ± 0,4	10,0 ± 0,9	9,3 ± 3,5	7,4 ± 0,3	9,0 ± 0,3	8,9 ± 0,3	10,5 ± 00,4	9,4 ± 0,3	10,5 ± 0,4	10,6 ± 0,6
Eu	1,05 ± 0,06	1,16 ± 0,06	1,10 ± 0,06	1,20 ± 0,06	1,20 ± 0,11	1,22 ± 0,06	1,19 ± 0,14	1,11 ± 0,02	0,94 ± 0,02	1,01 ± 0,03	1,07 ± 0,06	1,23 ± 0,08	1,14 ± 0,07	1,17 ± 0,10	1,15 ± 0,52
Fe(%)	3,75 ± 0,18	4,05 ± 0,06	4,04 ± 0,22	3,83 ± 0,22	3,88 ± 0,20	4,06 ± 0,05	4,21 ± 0,19	3,87 ± 0,03	3,04 ± 0,05	3,70 ± 0,06	3,73 ± 0,05	4,48 ± 0,06	4,05 ± 0,06	4,22 ± 0,07	4,42 ± 0,11
Hf	4,7 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,2 ± 0,1	5,7 ± 0,2	5,5 ± 0,1	5,1 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,4 ± 0,1	6,9 ± 0,2	6,1 ± 0,1	3,9 ± 0,2	4,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,9 ± 0,2	3,5 ± 0,1
La	28,0 ± 1,2	28,3 ± 1,5	27,5 ± 1,7	30,2 ± 2,9	30,5 ± 1,0	30,1 ± 1,3	30,2 ± 1,3	27,5 ± 0,8	25,2 ± 6,3	26,5 ± 0,8	28,0 ± 1,2	30,2 ± 0,8	28,2 ± 0,9	29,4 ± 0,7	29,4 ± 1,1
Lu	0,56 ± 0,20	0,35 ± 0,05	0,26 ± 0,09	0,37 ± 0,16	0,36 ± 0,04	0,44 ± 0,06	0,25 ± 0,09	0,46 ± 0,05	0,32 ± 0,08	0,31 ± 0,09	0,38 ± 0,06	0,38 ± 0,02	0,33 ± 0,02	0,39 ± 0,14	0,41 ± 0,08
Na(%)	4,63 ± 0,89	3,85 ± 0,20	4,22 ± 0,16	3,01 ± 0,73	3,03 ± 0,26	3,32 ± 0,15	3,05 ± 0,18	3,49 ± 0,23	4,23 ± 0,29	4,67 ± 0,18	2,90 ± 0,40	2,68 ± 0,12	3,11 ± 0,15	3,26 ± 0,16	3,11 ± 0,25
Nd	37,4 ± 5,3	37,5 ± 6,2	34,0 ± 4,0	47,1 ± 0,1	31,0 ± 5,1	38,1 ± 3,4	30,3 ± 3,3	31,7 ± 2,2	27,3 ± 3,8	32,6 ± 5,4	34,0 ± 2,3	37,7 ± 2,0	30,1 ± 1,9	29,8 ± 1,4	35,6 ± 2,2
Rb	138,8 ± 23,3	127,7 ± 4,9	137,6 ± 32,4	116,8 ± 16,7	132,8 ± 8,0	138,9 ± 7,7	143,3 ± 25,3	126,8 ± 6,4	104,9 ± 1,6	123,9 ± 3,8	101,4 ± 24,6	143,6 ± 5,8	127,0 ± 7,1	141,7 ± 8,9	139,4 ± 1,5
Sb	0,53 ± 0,16	0,85 ± 0,06	0,63 ± 0,07	0,80 ± 0,16	0,63 ± 0,12	0,56 ± 0,06	0,60 ± 0,09	0,48 ± 0,01	0,69 ± 0,10	0,92 ± 0,06	0,68 ± 0,08	0,75 ± 0,11	0,23 ± 0,02	0,83 ± 0,08	0,61 ± 0,04
Sc	12,5 ± 0,9	13,6 ± 0,5	13,2 ± 0,8	13,0 ± 0,6	13,3 ± 1,0	13,4 ± 0,5	13,9 ± 1,0	13,1 ± 0,4	13,4 ± 0,1	16,0 ± 0,2	12,8 ± 0,2	15,0 ± 0,5	13,6 ± 0,5	14,2 ± 0,5	14,9 ± 0,8
Se	0,50 ± 0,14	0,78 ± 0,29	0,62 ± 0,21	0,58 ± 0,12	0,77 ± 0,23	0,62 ± 0,01	0,61 ± 0,24	0,50 ± 0,27	0,43 ± 0,09	0,48 ± 0,02	0,32 ± 0,11	0,51 ± 0,04	0,52 ± 0,02	0,51 ± 0,01	0,41 ± 0,01
Sm	8,1 ± 1,3	6,2 ± 0,6	5,8 ± 0,7	6,5 ± 0,5	5,9 ± 0,6	6,3 ± 0,4	5,9 ± 0,8	5,9 ± 0,2	5,5 ± 0,3	5,7 ± 0,3	6,0 ± 0,4	6,5 ± 0,3	6,1 ± 0,4	6,4 ± 0,3	6,6 ± 0,3
Ta	1,36 ± 0,25	1,29 ± 0,09	1,30 ± 0,01	1,40 ± 0,09	1,57 ± 0,30	1,44 ± 0,11	1,50 ± 0,22	1,20 ± 0,03	1,03 ± 0,06	1,18 ± 0,07	1,17 ± 0,09	1,22 ± 0,06	1,13 ± 0,08	1,10 ± 0,09	1,08 ± 0,05
Tb	0,70 ± 0,43	0,75 ± 0,16	0,70 ± 0,12	0,84 ± 0,16	1,15 ± 0,25	0,87 ± 0,16	0,80 ± 0,17	0,83 ± 0,13	0,77 ± 0,02	0,79 ± 0,05	0,87 ± 0,01	0,85 ± 0,11	0,80 ± 0,13	0,97 ± 0,09	0,79 ± 0,13
Th	11,8 ± 0,9	11,7 ± 0,6	12,6 ± 1,0	9,8 ± 0,5	13,0 ± 0,7	12,6 ± 0,5	13,1 ± 0,7	11,7 ± 0,9	9,9 ± 0,2	11,0 ± 0,4	11,3 ± 0,5	13,2 ± 0,5	12,1 ± 0,5	12,4 ± 0,6	12,3 ± 0,7
U	8,9 ± 2,8	5,7 ± 1,4	5,6 ± 1,7	4,3 ± 0,3	3,7 ± 1,0	4,8 ± 0,7	3,9 ± 0,5	5,0 ± 0,7	5,1 ± 0,8	6,1 ± 1,5	11,7 ± 2,7	6,9 ± 0,5	7,2 ± 0,5	9,3 ± 1,3	3,8 ± 0,3
Yb	2,4 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,4	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	2,1 ± 0,8	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1
Zn	129,1 ± 8,8	144,8 ± 4,2	132,4 ± 12,4	118,9 ± 7,7	133,7 ± 7,3	135,0 ± 6,1	135,0 ± 7,4	125,8 ± 3,6	98,6 ± 4,0	129,5 ± 5,6	124,9 ± 2,5	168,7 ± 24,4	129,7 ± 8,8	135,8 ± 5,4	142,6 ± 4,1
Zr	221 ± 9	260 ± 21	223 ± 4	239 ± 32	192 ± 37	192 ± 31	177 ± 38	213 ± 15	244 ± 68	268 ± 16	134 ± 8	156 ± 11	148 ± 6	134 ± 18	145 ± 14

	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20	3-21	3-22	3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	3-28	3-29	3-30
	30-32cm	32-34cm	34-36cm	36-38cm	38-40cm	40-42cm	42-44cm	44-46cm	46-48cm	48-50cm	50-52cm	52-54cm	54-56cm	56-58cm	58-60cm
As	24,9 ± 0,6	20,8 ± 1,0	35,4 ± 10,3	34,1 ± 3,6	41,1 ± 6,4	32,1 ± 3,8	40,6 ± 6,1	48,2 ± 3,0	43,7 ± 3,3	38,9 ± 6,3	33,7 ± 4,9	38,4 ± 6,7	34,2 ± 6,2	35,6 ± 6,6	40,4 ± 5,2
Ba	358 ± 32	311 ± 10	435 ± 64	446 ± 42	513 ± 43	570 ± 113	526 ± 169	551 ± 26	490 ± 366	615 ± 42	636 ± 59	518 ± 33	547 ± 54	450 ± 483	460 ± 6119
Br	22,6 ± 2,0	19,1 ± 4,0	13,4 ± 3,0	9,9 ± 1,4	12,5 ± 2,0	9,3 ± 1,7	11,5 ± 2,2	9,6 ± 1,6	10,4 ± 1,6	12,4 ± 2,6	11,8 ± 2,2	12,7 ± 2,3	11,4 ± 2,0	11,5 ± 2,2	11,8 ± 2,1
Ce	76,8 ± 1,1	72,0 ± 5,6	63,0 ± 5,0	61,6 ± 5,0	67,7 ± 5,5	49,7 ± 3,5	60,4 ± 4,3	66,2 ± 4,6	64,9 ± 5,2	66,4 ± 5,3	66,5 ± 5,5	66,2 ± 6,3	66,7 ± 6,5	67,9 ± 6,1	68,7 ± 5,6
Co	14,6 ± 0,4	13,6 ± 0,6	14,4 ± 0,8	11,9 ± 3,6	11,7 ± 3,6	9,0 ± 0,4	11,9 ± 0,5	12,5 ± 0,8	11,9 ± 1,0	12,9 ± 0,7	12,7 ± 0,7	13,0 ± 0,8	13,3 ± 0,8	14,0 ± 0,2	14,2 ± 0,4
Cr	48,6 ± 4,7	45,5 ± 1,7	45,9 ± 5,0	39,2 ± 1,7	38,2 ± 1,4	31,9 ± 5,4	39,6 ± 6,7	39,5 ± 2,7	38,4 ± 3,2	40,5 ± 2,3	40,5 ± 2,0	40,6 ± 3,4	41,5 ± 3,5	41,8 ± 2,8	42,5 ± 3,6
Cs	10,7 ± 0,8	10,4 ± 0,6	9,9 ± 0,5	7,9 ± 0,4	8,3 ± 0,3	6,5 ± 0,3	8,6 ± 0,4	8,8 ± 0,4	8,3 ± 0,7	8,9 ± 0,5	8,6 ± 0,5	9,1 ± 0,5	9,3 ± 0,5	9,7 ± 0,2	9,9 ± 0,4
Eu	1,17 ± 0,08	1,13 ± 0,06	1,20 ± 0,07	1,12 ± 0,04	1,07 ± 0,04	0,82 ± 0,04	1,07 ± 0,52	1,07 ± 0,39	1,06 ± 0,03	1,12 ± 0,03	1,12 ± 0,03	1,07 ± 0,09	1,03 ± 0,09	1,02 ± 0,01	1,13 ± 0,01
Fe(%)	4,56 ± 0,10	4,26 ± 0,04	4,10 ± 1,21	3,36 ± 0,06	3,29 ± 0,06	2,58 ± 0,04	3,50 ± 0,06	3,55 ± 0,09	3,48 ± 0,21	3,79 ± 0,15	3,67 ± 0,15	3,77 ± 0,16	3,83 ± 0,16	3,95 ± 0,07	4,03 ± 0,14
Hf	3,5 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,2 ± 0,3	4,8 ± 0,3	4,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,5 ± 0,2	4,3 ± 0,1	4,9 ± 0,2	4,9 ± 0,1	4,7 ± 0,1
La	31,1 ± 1,2	30,5 ± 1,6	29,5 ± 1,8	27,0 ± 0,9	28,7 ± 1,2	21,0 ± 1,4	26,6 ± 1,8	26,6 ± 1,0	27,1 ± 1,0	28,6 ± 0,9	28,3 ± 1,0	26,8 ± 0,7	27,5 ± 0,6	27,9 ± 0,8	28,6 ± 0,7
Lu	0,38 ± 0,07	0,36 ± 0,09	0,36 ± 0,08	0,38 ± 0,07	0,37 ± 0,07	0,36 ± 0,06	0,33 ± 0,06	0,40 ± 0,09	0,26 ± 0,04	0,38 ± 0,06	0,33 ± 0,06	0,33 ± 0,07	0,33 ± 0,08	0,39 ± 0,11	0,41 ± 0,11
Na(%)	3,20 ± 0,12	3,76 ± 0,38	3,02 ± 0,58	2,89 ± 0,20	2,76 ± 0,23	2,11 ± 0,14	2,66 ± 0,18	2,40 ± 0,19	2,49 ± 0,21	2,88 ± 0,16	2,87 ± 0,16	2,69 ± 0,10	2,84 ± 0,10	2,66 ± 0,11	2,72 ± 0,09
Nd	35,0 ± 3,1	31,8 ± 2,7	30,8 ± 3,0	27,1 ± 4,9	35,7 ± 5,9	27,2 ± 6,0	28,4 ± 5,1	29,8 ± 3,1	31,4 ± 3,1	30,0 ± 3,5	32,0 ± 3,4	31,3 ± 3,9	33,4 ± 3,9	26,7 ± 3,3	30,1 ± 5,3
Rb	147,9 ± 6,9	141,5 ± 4,6	146,6 ± 13,0	110,3 ± 3,2	110,3 ± 2,2	99,1 ± 20,4	135,4 ± 28,1	135,6 ± 8,4	123,1 ± 6,0	124,4 ± 4,0	122,3 ± 3,07	136,8 ± 4,3	128,7 ± 4,1	146,4 ± 8,9	141,2 ± 8,8
Sb	0,40 ± 0,04	0,67 ± 0,05	0,72 ± 0,05	0,60 ± 0,03	0,60 ± 0,08	0,57 ± 0,05	0,23 ± 0,02	0,56 ± 0,11	0,63 ± 0,07	0,25 ± 0,14	0,42 ± 0,04	0,48 ± 0,04	0,48 ± 0,04	0,39 ± 0,03	0,26 ± 0,03
Sc	14,9 ± 0,8	14,8 ± 0,6	13,9 ± 0,8	11,7 ± 0,4	11,6 ± 0,4	9,3 ± 0,2	12,5 ± 0,3	12,3 ± 0,4	12,3 ± 0,7	12,8 ± 0,7	12,5 ± 0,7	12,5 ± 0,9	12,7 ± 0,9	12,9 ± 0,8	13,3 ± 0,9
Se	0,49 ± 0,27	0,55 ± 0,10	0,61 ± 0,23	0,55 ± 0,18	0,54 ± 0,17	0,54 ± 0,29	0,56 ± 0,28	0,59 ± 0,11	0,59 ± 0,21	0,69 ± 0,21	0,67 ± 0,26	0,52 ± 0,12	0,39 ± 0,18	0,58 ± 0,23	0,44 ± 0,26
Sm	6,6 ± 0,4	6,3 ± 0,1	6,0 ± 0,5	5,6 ± 0,3	6,0 ± 0,6	4,9 ± 0,7	6,0 ± 0,7	5,7 ± 0,7	5,7 ± 0,6	6,2 ± 0,7	6,1 ± 0,8	6,0 ± 0,6	5,8 ± 0,6	6,2 ± 0,6	6,4 ± 0,6
Ta	1,53 ± 0,26	1,24 ± 0,19	1,30 ± 0,12	1,35 ± 0,14	1,11 ± 0,11	0,88 ± 0,03	1,09 ± 0,06	1,21 ± 0,09	1,13 ± 0,14	1,26 ± 0,16	1,42 ± 0,50	1,27 ± 0,04	0,82 ± 0,43	1,17 ± 0,11	1,31 ± 0,12
Tb	0,77 ± 0,17	0,83 ± 0,20	0,80 ± 0,21	0,78 ± 0,17	0,68 ± 0,19	0,50 ± 0,14	0,64 ± 0,18	0,64 ± 0,01	0,59 ± 0,13	0,88 ± 0,12	0,80 ± 0,11	0,67 ± 0,10	0,68 ± 0,18	0,66 ± 0,31	0,69 ± 0,26
Th	13,3 ± 0,9	11,9 ± 0,3	11,6 ± 0,9	10,8 ± 0,5	10,9 ± 0,5	9,1 ± 0,8	9,9 ± 0,5	10,6 ± 0,8	10,0 ± 1,2	10,7 ± 0,9	10,8 ± 0,8	11,9 ± 0,7	11,4 ± 0,8	12,6 ± 1,1	12,1 ± 0,9
U	4,1 ± 0,3	7,5 ± 0,4	5,3 ± 1,5	4,9 ± 0,7	19,6 ± 5,9	17,4 ± 2,8	17,0 ± 2,1	12,2 ± 1,9	11,3 ± 0,2	15,2 ± 3,0	15,8 ± 2,6	12,5 ± 1,1	11,6 ± 1,0	13,4 ± 0,6	13,4 ± 0,6
Yb	2,3 ± 0,3	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,3 ± 0,4	2,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,3	1,5 ± 1,9	2,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,4 ± 0,4	2,3 ± 0,3
Zn	139,4 ± 8,9	123,8 ± 0,1	115,0 ± 6,6	92,8 ± 2,2	94,9 ± 2,0	76,1 ± 0,8	98,5 ± 1,0	90,0 ± 9,9	93,5 ± 4,9	103,5 ± 3,5	100,5 ± 4,9	112,5 ± 6,1	110,2 ± 4,1	89,5 ± 21,3	103,9 ± 20,4
Zr	121 ± 13	161 ± 13	198 ± 44	160 ± 43	261 ± 30	173 ± 20	232 ± 29	181 ± 18	179 ± 18	206 ± 42	197 ± 40	326 ± 37	251 ± 67	183 ± 26	199 ± 43



Apêndice 2 – Concentrações dos elementos analisados por AAN ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) - Testemunho 5

	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9	5-10	5-11	5-12	5-13	5-14	5-15
	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	10-12cm	12-14cm	14-16cm	16-18cm	18-20cm	20-22cm	22-24cm	24-26cm	26-28cm	28-30cm
As	18,8 ± 1,0	18,1 ± 0,7	22,5 ± 0,6	34,4 ± 0,6	33,9 ± 1,2	33,1 ± 1,0	31,4 ± 1,8	52,2 ± 0,4	44,2 ± 0,8	43,0 ± 2,5	37,1 ± 0,4	40,7 ± 3,0	23,1 ± 1,0	26,3 ± 3,0	64,1 ± 3,1
Ba	682 ± 115	714 ± 69	581 ± 74	611 ± 69	588 ± 43	625 ± 79	415 ± 27	489 ± 31	560 ± 73	447 ± 60	482 ± 71	552 ± 12	376 ± 49	435 ± 68	448 ± 23
Br	47,8 ± 5,4	48,7 ± 6,3	50,3 ± 5,2	35,0 ± 5,0	31,5 ± 5,4	33,0 ± 3,2	21,2 ± 4,4	25,8 ± 5,5	26,7 ± 4,1	25,4 ± 3,9	19,2 ± 3,4	17,3 ± 1,3	13,8 ± 3,9	14,0 ± 4,2	20,6 ± 4,2
Ce	53,6 ± 4,4	56,9 ± 4,7	57,0 ± 4,0	58,3 ± 4,1	56,7 ± 2,9	53,5 ± 2,6	48,2 ± 5,7	52,6 ± 6,2	49,5 ± 5,4	48,5 ± 5,3	48,7 ± 2,8	47,0 ± 2,7	47,3 ± 3,7	47,3 ± 3,7	47,5 ± 4,1
Co	12,4 ± 0,4	12,7 ± 0,5	12,7 ± 0,6	13,3 ± 0,6	12,6 ± 0,5	11,6 ± 0,5	11,3 ± 0,5	12,1 ± 0,5	11,0 ± 0,5	11,3 ± 0,6	11,4 ± 0,5	10,5 ± 0,5	10,7 ± 0,5	11,0 ± 0,5	10,0 ± 0,7
Cr	34,1 ± 2,2	36,0 ± 13,2	36,0 ± 2,0	35,1 ± 2,0	34,8 ± 2,6	33,0 ± 2,6	32,6 ± 2,5	33,2 ± 2,2	28,1 ± 1,9	28,9 ± 2,2	30,1 ± 1,9	28,2 ± 2,1	27,9 ± 2,0	29,4 ± 2,1	26,4 ± 3,3
Cs	9,5 ± 0,2	10,0 ± 0,3	9,1 ± 0,3	9,0 ± 0,3	8,6 ± 0,4	8,1 ± 0,3	7,8 ± 0,2	8,0 ± 0,4	7,7 ± 0,4	7,6 ± 0,4	7,9 ± 0,3	7,1 ± 0,2	7,3 ± 0,2	7,3 ± 0,2	6,8 ± 0,5
Eu	0,87 ± 0,04	0,88 ± 0,07	0,84 ± 0,03	0,90 ± 0,04	0,89 ± 0,03	0,83 ± 0,02	0,81 ± 0,05	0,84 ± 0,12	0,80 ± 0,04	0,77 ± 0,03	0,78 ± 0,02	0,80 ± 0,02	0,79 ± 0,03	0,76 ± 0,03	0,74 ± 0,02
Fe(%)	3,36 ± 0,04	3,55 ± 0,08	3,39 ± 0,05	3,43 ± 0,05	3,31 ± 0,07	3,06 ± 0,05	2,81 ± 0,08	3,09 ± 0,09	2,80 ± 0,09	2,81 ± 0,08	2,84 ± 0,04	2,70 ± 0,06	2,73 ± 0,06	2,74 ± 0,72	2,51 ± 0,14
Hf	3,07 ± 0,10	3,24 ± 0,03	3,10 ± 0,04	3,23 ± 0,09	3,22 ± 0,10	2,80 ± 0,08	3,01 ± 0,09	3,22 ± 0,19	3,06 ± 0,08	2,92 ± 0,08	2,76 ± 0,23	2,99 ± 0,22	2,88 ± 0,14	3,07 ± 0,18	2,58 ± 0,13
La	22,8 ± 0,7	23,5 ± 0,9	23,3 ± 1,0	24,1 ± 1,0	22,4 ± 1,0	21,9 ± 1,0	21,2 ± 1,1	23,6 ± 1,5	20,1 ± 0,6	19,8 ± 0,6	19,3 ± 1,4	18,7 ± 1,1	13,8 ± 3,4	14,1 ± 0,3	18,2 ± 0,6
Lu	0,40 ± 0,10	0,36 ± 0,07	0,32 ± 0,08	0,36 ± 0,09	0,28 ± 0,03	0,24 ± 0,05	0,39 ± 0,09	0,41 ± 0,09	0,24 ± 0,05	0,25 ± 0,05	0,34 ± 0,08	0,28 ± 0,07	0,29 ± 0,07	0,31 ± 0,08	0,28 ± 0,07
Na(%)	5,83 ± 0,19	5,77 ± 0,19	6,26 ± 0,29	4,68 ± 0,22	4,47 ± 0,65	4,61 ± 0,67	3,63 ± 0,30	4,13 ± 0,34	4,00 ± 0,21	3,59 ± 0,05	2,81 ± 0,47	2,88 ± 0,18	2,79 ± 0,06	2,90 ± 0,02	2,94 ± 0,04
Nd	28,3 ± 1,3	30,2 ± 3,0	24,9 ± 1,0	26,2 ± 2,1	26,5 ± 3,8	23,5 ± 2,3	23,9 ± 3,3	22,8 ± 1,0	31,1 ± 2,8	22,0 ± 3,4	27,0 ± 2,6	25,9 ± 2,1	25,3 ± 3,5	26,0 ± 5,3	22,1 ± 2,1
Rb	108,2 ± 2,3	112,3 ± 6,6	114,1 ± 8,4	116,2 ± 9,8	112,2 ± 10,4	108,0 ± 9,4	88,8 ± 6,6	93,2 ± 6,6	93,8 ± 20,5	88,9 ± 6,5	87,8 ± 4,4	86,0 ± 6,2	86,0 ± 5,4	85,1 ± 2,6	81,6 ± 2,4
Sb	0,65 ± 0,07	0,68 ± 0,03	0,63 ± 0,04	0,69 ± 0,08	0,64 ± 0,06	0,51 ± 0,05	0,41 ± 0,03	0,40 ± 0,03	0,80 ± 0,10	0,90 ± 0,10	0,46 ± 0,06	0,72 ± 0,06	0,61 ± 0,10	0,71 ± 0,10	0,82 ± 0,10
Sc	11,3 ± 0,4	11,9 ± 0,5	11,3 ± 0,6	11,3 ± 0,6	11,1 ± 0,2	10,3 ± 0,2	9,5 ± 0,6	9,8 ± 0,6	9,3 ± 0,6	9,2 ± 0,5	9,4 ± 0,5	8,9 ± 0,5	9,0 ± 0,4	9,1 ± 0,4	8,5 ± 0,6
Se	0,40 ± 0,09	0,38 ± 0,10	0,45 ± 0,13	0,44 ± 0,13	0,39 ± 0,19	0,39 ± 0,17	0,43 ± 0,08	0,50 ± 0,08	0,37 ± 0,12	0,34 ± 0,12	0,40 ± 0,13	0,39 ± 0,15	0,45 ± 0,13	0,35 ± 0,10	0,29 ± 0,13
Sm	4,9 ± 0,8	5,1 ± 0,8	5,5 ± 0,5	5,8 ± 0,6	5,0 ± 0,6	4,5 ± 0,7	4,6 ± 0,7	5,3 ± 1,1	4,6 ± 0,7	4,4 ± 0,7	4,3 ± 0,6	4,2 ± 0,7	3,5 ± 0,6	3,5 ± 0,6	4,4 ± 0,8
Ta	1,10 ± 0,08	1,07 ± 0,05	0,97 ± 0,09	0,92 ± 0,08	0,93 ± 0,07	0,83 ± 0,18	0,70 ± 0,09	0,91 ± 0,18	0,80 ± 0,05	0,72 ± 0,11	0,84 ± 0,18	0,77 ± 0,07	0,86 ± 0,10	0,83 ± 0,07	0,66 ± 0,06
Tb	0,61 ± 0,08	0,64 ± 0,09	0,69 ± 0,12	0,70 ± 0,15	0,74 ± 0,10	0,74 ± 0,21	0,54 ± 0,08	0,70 ± 0,14	0,55 ± 0,04	0,57 ± 0,06	0,57 ± 0,17	0,51 ± 0,19	0,43 ± 0,08	0,51 ± 0,03	0,36 ± 0,06
Th	9,1 ± 0,6	9,9 ± 0,6	9,7 ± 0,5	9,8 ± 0,5	9,1 ± 0,4	8,5 ± 0,4	8,8 ± 0,3	9,1 ± 0,3	8,1 ± 0,4	8,0 ± 0,3	7,9 ± 0,6	8,2 ± 0,8	7,9 ± 0,4	7,7 ± 0,5	7,2 ± 0,6
U	12,4 ± 1,4	11,3 ± 1,4	11,6 ± 0,6	11,1 ± 0,6	11,1 ± 0,1	11,4 ± 0,3	9,2 ± 0,9	20,5 ± 1,9	16,6 ± 1,1	14,1 ± 0,6	14,4 ± 1,2	15,4 ± 1,0	8,5 ± 0,5	9,2 ± 0,3	19,6 ± 0,4
Yb	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,1
Zn	89,8 ± 3,6	110,6 ± 4,5	103,2 ± 12,1	105,7 ± 4,5	104,4 ± 2,4	100,6 ± 4,0	93,0 ± 4,0	87,3 ± 5,7	84,4 ± 0,8	86,9 ± 1,7	91,4 ± 3,9	80,6 ± 4,4	82,1 ± 1,3	86,0 ± 3,0	78,7 ± 4,5
Zr	167 ± 24	189 ± 19	189 ± 8	196 ± 10	198 ± 18	184 ± 15	184 ± 44	261 ± 37	220 ± 34	191 ± 32	183 ± 33	229 ± 25	217 ± 45	184 ± 61	241 ± 61

	5-16	5-17	5-18	5-19	5-20	5-21	5-22	5-23	5-24	5-25	5-26	5-27	5-28	5-29	5-30
	30-32cm	32-34cm	34-36cm	36-38cm	38-40cm	40-42cm	42-44cm	44-46cm	46-48cm	48-50cm	50-52cm	52-54cm	54-56cm	56-58cm	58-60cm
As	68,2 ± 3,7	64,9 ± 0,7	40,4 ± 2,7	46,4 ± 0,6	60,0 ± 0,2	58,1 ± 8,8	82,5 ± 4,7	73,0 ± 7,0	76,6 ± 6,8	83,6 ± 3,8	74,8 ± 1,6	85,4 ± 2,3	85,2 ± 2,7	63,6 ± 2,9	56,4 ± 0,3
Ba	400 ± 20	500 ± 4,2	501 ± 28	599 ± 76	520 ± 64	423 ± 27	495 ± 11	687 ± 78	698 ± 106	384 ± 17	344 ± 20	419 ± 30	425 ± 29	662 ± 113	602 ± 119
Br	21,8 ± 4,6	19,8 ± 3,6	19,1 ± 3,3	20,6 ± 2,2	21,2 ± 2,6	16,2 ± 1,7	15,1 ± 1,9	18,9 ± 2,3	21,9 ± 2,6	26,3 ± 2,4	31,1 ± 2,8	29,0 ± 4,1	21,7 ± 3,4	20,6 ± 3,6	24,8 ± 4,3
Ce	44,9 ± 3,5	42,5 ± 5,8	42,2 ± 5,2	46,3 ± 4,0	44,3 ± 4,0	43,8 ± 3,2	44,6 ± 3,6	49,2 ± 3,7	47,1 ± 3,6	60,2 ± 2,9	44,1 ± 2,6	47,6 ± 2,4	48,2 ± 2,6	50,7 ± 1,0	51,9 ± 10,5
Co	10,3 ± 0,6	10,6 ± 0,1	10,3 ± 0,4	10,7 ± 0,5	10,4 ± 0,5	10,2 ± 0,8	9,8 ± 0,7	10,4 ± 0,4	10,3 ± 0,4	11,3 ± 0,6	9,5 ± 0,5	10,2 ± 0,8	10,3 ± 0,8	11,0 ± 0,3	11,6 ± 0,3
Cr	26,1 ± 3,0	29,1 ± 1,7	26,5 ± 2	26,4 ± 2,1	26,2 ± 2,1	24,6 ± 1,0	26,5 ± 1,9	26,6 ± 4,0	26,2 ± 2,3	30,2 ± 1,2	27,0 ± 1,1	27,7 ± 1,3	28,8 ± 1,3	28,9 ± 2,2	28,7 ± 1,8
Cs	6,9 ± 0,4	7,0 ± 0,2	7,0 ± 0,3	7,2 ± 0,4	7,1 ± 0,4	6,8 ± 0,2	6,8 ± 0,5	7,3 ± 0,3	7,2 ± 0,3	7,8 ± 0,4	6,7 ± 0,3	7,1 ± 0,9	7,5 ± 0,5	7,7 ± 0,2	7,9 ± 0,2
Eu	0,72 ± 0,01	0,62 ± 0,06	0,69 ± 0,07	0,72 ± 0,07	0,69 ± 0,05	0,69 ± 0,05	0,75 ± 0,04	0,76 ± 0,04	0,73 ± 0,4	0,78 ± 0,07	0,66 ± 0,02	0,71 ± 0,01	0,79 ± 0,03	0,79 ± 0,02	0,78 ± 0,02
Fe(%)	2,55 ± 0,12	2,63 ± 0,04	2,57 ± 0,05	2,66 ± 0,28	2,59 ± 0,06	2,47 ± 0,18	2,50 ± 0,09	2,68 ± 0,05	2,60 ± 0,05	2,93 ± 0,08	2,53 ± 0,06	2,74 ± 0,20	2,75 ± 0,20	2,85 ± 0,08	2,98 ± 0,08
Hf	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,5 ± 0,3	2,6 ± 0,1	2,6 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,47 ± 0,02
La	18,1 ± 0,4	18,3 ± 0,7	17,5 ± 0,5	18,7 ± 0,6	17,7 ± 0,6	18,2 ± 1,4	17,9 ± 0,5	19,8 ± 0,8	19,4 ± 0,7	21,1 ± 1,0	18,1 ± 0,9	19,8 ± 1,5	21,3 ± 1,5	20,4 ± 1,1	21,1 ± 1,1
Lu	0,28 ± 0,07	0,31 ± 0,06	0,29 ± 0,07	0,23 ± 0,06	0,22 ± 0,05	0,28 ± 0,02	0,27 ± 0,05	0,35 ± 0,07	0,38 ± 0,04	0,39 ± 0,08	0,42 ± 0,08	0,27 ± 0,06	0,28 ± 0,04	0,36 ± 0,26	0,29 ± 0,21
Na(%)	2,91 ± 0,06	2,86 ± 0,28	2,86 ± 0,29	3,20 ± 0,15	3,11 ± 0,14	2,70 ± 0,31	2,65 ± 0,37	3,00 ± 0,22	3,38 ± 0,24	3,63 ± 0,23	3,86 ± 0,24	3,97 ± 0,36	3,69 ± 0,30	3,37 ± 0,23	3,82 ± 0,21
Nd	21,3 ± 0,8	18,9 ± 1,7	20,6 ± 0,7	23,3 ± 1,7	20,0 ± 0,6	24,8 ± 5,1	23,9 ± 8,5	24,9 ± 2,9	29,4 ± 2,1	26,5 ± 2,1	23,0 ± 2,0	23,4 ± 3,1	25,3 ± 3,0	25,6 ± 2,7	27,6 ± 5,5
Rb	82,2 ± 0,6	81,5 ± 2,8	81,5 ± 4,0	88,1 ± 4,3	81,9 ± 5,9	85,6 ± 6,6	83,1 ± 4,0	96,4 ± 3,5	95,1 ± 1,5	93,3 ± 3,2	73,9 ± 16,7	88,7 ± 4,1	92,6 ± 7,0	98,4 ± 5,1	100,6 ± 8,1
Sb	0,47 ± 0,06	0,25 ± 0,03	0,31 ± 0,03	0,69 ± 0,05	0,61 ± 0,05	0,73 ± 0,08	1,00 ± 0,19	0,62 ± 0,06	0,78 ± 0,08	0,83 ± 0,04	0,63 ± 0,05	0,88 ± 0,03	0,49 ± 0,08	0,55 ± 0,07	0,24 ± 0,06
Sc	8,5 ± 0,06	8,5 ± 0,4	8,3 ± 0,4	8,6 ± 0,5	8,3 ± 0,5	8,4 ± 0,6	8,3 ± 0,5	9,2 ± 1,4	8,8 ± 0,2	10,3 ± 0,1	8,7 ± 0,1	8,9 ± 0,3	9,3 ± 0,3	9,3 ± 0,5	9,6 ± 0,5
Se	0,31 ± 0,08	0,34 ± 0,07	0,28 ± 0,08	0,42 ± 0,017	0,28 ± 0,13	0,37 ± 0,09	0,31 ± 0,06	0,36 ± 0,11	0,34 ± 0,11	0,42 ± 0,13	0,42 ± 0,12	0,38 ± 0,17	0,46 ± 0,23	0,32 ± 0,09	0,28 ± 0,12
Sm	4,2 ± 0,5	4,0 ± 0,5	3,9 ± 0,6	4,1 ± 0,6	3,7 ± 0,6	3,8 ± 0,5	4,0 ± 0,6	4,1 ± 0,8	4,3 ± 1,1	4,8 ± 0,9	4,1 ± 1,0	4,2 ± 0,6	4,4 ± 0,5	4,4 ± 0,4	4,6 ± 0,4
Ta	0,63 ± 0,06	0,77 ± 0,16	0,71 ± 0,03	0,79 ± 0,10	0,78 ± 0,08	0,84 ± 0,14	0,88 ± 0,19	0,79 ± 0,09	0,79 ± 0,06	0,83 ± 0,10	0,85 ± 0,10	0,90 ± 0,02	0,97 ± 0,10	0,97 ± 0,19	1,02 ± 0,18
Tb	0,41 ± 0,04	0,55 ± 0,10	0,58 ± 0,11	0,61 ± 0,10	0,58 ± 0,16	0,34 ± 0,12	0,52 ± 0,06	0,50 ± 0,07	0,46 ± 0,06	0,65 ± 0,02	0,56 ± 0,03	0,60 ± 0,15	0,63 ± 0,11	0,60 ± 0,03	0,71 ± 0,12
Th	7,4 ± 0,5	7,6 ± 0,5	7,2 ± 0,5	7,5 ± 0,6	7,1 ± 0,4	6,7 ± 0,9	9,4 ± 3,0	8,1 ± 0,5	7,6 ± 0,5	7,9 ± 0,1	6,5 ± 0,3	7,4 ± 0,7	7,8 ± 0,7	8,5 ± 0,5	8,9 ± 0,3
U	12,7 ± 0,5	9,6 ± 0,6	10,1 ± 1,1	14,1 ± 1,5	13,0 ± 1,4	17,0 ± 3,1	15,0 ± 3,4	15,8 ± 0,1	17,7 ± 0,2	15,4 ± 1,1	17,9 ± 1,2	14,4 ± 0,7	12,9 ± 1,1	10,1 ± 0,5	9,8 ± 0,5
Yb	1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,3	1,6 ± 0,2
Zn	79,7 ± 2,2	83,1 ± 2,7	79,5 ± 4,5	86,0 ± 4,0	86,6 ± 2,2	72,8 ± 6,1	76,6 ± 3,4	89,4 ± 5,5	82,4 ± 1,4	85,8 ± 0,8	75,2 ± 0,5	81,2 ± 9,1	82,7 ± 8,5	90,8 ± 0,7	93,9 ± 0,9
Zr	165 ± 77	100 ± 29	122 ± 27	176 ± 67	206 ± 65	230 ± 84	196 ± 43	224 ± 23	235 ± 40	233 ± 33	202 ± 35	173 ± 42	207 ± 24	162 ± 39	116 ± 7

Apêndice 3 – Concentrações dos elementos analisados por AAN ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) - Testemunho 14

	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8	14-9	14-10	14-11	14-12	14-13	14-14	14-15
	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	10-12cm	12-14cm	14-16cm	16-18cm	18-20cm	20-22cm	22-24cm	24-26cm	26-28cm	28-30cm
As	22,3 ± 2,6	21,2 ± 2,7	21,3 ± 0,8	28,4 ± 1,2	40,4 ± 3,8	36,7 ± 5,1	33,7 ± 1,5	67,8 ± 3,3	32,3 ± 1,7	46,6 ± 3,1	51,5 ± 4,6	43,6 ± 2,5	36,2 ± 1,5	37,0 ± 1,4	49,9 ± 3,5
Ba	420 ± 66	439 ± 68	429 ± 97	457 ± 141	425 ± 110	447 ± 123	395 ± 46	620 ± 48	377 ± 31	420 ± 37	483 ± 86	435 ± 77	594 ± 55	492 ± 47	437 ± 25
Br	34,4 ± 6,9	41,2 ± 6,1	45,2 ± 5,6	42,9 ± 5,6	29,1 ± 3,4	23,6 ± 3,6	35,5 ± 8,4	37,6 ± 8,8	51,2 ± 6,3	28,1 ± 3,9	35,6 ± 6,0	24,6 ± 4,3	21,0 ± 2,7	20,9 ± 2,8	28,2 ± 3,2
Ce	57,0 ± 7,7	56,3 ± 5,6	57,2 ± 2,6	57,5 ± 2,6	55,4 ± 4,7	53,6 ± 7,5	53,0 ± 3,0	52,3 ± 2,8	52,2 ± 5,1	54,6 ± 5,6	54,4 ± 5,2	57,2 ± 5,0	48,8 ± 3,6	46,7 ± 3,4	54,4 ± 4,4
Co	11,7 ± 0,9	12,3 ± 0,8	10,7 ± 0,8	11,9 ± 0,7	11,9 ± 0,6	11,8 ± 1,3	11,6 ± 0,4	10,8 ± 0,4	9,9 ± 0,7	11,9 ± 0,8	12,3 ± 0,4	11,0 ± 0,3	9,6 ± 0,5	9,6 ± 0,5	10,6 ± 0,9
Cr	36,3 ± 4,7	34,8 ± 2,5	35,3 ± 2,2	35,9 ± 2,7	35,9 ± 2,9	32,8 ± 5,3	31,6 ± 2,2	30,2 ± 1,8	30,2 ± 1,3	33,4 ± 1,6	30,9 ± 1,0	30,2 ± 1,0	27,5 ± 1,2	28,1 ± 1,3	33,2 ± 2,3
Cs	9,0 ± 0,9	8,9 ± 0,5	8,8 ± 0,5	8,5 ± 0,6	8,3 ± 0,7	8,6 ± 1,1	8,1 ± 0,3	7,4 ± 0,3	7,1 ± 0,3	7,9 ± 0,5	7,8 ± 0,2	7,3 ± 0,2	6,7 ± 0,3	6,9 ± 0,3	7,5 ± 0,3
Eu	0,90 ± 0,10	0,96 ± 0,10	0,96 ± 0,03	0,91 ± 0,02	0,90 ± 0,05	0,88 ± 0,09	0,86 ± 0,07	0,78 ± 0,03	0,83 ± 0,04	0,85 ± 0,04	0,85 ± 0,01	0,85 ± 0,02	0,83 ± 0,05	0,83 ± 0,05	0,85 ± 0,07
Fe(%)	3,40 ± 0,24	3,39 ± 0,11	3,20 ± 0,10	3,29 ± 0,12	3,27 ± 0,12	3,22 ± 0,37	3,04 ± 0,06	2,78 ± 0,03	2,76 ± 0,11	3,08 ± 0,11	3,16 ± 0,04	2,91 ± 0,04	2,53 ± 0,08	2,50 ± 0,08	2,84 ± 0,21
Hf	3,2 ± 0,4	3,30 ± 0,03	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,1 ± 0,1	3,3 ± 0,5	2,9 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,3 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,9 ± 0,2	3,15 ± 0,03	3,7 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,5
La	23,7 ± 1,3	22,3 ± 0,7	23,3 ± 1,2	24,0 ± 1,2	23,5 ± 0,6	23,0 ± 2,3	21,8 ± 1,4	21,5 ± 1,3	20,9 ± 0,8	22,1 ± 0,74	21,4 ± 0,8	21,4 ± 0,7	20,0 ± 0,8	19,4 ± 0,8	22,3 ± 1,7
Lu	0,31 ± 0,10	0,27 ± 0,05	0,42 ± 0,05	0,35 ± 0,07	0,30 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,31 ± 0,04	0,28 ± 0,04	0,25 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,31 ± 0,08	0,31 ± 0,08	0,30 ± 0,05	0,31 ± 0,06	0,30 ± 0,03
Na(%)	4,67 ± 0,70	5,22 ± 0,69	5,76 ± 0,42	5,26 ± 1,39	4,82 ± 0,21	4,24 ± 0,50	5,63 ± 0,40	5,81 ± 0,38	7,90 ± 0,53	4,87 ± 0,31	5,59 ± 0,53	4,28 ± 0,38	3,75 ± 0,20	3,79 ± 0,20	4,57 ± 0,50
Nd	24,2 ± 5,0	24,7 ± 6,3	28,9 ± 3,8	26,1 ± 0,4	34,7 ± 3,9	29,9 ± 6,2	35,4 ± 5,7	38,4 ± 6,3	22,4 ± 4,4	22,5 ± 4,4	23,5 ± 2,2	25,5 ± 3,2	25,5 ± 2,6	28,4 ± 5,0	34,3 ± 2,7
Rb	109,9 ± 9,2	111,5 ± 9,9	99,2 ± 8,4	106,8 ± 10,1	102,3 ± 8,3	99,0 ± 13,4	101,4 ± 7,9	91,0 ± 7,2	95,1 ± 5,5	106,2 ± 6,4	96,4 ± 7,9	99,9 ± 8,7	85,0 ± 7,7	87,8 ± 8,3	91,4 ± 13,2
Sb	0,33 ± 0,08	0,39 ± 0,04	0,65 ± 0,09	0,44 ± 0,15	0,68 ± 0,06	0,46 ± 0,09	0,50 ± 0,12	1,27 ± 0,12	0,75 ± 0,10	0,73 ± 0,08	0,52 ± 0,05	0,50 ± 0,05	0,75 ± 0,04	0,75 ± 0,06	1,10 ± 0,17
Sc	11,7 ± 0,9	11,3 ± 0,7	11,3 ± 0,3	11,4 ± 0,3	10,9 ± 0,7	11,5 ± 1,3	10,3 ± 0,3	9,4 ± 0,2	9,6 ± 0,5	10,4 ± 0,5	10,2 ± 0,5	9,7 ± 0,5	8,8 ± 0,4	8,6 ± 0,4	10,1 ± 0,8
Se	0,40 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,40 ± 0,10	0,40 ± 0,20	0,40 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,40 ± 0,20	0,40 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,40 ± 0,10	0,50 ± 0,10	0,40 ± 0,10
Sm	4,8 ± 0,7	4,8 ± 0,5	4,6 ± 0,8	4,9 ± 0,8	4,9 ± 0,7	4,9 ± 0,8	4,3 ± 0,5	4,7 ± 1,0	4,6 ± 0,8	5,1 ± 0,5	4,2 ± 0,6	4,5 ± 0,5	3,9 ± 0,5	4,1 ± 0,5	4,5 ± 0,7
Ta	1,01 ± 0,09	1,08 ± 0,12	1,01 ± 0,21	0,90 ± 0,16	0,87 ± 0,18	0,87 ± 0,10	1,26 ± 0,09	0,92 ± 0,13	0,81 ± 0,10	1,01 ± 0,15	0,83 ± 0,03	0,81 ± 0,09	1,06 ± 0,30	1,21 ± 0,33	1,21 ± 0,13
Tb	0,61 ± 0,10	0,60 ± 0,08	0,72 ± 0,17	1,07 ± 0,40	0,54 ± 0,15	0,44 ± 0,10	0,57 ± 0,14	0,53 ± 0,11	0,56 ± 0,09	0,63 ± 0,10	0,55 ± 0,10	0,51 ± 0,10	0,55 ± 0,10	0,57 ± 0,11	0,55 ± 0,19
Th	9,9 ± 0,8	9,8 ± 0,6	9,5 ± 0,7	9,7 ± 0,6	9,3 ± 0,6	9,0 ± 0,5	8,96 ± 0,2	8,3 ± 0,2	9,1 ± 0,4	9,3 ± 0,7	9,0 ± 0,5	8,2 ± 0,5	8,0 ± 0,6	7,9 ± 0,3	8,8 ± 0,7
U	10,2 ± 0,7	10,7 ± 1,8	12,8 ± 1,1	9,9 ± 0,7	14,0 ± 0,9	10,8 ± 1,2	12,1 ± 0,9	27,7 ± 3,0	12,3 ± 1,4	12,3 ± 1,1	11,9 ± 0,7	9,7 ± 0,9	11,5 ± 0,8	11,1 ± 0,7	23,0 ± 1,4
Yb	1,8 ± 0,3	1,6 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,8 ± 0,3	1,8 ± 0,3	1,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,3	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4
Zn	95,7 ± 6,2	100,6 ± 5,8	98,2 ± 3,6	98,2 ± 3,4	93,1 ± 2,3	94,3 ± 9,9	89,2 ± 3,9	79,6 ± 3,9	86,1 ± 2,4	91,6 ± 2,0	91,7 ± 3,2	85,6 ± 2,7	72,1 ± 2,6	70,0 ± 2,4	85,2 ± 7,0
Zr	193 ± 26	174 ± 30	163 ± 25	113 ± 23	155 ± 35	184 ± 41	149 ± 4	316 ± 70	199 ± 38	168 ± 31	146 ± 37	165 ± 30	179 ± 42	161 ± 18	272 ± 55



	14-16	14-17	14-18	14-19	14-20	14-21	14-22	14-23	14-24	14-25	14-26	14-27	14-28	14-29	14-30
	30-32cm	32-34cm	34-36cm	36-38cm	38-40cm	40-42cm	42-44cm	44-46cm	46-48cm	48-50cm	50-52cm	52-54cm	54-56cm	56-58cm	58-60cm
As	44,2 ± 2,8	42,4 ± 2,3	41,5 ± 2,3	59,9 ± 7,2	69,1 ± 10,9	65,8 ± 2,9	68,4 ± 2,8	52,6 ± 4,7	55,3 ± 6,0	60,8 ± 8,2	63,1 ± 6,2	66,0 ± 5,5	80,6 ± 6,6	58,8 ± 5,6	58,1 ± 5,5
Ba	418 ± 39	380 ± 18	451 ± 34	600 ± 44	591 ± 76	650 ± 27	521 ± 11	456 ± 37	512 ± 64	516 ± 62	508 ± 61	356 ± 57	357 ± 20	258 ± 16	337 ± 26
Br	23,0 ± 2,6	26,8 ± 3,4	35,4 ± 4,4	29,7 ± 5,8	40,1 ± 7,9	33,3 ± 4,2	38,5 ± 4,9	33,0 ± 5,8	30,4 ± 5,4	32,6 ± 3,8	29,6 ± 3,5	32,8 ± 5,1	26,8 ± 4,1	30,9 ± 5,5	26,4 ± 4,9
Ce	55,5 ± 4,0	48,1 ± 3,2	47,2 ± 3,2	51,6 ± 6,7	52,4 ± 6,5	45,8 ± 3,8	43,2 ± 3,5	42,8 ± 4,5	41,3 ± 4,3	42,0 ± 4,0	45,6 ± 4,6	43,3 ± 2,0	47,4 ± 1,9	42,8 ± 3,7	45,9 ± 4,0
Co	12,1 ± 1,0	10,0 ± 0,4	10,2 ± 0,4	9,9 ± 1,0	10,8 ± 0,8	9,9 ± 0,7	10,9 ± 0,7	10,1 ± 0,7	9,0 ± 0,7	8,9 ± 0,4	10,2 ± 0,5	9,4 ± 0,3	10,3 ± 0,3	9,7 ± 0,4	10,3 ± 4,0
Cr	32,7 ± 1,2	27,8 ± 2,0	29,5 ± 2,4	31,8 ± 3,9	31,0 ± 4,3	27,4 ± 2,1	27,3 ± 2,0	27,2 ± 2,0	24,7 ± 1,8	24,7 ± 1,9	26,9 ± 2,0	24,5 ± 1,8	28,5 ± 1,8	28,4 ± 2,3	27,9 ± 2,1
Cs	8,4 ± 0,3	6,7 ± 0,1	7,2 ± 1,1	6,9 ± 0,6	7,6 ± 0,6	6,8 ± 0,5	7,2 ± 0,5	6,9 ± 0,5	6,2 ± 0,5	6,0 ± 0,2	6,7 ± 0,3	6,4 ± 0,2	6,9 ± 0,1	6,7 ± 0,3	7,5 ± 0,4
Eu	0,89 ± 0,07	0,78 ± 0,04	0,74 ± 0,04	0,82 ± 0,08	0,81 ± 0,05	0,71 ± 0,05	0,69 ± 0,04	0,70 ± 0,07	0,62 ± 0,06	0,68 ± 0,04	0,71 ± 0,05	0,67 ± 0,03	0,68 ± 0,02	0,71 ± 0,04	0,75 ± 0,05
Fe(%)	3,03 ± 0,22	2,59 ± 0,07	2,60 ± 0,07	2,58 ± 0,19	2,85 ± 0,16	2,50 ± 0,09	2,66 ± 0,09	2,54 ± 0,11	2,29 ± 0,10	2,27 ± 0,05	2,56 ± 0,06	2,38 ± 0,006	2,63 ± 0,04	2,47 ± 0,10	2,64 ± 0,05
Hf	3,5 ± 0,5	3,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,5 ± 0,4	2,8 ± 0,3	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1
La	22,8 ± 1,8	19,3 ± 0,6	18,7 ± 0,5	21,7 ± 1,4	21,7 ± 1,3	16,8 ± 0,7	16,6 ± 0,5	17,2 ± 0,3	16,5 ± 0,3	15,7 ± 0,7	16,9 ± 0,7	16,9 ± 1,0	17,2 ± 0,9	16,7 ± 0,4	18,6 ± 0,5
Lu	0,34 ± 0,03	0,23 ± 0,05	0,36 ± 0,09	0,30 ± 0,09	0,25 ± 0,07	0,29 ± 0,08	0,23 ± 0,04	0,23 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,04	0,17 ± 0,04	0,36 ± 0,05	0,37 ± 0,06	0,38 ± 0,07	0,37 ± 0,07
Na(%)	4,00 ± 0,47	4,28 ± 0,20	5,32 ± 0,24	5,00 ± 0,67	6,14 ± 0,84	5,17 ± 0,72	6,26 ± 0,80	5,21 ± 0,50	4,70 ± 0,49	5,03 ± 0,58	4,80 ± 0,55	5,17 ± 0,50	4,59 ± 0,43	4,96 ± 0,51	4,30 ± 0,46
Nd	31,1 ± 6,8	24,5 ± 4,8	31,1 ± 5,5	28,5 ± 5,4	27,2 ± 5,6	26,6 ± 5,0	24,8 ± 4,3	17,4 ± 2,5	20,3 ± 3,3	36,5 ± 5,2	27,8 ± 1,1	34,4 ± 4,2	27,8 ± 5,0	28,8 ± 8,2	25,3 ± 3,9
Rb	104,2 ± 7,8	85,4 ± 4,2	75,6 ± 12,0	89,8 ± 8,8	94,2 ± 11,8	76,2 ± 6,0	86,7 ± 4,2	93,8 ± 3,0	76,5 ± 5,1	77,9 ± 8,9	85,8 ± 10,9	85,5 ± 4,2	83,5 ± 4,6	75,5 ± 12,8	85,7 ± 13,4
Sb	0,35 ± 0,05	0,44 ± 0,05	0,77 ± 0,02	1,22 ± 0,10	1,14 ± 0,05	0,88 ± 0,10	0,53 ± 0,10	0,53 ± 0,23	0,48 ± 0,21	0,58 ± 0,05	0,80 ± 0,07	0,35 ± 0,01	0,82 ± 0,11	0,50 ± 0,10	0,80 ± 0,10
Sc	10,8 ± 0,8	8,7 ± 0,4	8,7 ± 0,4	9,2 ± 9,6	9,6 ± 0,7	8,3 ± 0,5	8,6 ± 0,5	8,4 ± 0,5	7,6 ± 0,5	7,5 ± 0,5	8,2 ± 0,6	8,0 ± 0,3	8,6 ± 0,3	8,1 ± 0,6	8,7 ± 0,6
Se	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,40 ± 0,10	0,40 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10	0,25 ± 0,04	0,30 ± 0,10	0,30 ± 0,10
Sm	4,5 ± 0,6	4,3 ± 0,5	4,0 ± 0,5	4,8 ± 0,7	5,3 ± 0,8	3,3 ± 0,9	3,7 ± 0,8	3,7 ± 0,4	3,7 ± 0,7	3,4 ± 0,6	3,6 ± 0,8	3,1 ± 0,6	3,3 ± 0,5	3,6 ± 0,6	4,2 ± 0,6
Ta	1,29 ± 0,22	0,71 ± 0,75	0,75 ± 0,07	0,81 ± 0,18	0,79 ± 0,13	0,92 ± 0,31	0,86 ± 0,13	0,85 ± 0,08	0,70 ± 0,10	0,73 ± 0,12	0,78 ± 0,04	0,68 ± 0,07	0,72 ± 0,07	0,72 ± 0,06	0,80 ± 0,06
Tb	0,57 ± 0,15	0,59 ± 0,14	0,44 ± 0,10	0,84 ± 0,23	0,57 ± 0,10	0,52 ± 0,14	0,52 ± 0,06	0,45 ± 0,07	0,54 ± 0,29	0,44 ± 0,08	0,51 ± 0,07	0,48 ± 0,06	0,69 ± 0,23	0,52 ± 0,09	0,59 ± 0,12
Th	8,7 ± 0,8	8,0 ± 0,3	7,7 ± 0,5	8,3 ± 0,8	8,4 ± 0,6	7,2 ± 0,4	7,0 ± 0,3	7,2 ± 0,5	6,8 ± 0,5	6,5 ± 0,7	7,0 ± 0,4	7,3 ± 0,3	7,1 ± 0,2	7,1 ± 0,2	8,2 ± 0,2
U	14,2 ± 0,2	9,5 ± 0,4	11,8 ± 0,8	17,7 ± 1,9	25,5 ± 1,0	23,8 ± 1,2	16,2 ± 0,4	12,1 ± 1,4	15,6 ± 0,4	15,1 ± 1,0	16,7 ± 0,6	12,3 ± 0,4	13,9 ± 0,6	10,9 ± 0,8	9,9 ± 0,8
Yb	1,8 ± 0,4	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,3	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Zn	81,2 ± 6,0	76,9 ± 1,8	74,5 ± 4,8	70,5 ± 4,1	79,6 ± 7,8	74,3 ± 3,9	79,4 ± 3,5	73,2 ± 5,6	68,2 ± 5,6	64,9 ± 3,6	78,9 ± 3,2	71,5 ± 3,8	77,5 ± 2,9	74,9 ± 2,3	78,0 ± 1,9
Zr	286 ± 125	158 ± 26	100 ± 15	253 ± 31	278 ± 63	224 ± 80	154 ± 63	204 ± 42	223 ± 25	236 ± 51	220 ± 55	149 ± 58	192 ± 44	146 ± 30	164 ± 23

Apêndice 4 – Matriz de correlação – Testemunho 3

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	La	Lu	Na(%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr
As	1,00																									
Ba	<b>0,69</b>	1,00																								
Br	<b>-0,76</b>	-0,43	1,00																							
Ce	-0,38	-0,12	<b>0,62</b>	1,00																						
Co	-0,29	<b>-0,54</b>	0,22	0,02	1,00																					
Cr	<b>-0,74</b>	<b>-0,69</b>	<b>0,73</b>	0,37	<b>0,71</b>	1,00																				
Cs	-0,34	<b>-0,58</b>	0,32	0,15	<b>0,92</b>	<b>0,75</b>	1,00																			
Eu	-0,33	<b>-0,56</b>	0,09	-0,04	<b>0,80</b>	<b>0,82</b>	<b>0,72</b>	1,00																		
Fe(%)	-0,42	<b>-0,63</b>	0,36	0,14	<b>0,95</b>	<b>0,80</b>	<b>0,97</b>	<b>0,79</b>	1,00																	
Hf	0,00	0,18	-0,06	<b>0,49</b>	<b>-0,49</b>	-0,26	<b>-0,49</b>	-0,24	-0,46	1,00																
La	-0,33	<b>-0,62</b>	0,15	0,08	<b>0,80</b>	<b>0,81</b>	<b>0,79</b>	<b>0,90</b>	<b>0,84</b>	-0,19	1,00															
Lu	-0,14	-0,16	0,13	-0,18	0,12	0,19	0,09	0,09	0,10	-0,16	0,13	1,00														
Na(%)	-0,36	-0,28	<b>0,49</b>	0,15	-0,08	0,37	-0,03	-0,09	0,03	0,12	0,03	<b>0,53</b>	1,00													
Nd	-0,43	-0,40	0,31	0,05	0,37	0,40	0,26	<b>0,46</b>	0,36	-0,04	<b>0,48</b>	0,24	0,25	1,00												
Rb	-0,09	-0,42	0,08	0,01	<b>0,75</b>	<b>0,58</b>	<b>0,82</b>	<b>0,56</b>	<b>0,79</b>	-0,36	<b>0,59</b>	0,14	0,13	0,07	1,00											
Sb	-0,44	-0,34	0,40	0,41	-0,01	0,31	0,05	0,09	0,04	0,22	0,08	-0,13	0,10	0,38	-0,14	1,00										
Sc	<b>-0,49</b>	<b>-0,53</b>	<b>0,59</b>	<b>0,68</b>	<b>0,68</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,55</b>	<b>0,79</b>	-0,05	<b>0,64</b>	-0,06	0,08	0,25	<b>0,57</b>	0,31	1,00									
Se	0,02	-0,01	-0,26	-0,25	0,02	0,08	-0,03	0,33	0,03	0,11	0,18	-0,18	-0,08	0,03	0,18	0,04	-0,12	1,00								
Sm	-0,30	<b>-0,48</b>	0,33	-0,02	<b>0,51</b>	<b>0,55</b>	<b>0,50</b>	0,45	<b>0,56</b>	-0,24	<b>0,59</b>	<b>0,64</b>	<b>0,68</b>	<b>0,52</b>	<b>0,50</b>	-0,08	0,36	-0,06	1,00							
Ta	-0,26	-0,40	0,07	-0,01	0,37	0,39	0,32	<b>0,67</b>	0,44	0,04	<b>0,63</b>	0,11	0,18	0,30	0,38	0,02	0,28	<b>0,51</b>	0,37	1,00						
Tb	<b>-0,51</b>	-0,45	0,22	0,25	<b>0,46</b>	<b>0,49</b>	0,43	<b>0,60</b>	<b>0,49</b>	0,12	<b>0,65</b>	0,16	-0,03	0,12	0,22	0,21	<b>0,49</b>	0,24	0,24	0,47	1,00					
Th	<b>-0,50</b>	<b>-0,66</b>	0,33	0,13	<b>0,83</b>	<b>0,78</b>	<b>0,83</b>	<b>0,68</b>	<b>0,87</b>	-0,33	<b>0,75</b>	0,14	0,10	0,26	<b>0,73</b>	0,03	<b>0,61</b>	0,07	<b>0,48</b>	<b>0,53</b>	<b>0,56</b>	1,00				
U	<b>0,72</b>	<b>0,69</b>	-0,50	-0,42	-0,41	<b>-0,66</b>	-0,42	-0,51	<b>-0,52</b>	-0,11	-0,45	-0,01	-0,18	-0,31	-0,29	-0,45	<b>-0,61</b>	-0,06	-0,16	-0,45	<b>-0,47</b>	<b>-0,53</b>	1,00			
Yb	<b>-0,48</b>	-0,40	0,22	0,17	0,38	<b>0,48</b>	0,33	<b>0,55</b>	0,42	0,30	<b>0,60</b>	0,18	0,28	0,38	0,35	0,11	0,36	0,31	0,37	<b>0,67</b>	<b>0,56</b>	<b>0,53</b>	<b>-0,54</b>	1,00		
Zn	<b>-0,77</b>	<b>-0,69</b>	<b>0,66</b>	0,35	<b>0,69</b>	<b>0,93</b>	<b>0,72</b>	<b>0,66</b>	<b>0,79</b>	-0,28	<b>0,64</b>	0,12	0,23	<b>0,53</b>	<b>0,47</b>	0,37	<b>0,75</b>	0,00	0,49	0,37	<b>0,51</b>	<b>0,75</b>	<b>-0,66</b>	0,38	1,00	
Zr	0,15	0,38	-0,04	0,16	-0,33	-0,19	-0,32	-0,26	-0,33	<b>0,53</b>	-0,27	-0,15	0,15	0,16	-0,15	0,08	-0,16	0,15	-0,10	-0,11	-0,28	-0,28	0,20	0,09	-0,19	1,00

Apêndice 5 – Matriz de correlação – Testemunho 5

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	La	Lu	Na(%)	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr	
As	1,00																										
Ba	-0,26	1,00																									
Br	-0,39	0,39	1,00																								
Ce	-0,47	0,51	0,74	1,00																							
Co	-0,66	0,45	0,70	0,91	1,00																						
Cr	-0,63	0,32	0,76	0,87	0,92	1,00																					
Cs	-0,63	0,51	0,84	0,90	0,93	0,91	1,00																				
Eu	-0,57	0,42	0,55	0,91	0,84	0,82	0,83	1,00																			
Fe(%)	-0,61	0,46	0,82	0,94	0,96	0,95	0,97	0,88	1,00																		
Hf	-0,75	0,24	0,44	0,73	0,80	0,79	0,73	0,87	0,76	1,00																	
La	-0,16	0,47	0,74	0,79	0,73	0,74	0,76	0,65	0,78	0,44	1,00																
Lu	0,04	0,04	0,30	0,27	0,26	0,36	0,34	0,24	0,33	0,16	0,37	1,00															
Na(%)	-0,46	0,42	0,97	0,82	0,76	0,83	0,88	0,67	0,88	0,56	0,76	0,30	1,00														
Nd	-0,22	0,44	0,33	0,53	0,40	0,31	0,53	0,59	0,46	0,45	0,32	0,28	0,40	1,00													
Rb	-0,45	0,67	0,74	0,94	0,87	0,80	0,89	0,83	0,91	0,81	0,78	0,19	0,81	0,55	1,00												
Sb	0,24	-0,02	0,10	0,06	-0,11	-0,11	-0,03	0,09	-0,07	0,11	-0,02	-0,19	0,07	0,29	0,03	1,00											
Sc	-0,53	0,43	0,84	0,94	0,92	0,93	0,97	0,65	0,98	0,72	0,76	0,38	0,88	0,52	0,91	0,02	1,00										
Se	-0,27	-0,13	0,32	0,43	0,41	0,51	0,39	0,47	0,45	0,51	0,39	0,41	0,42	0,27	0,32	0,01	0,46	1,00									
Sm	-0,24	0,38	0,75	0,85	0,81	0,80	0,78	0,72	0,83	0,58	0,93	0,40	0,78	0,35	0,78	0,04	0,82	0,44	1,00								
Ta	-0,25	0,41	0,60	0,64	0,56	0,55	0,70	0,55	0,68	0,37	0,52	0,33	0,87	0,54	0,66	-0,05	0,67	0,32	0,46	1,00							
Tb	-0,26	0,33	0,58	0,69	0,69	0,73	0,64	0,56	0,73	0,42	0,71	0,18	0,65	0,17	0,66	-0,23	0,69	0,31	0,65	0,58	1,00						
Th	-0,45	0,51	0,57	0,82	0,81	0,81	0,80	0,84	0,83	0,72	0,69	0,24	0,66	0,43	0,80	-0,02	0,79	0,30	0,74	0,60	0,82	1,00					
U	0,46	-0,10	0,01	-0,10	-0,27	-0,24	-0,24	-0,15	-0,25	-0,14	0,14	0,16	-0,03	0,04	-0,21	0,47	-0,18	0,18	0,16	-0,20	-0,26	-0,22	1,00				
Yb	-0,50	0,47	0,53	0,87	0,85	0,84	0,78	0,88	0,85	0,75	0,67	0,37	0,64	0,40	0,82	-0,12	0,82	0,48	0,75	0,51	0,65	0,85	-0,15	1,00			
Zn	-0,59	0,55	0,67	0,88	0,89	0,86	0,87	0,76	0,90	0,64	0,69	0,15	0,72	0,36	0,88	-0,15	0,87	0,25	0,70	0,50	0,71	0,77	-0,37	0,81	1,00		
Zr	0,16	-0,13	-0,08	0,13	-0,06	-0,05	-0,06	0,25	-0,05	0,24	0,06	0,16	-0,03	0,27	-0,01	0,54	0,03	0,41	0,12	-0,09	-0,23	-0,03	0,70	0,13	-0,14	1,00	



Apêndice 6 – Matriz de correlação – Testemunho 14

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe(N)	Hf	La	Lu	Nd(N)	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Ta	Tb	Tm	U	Yb	Zn	Zr	
As	1,00																										
Ba	0,23	1,00																									
Br	-0,19	0,03	1,00																								
Ce	-0,61	-0,03	0,20	1,00																							
Co	-0,43	-0,13	0,15	0,79	1,00																						
Cr	-0,64	-0,07	0,26	0,92	0,81	1,00																					
Cs	-0,65	-0,17	0,26	0,84	0,98	0,92	1,00																				
Eu	-0,78	-0,07	0,16	0,92	0,73	0,90	0,86	1,00																			
Fe(N)	-0,64	-0,16	0,27	0,86	0,93	0,93	0,96	0,87	1,00																		
Hf	-0,66	0,05	-0,15	0,71	0,35	0,62	0,46	0,78	0,48	1,00																	
La	-0,65	-0,01	0,16	0,66	0,76	0,83	0,85	0,94	0,88	0,77	1,00																
Lu	-0,18	-0,38	0,00	0,33	0,19	0,34	0,35	0,33	0,26	0,26	0,32	1,00															
Nd(N)	0,05	0,06	0,91	0,05	0,04	0,07	0,05	-0,02	0,09	-0,24	0,02	-0,11	1,00														
Nd	0,15	0,04	-0,10	0,10	0,01	0,08	0,03	0,07	0,00	0,12	0,12	0,20	-0,06	1,00													
Rb	-0,62	-0,15	0,22	0,65	0,84	0,84	0,86	0,84	0,80	0,53	0,84	0,13	0,07	-0,09	1,00												
Sb	0,44	0,52	0,03	0,00	-0,24	-0,01	-0,23	-0,10	-0,24	0,10	0,02	0,02	0,18	0,27	-0,28	1,00											
Sc	-0,69	-0,13	0,23	0,92	0,87	0,86	0,96	0,92	0,97	0,61	0,94	0,30	0,05	0,05	-0,20	1,00											
Se	-0,31	0,30	-0,02	0,35	0,06	0,40	0,25	0,45	0,22	0,50	0,48	0,25	-0,11	0,31	0,25	0,37	1,00										
Sm	-0,52	0,07	0,21	0,83	0,66	0,83	0,72	0,80	0,75	0,66	0,80	0,09	0,12	0,00	0,75	0,18	0,79	1,00									
Ta	-0,50	0,08	-0,13	0,50	0,45	0,50	0,52	0,62	0,45	0,57	0,53	0,19	-0,21	0,20	0,52	-0,02	0,52	0,41	1,00								
Tb	-0,30	-0,08	0,30	0,46	0,32	0,51	0,41	0,42	0,42	0,29	0,45	0,39	0,05	-0,15	0,41	-0,04	0,44	0,35	0,35	1,00							
Tm	-0,74	-0,15	0,31	0,92	0,77	0,92	0,88	0,93	0,91	0,70	0,94	0,33	0,12	-0,02	0,87	-0,10	0,94	0,37	0,84	0,51	1,00						
U	0,58	0,65	0,15	-0,07	-0,15	-0,08	-0,19	-0,22	-0,21	-0,16	-0,07	-0,23	0,27	0,36	-0,24	0,75	-0,18	0,21	0,04	0,04	-0,16	1,00					
Yb	-0,74	-0,03	0,08	0,88	0,66	0,67	0,79	0,93	0,81	0,83	0,94	0,25	-0,09	0,03	0,81	-0,06	0,89	0,45	0,82	0,60	0,48	0,91	1,00				
Zn	-0,64	-0,25	0,39	0,84	0,86	0,67	0,91	0,81	0,96	0,38	0,79	0,24	0,19	-0,06	0,84	-0,27	0,92	0,12	0,67	0,36	0,45	0,87	0,74	1,00			
Zr	0,39	0,50	-0,08	0,02	-0,13	-0,04	-0,13	-0,09	-0,16	0,07	0,04	-0,33	0,03	0,23	-0,04	0,54	-0,08	0,12	0,13	0,17	-0,21	-0,12	0,77	0,04	-0,26	1,00	



Apêndice 7 – Relação calculada entre os elementos analisados e o Sc, este último considerado  
nativo – Testemunho 3

Amostra	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15
Prof.	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	10-12cm	12-14cm	14-16cm	16-18cm	18-20cm	20-22cm	22-24cm	24-26cm	26-28cm	28-30cm
As/Sc	1,09	0,82	1,10	1,12	1,06	0,90	0,89	0,94	1,63	0,94	1,35	1,47	0,99	1,02	0,75
Ba/Sc	27,29	26,43	34,30	26,12	24,75	29,89	23,24	38,83	38,26	30,54	33,76	26,01	24,72	24,84	21,98
Br/Sc	2,11	1,86	2,13	1,03	0,97	1,47	1,09	1,65	1,69	1,99	2,06	1,21	1,62	1,53	1,58
Ce/Sc	5,24	5,16	5,52	5,12	5,28	5,47	5,26	5,28	7,93	7,26	5,29	5,25	5,23	5,25	5,18
Co/Sc	0,99	0,98	1,07	1,03	1,00	1,05	0,97	0,96	0,74	0,76	1,01	1,05	1,04	1,01	1,03
Cr/Sc	4,04	3,90	3,83	3,14	3,60	3,64	3,48	3,59	2,92	3,09	3,46	3,51	3,56	3,50	3,37
Cs/Sc	0,69	0,71	0,72	0,67	0,69	0,69	0,72	0,71	0,56	0,56	0,70	0,70	0,69	0,73	0,71
Eu/Sc	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,07	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Fe(%) / Sc	0,30	0,30	0,31	0,29	0,29	0,30	0,30	0,30	0,23	0,23	0,29	0,30	0,30	0,30	0,30
Hf/Sc	0,38	0,33	0,32	0,44	0,42	0,38	0,35	0,34	0,52	0,38	0,30	0,27	0,30	0,28	0,23
La/Sc	2,23	2,09	2,09	2,32	2,30	2,24	2,18	2,10	1,89	1,66	2,18	2,02	2,07	2,07	1,97
Lu/Sc	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Na(%) / Sc	0,37	0,28	0,32	0,23	0,23	0,25	0,22	0,27	0,32	0,29	0,23	0,18	0,23	0,23	0,21
Nd/Sc	2,98	2,77	2,59	3,62	2,34	2,83	2,19	2,43	2,04	2,04	2,65	2,52	2,21	2,10	2,39
Rb/Sc	11,08	9,42	10,46	8,97	10,02	10,33	10,34	9,71	7,85	7,76	7,91	9,59	9,33	9,96	9,36
Sb/Sc	0,04	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,02	0,06	0,04
Sc/Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Se/Sc	0,04	0,06	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03
Sm/Sc	0,64	0,46	0,44	0,50	0,44	0,47	0,43	0,46	0,41	0,36	0,47	0,44	0,44	0,45	0,44
Ta/Sc	0,11	0,10	0,10	0,11	0,12	0,11	0,11	0,09	0,08	0,07	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07
Tb/Sc	0,06	0,06	0,05	0,06	0,09	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05
Th/Sc	0,94	0,86	0,96	0,84	0,98	0,94	0,94	0,90	0,74	0,69	0,88	0,88	0,89	0,87	0,83
U/Sc	0,71	0,42	0,43	0,33	0,28	0,36	0,28	0,38	0,38	0,38	0,91	0,46	0,53	0,66	0,26
Yb/Sc	0,19	0,17	0,18	0,19	0,20	0,19	0,18	0,19	0,16	0,15	0,17	0,14	0,16	0,15	0,15
Zn/Sc	10,30	10,68	10,07	9,14	10,09	10,04	9,75	9,64	7,38	8,11	9,75	11,26	9,53	9,55	9,57
Zr/Sc	17,64	19,17	16,95	18,40	14,48	14,26	12,76	16,30	18,30	16,81	10,46	10,44	10,84	9,39	9,72

Amostra	3-16	3-17	3-18	3-19	3-2	3-21	3-22	3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	3-28	3-29	3-30
Prof.	30-32cm	32-34cm	34-36cm	36-38cm	38-40cm	40-42cm	42-44cm	44-46cm	46-48cm	48-50cm	50-52cm	52-54cm	54-56cm	56-58cm	58-60cm
As/Sc	1,67	1,41	2,55	2,91	3,56	3,46	3,24	3,93	3,55	3,03	2,69	2,90	2,69	2,75	3,03
Ba/Sc	24,08	21,03	31,29	38,05	44,33	61,45	42,07	44,96	39,86	47,96	50,82	41,32	43,08	34,81	34,46
Br/Sc	1,51	1,29	0,98	0,84	1,08	1,00	0,92	0,79	0,84	0,96	0,94	1,01	0,90	0,89	0,88
Ce/Sc	5,16	4,88	4,53	5,28	5,86	5,35	4,83	5,40	5,27	5,18	5,31	5,20	5,26	5,25	5,15
Co/Sc	0,98	0,92	1,04	1,01	1,01	0,97	0,95	1,02	0,97	1,01	1,01	1,03	1,05	1,08	1,06
Cr/Sc	3,26	3,08	3,30	3,34	3,30	3,43	3,17	3,23	3,12	3,16	3,24	3,23	3,27	3,24	3,18
Cs/Sc	0,72	0,70	0,71	0,67	0,72	0,70	0,69	0,72	0,68	0,69	0,69	0,72	0,73	0,75	0,74
Eu/Sc	0,08	0,08	0,09	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08
Fe(%) / Sc	0,31	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,29	0,28	0,30	0,29	0,30	0,30	0,31	0,30
Hf/Sc	0,23	0,28	0,32	0,44	0,43	0,45	0,38	0,35	0,37	0,36	0,36	0,34	0,38	0,38	0,35
La/Sc	2,09	2,07	2,12	2,30	2,49	2,26	2,13	2,17	2,20	2,23	2,26	2,14	2,17	2,16	2,14
Lu/Sc	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Na(%) / Sc	0,21	0,25	0,22	0,25	0,24	0,23	0,21	0,20	0,20	0,22	0,23	0,21	0,21	0,21	0,20
Nd/Sc	2,35	2,15	2,21	2,31	3,09	2,93	2,27	2,43	2,55	2,34	2,56	2,50	2,63	2,07	2,26
Rb/Sc	9,93	9,58	10,54	9,41	9,54	10,68	10,82	11,06	10,01	9,71	9,77	10,90	10,14	11,33	10,58
Sb/Sc	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,02	0,04	0,05	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02
Sc/Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Se/Sc	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03
Sm/Sc	0,44	0,43	0,43	0,47	0,52	0,52	0,48	0,46	0,47	0,49	0,49	0,48	0,46	0,48	0,48
Ta/Sc	0,10	0,08	0,09	0,12	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,11	0,10	0,06	0,09	0,10
Tb/Sc	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,06	0,05	0,05	0,07	0,05
Th/Sc	0,89	0,80	0,83	0,92	0,94	0,98	0,79	0,86	0,82	0,84	0,86	0,94	0,89	0,97	0,91
U/Sc	0,27	0,51	0,38	0,42	1,70	1,87	1,36	0,99	0,92	1,19	1,26	0,99	0,91	1,04	1,00
Yb/Sc	0,16	0,15	0,17	0,19	0,20	0,20	0,17	0,17	0,17	0,17	0,19	0,16	0,17	0,19	0,17
Zn/Sc	9,36	8,38	8,27	7,91	8,21	8,20	7,88	7,34	7,60	8,07	8,03	8,97	8,68	6,92	7,78
Zr/Sc	8,12	10,87	14,24	13,65	22,61	18,60	18,55	14,73	14,52	16,10	15,73	25,98	19,78	14,17	14,92

Apêndice 8 – Relação calculada entre os elementos analisados e o Sc, este último considerado  
nativo – Testemunho 5

Amostra	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9	5-10	5-11	5-12	5-13	5-14	5-15
Prof.	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	10-12cm	12-14cm	14-16cm	16-18cm	18-20cm	20-22cm	22-24cm	24-26cm	26-28cm	28-30cm
As/Sc	1,66	1,51	2,03	3,05	3,04	3,21	3,31	5,30	4,75	4,67	3,97	4,61	2,58	2,91	7,56
Ba/Sc	60,26	53,38	51,41	54,05	52,88	60,67	43,71	49,71	60,21	48,47	51,56	62,37	42,07	48,06	52,77
Br/Sc	4,22	4,08	4,45	3,10	2,84	3,20	2,23	2,62	2,87	2,75	2,05	1,95	1,54	1,55	2,43
Ce/Sc	4,73	4,77	5,04	5,16	5,10	5,19	5,08	5,35	5,32	5,26	5,21	5,31	5,29	5,22	5,60
Co/Sc	1,09	1,06	1,13	1,18	1,13	1,13	1,19	1,23	1,19	1,22	1,22	1,19	1,20	1,22	1,18
Cr/Sc	3,01	3,02	3,18	3,11	3,13	3,20	3,43	3,37	3,02	3,29	3,22	3,18	3,12	3,25	3,11
Cs/Sc	0,84	0,84	0,81	0,80	0,77	0,79	0,82	0,81	0,83	0,83	0,85	0,81	0,81	0,81	0,80
Eu/Sc	0,08	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
Fe(%)/Sc	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,30	0,30
Hf/Sc	0,27	0,27	0,27	0,29	0,29	0,27	0,32	0,33	0,33	0,32	0,30	0,34	0,32	0,34	0,30
La/Sc	2,01	1,97	2,06	2,14	2,01	2,12	2,23	2,40	2,16	2,15	2,07	2,11	1,54	1,56	2,15
Lu/Sc	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
Na(%)/Sc	0,51	0,48	0,55	0,41	0,40	0,45	0,38	0,42	0,43	0,39	0,30	0,33	0,31	0,32	0,35
Nd/Sc	2,50	2,49	2,23	2,30	2,39	2,28	2,52	2,32	3,34	2,38	2,89	2,93	2,83	2,87	2,61
Rb/Sc	9,55	9,40	10,09	10,29	10,10	10,48	9,35	9,47	10,09	9,65	9,39	9,72	9,62	9,40	9,61
Sb/Sc	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,10	0,10	0,05	0,08	0,06	0,07	0,10
Sc/Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Se/Sc	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03
Sm/Sc	0,43	0,43	0,49	0,51	0,45	0,43	0,48	0,54	0,49	0,48	0,46	0,48	0,39	0,39	0,52
Ta/Sc	0,10	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09	0,08
Tb/Sc	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,04
Th/Sc	0,81	0,83	0,86	0,87	0,82	0,82	0,93	0,92	0,87	0,86	0,84	0,92	0,88	0,85	0,85
U/Sc	1,10	0,94	1,37	0,99	0,99	1,10	1,15	2,08	1,79	1,53	1,54	1,74	0,95	1,02	2,34
Yb/Sc	0,15	0,14	0,17	0,17	0,16	0,17	0,18	0,18	0,15	0,16	0,17	0,18	0,17	0,17	0,17
Zn/Sc	7,93	9,27	9,13	9,36	9,39	9,76	9,76	8,88	9,08	9,43	9,77	9,11	9,18	9,50	9,29
Zr/Sc	14,78	15,85	16,75	17,38	17,83	17,87	19,40	26,52	23,61	20,76	19,57	25,90	24,22	20,34	28,37

Amostra	5-16	5-17	5-18	5-19	5-20	5-21	5-22	5-23	5-24	5-25	5-26	5-27	5-28	5-29	5-30
Prof.	30-32cm	32-34cm	34-36cm	36-38cm	38-40cm	40-42cm	42-44cm	44-46cm	46-48cm	48-50cm	50-52cm	52-54cm	54-56cm	56-58cm	58-60cm
As/Sc	7,99	6,42	4,85	5,38	5,98	6,89	9,91	7,94	8,63	8,16	8,55	9,58	7,02	6,85	5,86
Ba/Sc	46,88	58,52	60,19	69,44	62,46	50,19	59,45	72,99	79,68	35,51	39,39	47,26	45,77	71,32	62,43
Br/Sc	2,56	2,31	2,29	2,37	2,55	1,92	1,81	2,06	2,50	2,57	3,56	3,27	2,34	2,22	2,57
Ce/Sc	5,26	4,97	5,06	5,37	5,32	5,19	5,36	5,36	5,38	4,90	5,04	5,37	5,19	5,46	5,39
Co/Sc	1,21	1,24	1,23	1,24	1,25	1,21	1,18	1,13	1,18	1,10	1,09	1,15	1,11	1,18	1,20
Cr/Sc	3,06	3,40	3,19	3,06	3,15	2,91	3,18	2,89	2,99	2,95	3,09	3,12	3,10	3,11	2,98
Cs/Sc	0,81	0,82	0,84	0,84	0,85	0,82	0,82	0,80	0,82	0,76	0,76	0,81	0,80	0,82	0,82
Eu/Sc	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Fe(%)/Sc	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,29	0,30	0,29	0,30	0,29	0,29	0,31	0,30	0,31	0,31
Hf/Sc	0,29	0,28	0,30	0,30	0,30	0,29	0,32	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,28	0,29	0,26
La/Sc	2,13	2,14	2,11	2,17	2,12	2,15	2,15	2,15	2,22	2,05	2,08	2,23	2,30	2,19	2,19
Lu/Sc	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,03
Na(%)/Sc	0,34	0,33	0,34	0,37	0,37	0,32	0,32	0,33	0,39	0,35	0,44	0,45	0,40	0,36	0,40
Nd/Sc	2,48	2,21	2,48	2,70	2,40	2,93	2,87	2,71	3,40	2,58	2,64	2,64	2,72	2,75	2,87
Rb/Sc	9,64	9,54	9,78	10,21	9,84	10,15	9,97	10,50	10,86	9,10	8,46	9,99	9,98	10,59	10,44
Sb/Sc	0,05	0,03	0,04	0,08	0,07	0,09	0,11	0,07	0,09	0,08	0,07	0,10	0,05	0,06	0,02
Sc/Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Se/Sc	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,03
Sm/Sc	0,49	0,46	0,47	0,48	0,44	0,45	0,48	0,45	0,49	0,47	0,47	0,47	0,48	0,47	0,48
Ta/Sc	0,07	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,11	0,09	0,09	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11
Tb/Sc	0,05	0,06	0,07	0,06	0,07	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07
Th/Sc	0,87	0,88	0,87	0,87	0,85	0,80	1,13	0,88	0,87	0,77	0,74	0,84	0,84	0,92	0,92
U/Sc	1,49	1,13	1,22	1,63	1,56	2,01	1,80	1,72	2,04	1,50	2,05	1,62	1,39	1,09	1,01
Yb/Sc	0,17	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16	0,18	0,17	0,17	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,16
Zn/Sc	9,34	9,72	9,54	9,97	10,40	8,63	9,20	9,74	9,40	8,37	8,61	9,15	8,91	9,78	9,75
Zr/Sc	19,28	11,72	14,65	20,38	24,79	27,32	23,55	24,40	26,83	22,73	23,05	19,47	22,27	17,49	12,67



Apêndice 9 – Relação calculada entre os elementos analisados e o Sc, este último considerado  
nativo – Testemunho 14

Amostra	14-1	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	14-8	14-9	14-10	14-11	14-12	14-13	14-14	14-15
Prof.	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	10-12cm	12-14cm	14-16cm	16-18cm	18-20cm	20-22cm	22-24cm	24-26cm	26-28cm	28-30cm
As/Sc	1,91	1,87	1,88	2,50	3,71	3,19	3,28	7,23	3,36	4,48	5,03	4,51	4,12	4,32	4,93
Ba/Sc	35,93	38,71	37,96	40,23	38,99	38,87	38,50	66,10	39,23	40,38	47,17	44,98	67,65	57,48	43,14
Br/Sc	2,94	3,63	4,00	3,78	2,67	2,05	3,46	4,01	5,33	2,88	3,48	2,54	2,39	2,44	2,78
Ce/Sc	4,88	4,96	5,06	5,06	5,08	4,66	5,17	5,58	5,43	5,25	5,31	5,92	5,56	5,46	5,37
Co/Sc	1,00	1,08	0,95	1,05	1,09	1,03	1,13	1,15	1,03	1,14	1,20	1,14	1,09	1,12	1,05
Cr/Sc	3,11	3,07	3,12	3,16	3,29	2,85	3,08	3,22	3,14	3,21	3,02	3,12	3,13	3,28	3,28
Cs/Sc	0,77	0,78	0,78	0,75	0,76	0,75	0,79	0,79	0,74	0,76	0,76	0,75	0,76	0,81	0,74
Eu/Sc	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,08
Fe(%)/Sc	0,29	0,30	0,28	0,29	0,30	0,28	0,30	0,30	0,29	0,30	0,31	0,30	0,29	0,29	0,28
Hf/Sc	0,27	0,29	0,27	0,29	0,28	0,29	0,28	0,32	0,34	0,31	0,28	0,32	0,42	0,40	0,35
La/Sc	2,03	1,97	2,06	2,11	2,16	2,00	2,12	2,29	2,17	2,13	2,09	2,21	2,28	2,27	2,20
Lu/Sc	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
Na(%)/Sc	0,40	0,46	0,51	0,46	0,44	0,37	0,55	0,62	0,82	0,47	0,55	0,44	0,43	0,44	0,45
Nd/Sc	2,07	2,18	2,56	2,30	3,18	2,60	3,45	4,09	2,33	2,27	2,29	2,64	2,90	3,32	3,39
Rb/Sc	9,40	9,83	8,78	9,40	9,39	8,61	9,88	9,70	9,90	10,21	9,41	10,33	9,68	10,26	9,02
Sb/Sc	0,03	0,03	0,06	0,04	0,06	0,04	0,05	0,14	0,08	0,07	0,05	0,05	0,09	0,09	0,11
Sc/Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Se/Sc	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04
Sm/Sc	0,41	0,42	0,41	0,43	0,45	0,43	0,42	0,50	0,48	0,49	0,41	0,47	0,44	0,48	0,44
Ta/Sc	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,12	0,10	0,08	0,10	0,08	0,08	0,12	0,14	0,12
Tb/Sc	0,05	0,05	0,06	0,09	0,05	0,04	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,07	0,05
Th/Sc	0,86	0,86	0,84	0,85	0,83	0,78	0,87	0,88	0,95	0,89	0,88	0,85	0,91	0,92	0,87
U/Sc	0,87	0,94	1,13	0,87	1,28	0,94	1,18	2,95	1,28	1,18	1,15	1,00	1,31	1,30	2,27
Yb/Sc	0,16	0,16	0,15	0,17	0,16	0,16	0,18	0,17	0,17	0,16	0,15	0,17	0,19	0,19	0,17
Zn/Sc	8,19	8,87	8,69	8,64	8,54	8,20	8,69	8,49	8,96	8,81	8,96	8,85	8,21	8,18	8,41
Zr/Sc	16,51	15,34	14,42	9,95	14,22	16,00	14,52	33,69	20,71	16,15	14,26	17,06	20,39	18,81	26,85

Amostra	14-16	14-17	14-18	14-19	14-20	14-21	14-22	14-23	14-24	14-25	14-26	14-27	14-28	14-29	14-30
Prof.	30-32cm	32-34cm	34-36cm	36-38cm	38-40cm	40-42cm	42-44cm	44-46cm	46-48cm	48-50cm	50-52cm	52-54cm	54-56cm	56-58cm	58-60cm
As/Sc	4,09	4,88	4,80	6,54	7,24	7,98	7,94	6,28	7,28	8,09	7,69	8,26	9,34	7,28	6,69
Ba/Sc	38,63	43,73	52,14	65,50	61,88	78,79	60,51	54,48	67,37	68,62	61,88	44,56	41,37	31,93	38,78
Br/Sc	2,13	3,08	4,09	3,24	4,20	4,04	4,47	3,94	4,00	4,34	3,61	4,11	3,11	3,82	3,04
Ce/Sc	5,13	5,54	5,46	5,63	5,49	5,55	5,02	5,11	5,43	5,59	5,55	5,42	5,49	5,30	5,28
Co/Sc	1,12	1,15	1,18	1,08	1,13	1,20	1,27	1,21	1,18	1,18	1,24	1,18	1,19	1,20	1,19
Cr/Sc	3,02	3,20	3,41	3,47	3,25	3,32	3,17	3,25	3,25	3,28	3,28	3,07	3,30	3,27	3,21
Cs/Sc	0,78	0,77	0,83	0,75	0,80	0,82	0,84	0,82	0,82	0,80	0,82	0,80	0,80	0,83	0,86
Eu/Sc	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09
Fe(%)/Sc	0,28	0,30	0,30	0,28	0,30	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,30	0,30	0,31	0,30
Hf/Sc	0,32	0,36	0,35	0,38	0,29	0,29	0,26	0,29	0,33	0,33	0,30	0,33	0,29	0,31	0,30
La/Sc	2,11	2,22	2,16	2,37	2,27	2,04	1,93	2,05	2,17	2,09	2,06	2,12	1,99	2,07	2,14
Lu/Sc	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,05	0,04
Na(%)/Sc	0,37	0,49	0,62	0,55	0,64	0,63	0,73	0,62	0,62	0,67	0,58	0,65	0,53	0,61	0,49
Nd/Sc	2,87	2,82	3,60	3,11	2,85	3,22	2,88	2,08	2,67	4,85	3,39	4,31	3,22	3,56	2,91
Rb/Sc	9,63	9,83	8,74	9,80	9,86	9,24	10,07	11,21	10,07	10,36	10,45	10,70	9,68	9,34	9,86
Sb/Sc	0,03	0,05	0,09	0,13	0,12	0,11	0,06	0,06	0,06	0,08	0,10	0,04	0,10	0,06	0,09
Sc/Sc	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Se/Sc	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
Sm/Sc	0,42	0,49	0,46	0,52	0,55	0,40	0,43	0,44	0,49	0,45	0,44	0,39	0,38	0,45	0,48
Ta/Sc	0,12	0,08	0,09	0,09	0,08	0,11	0,10	0,10	0,09	0,10	0,10	0,09	0,08	0,09	0,09
Tb/Sc	0,05	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,07	0,06	0,06	0,06	0,08	0,06	0,07
Th/Sc	0,80	0,92	0,89	0,91	0,88	0,87	0,81	0,86	0,89	0,86	0,85	0,91	0,82	0,88	0,94
U/Sc	1,31	1,09	1,36	1,93	2,67	2,88	1,88	1,45	2,05	2,01	2,03	1,54	1,61	1,35	1,14
Yb/Sc	0,17	0,18	0,16	0,19	0,16	0,17	0,15	0,17	0,18	0,17	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17
Zn/Sc	7,50	8,85	8,61	7,70	8,34	9,01	9,22	8,75	8,97	8,63	9,61	8,95	8,98	9,27	8,98
Zr/Sc	26,43	18,18	11,56	27,62	29,11	27,15	17,89	24,37	29,34	31,38	26,80	18,65	22,25	18,07	18,87

Apêndice 10 — Resultados obtidos nas análises dos padrões JB1a e JG1a (em %), por FRX

	JB1a			JG1a	
	Obtido	Recomendado		Obtido	Recomendado
SiO <sub>2</sub>	52,00	52,16	SiO <sub>2</sub>	72,66	72,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,61	14,51	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,34	14,22
MnO	0,15	0,15	MnO	0,06	0,06
MgO	7,89	7,75	MgO	0,70	0,69
CaO	9,28	9,23	CaO	2,16	2,13
Na <sub>2</sub> O	2,75	2,74	Na <sub>2</sub> O	3,42	3,41
K <sub>2</sub> O	1,40	1,42	K <sub>2</sub> O	4,01	4,01
TiO <sub>2</sub>	1,29	1,30	TiO <sub>2</sub>	0,25	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,26	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,04	9,10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99	2,05
PF	1,10	1,10	PF	0,59	0,59
<b>Total</b>	<b>99,78</b>	<b>99,72</b>	<b>Total</b>	<b>100,27</b>	<b>99,68</b>

PF ⇒ Perda ao fogo

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-JUNDI, J.; RANDLE, K.; EARWAKER, L.G.; Elemental analysis of the marine sediment reference materials MESS-1 and PACS-1 by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 174, nº 1, p. 145-151, 1997.
- AL-JUNDI, J. Determination of trace elements and heavy metals in the Zarka River sediments by instrumental neutron activation analysis. *Nuclear Instrumental Methods Physical Res.*, Sector B, 170 (1-2). p. 180-186. 2000.
- AL-JUNDI, J.; RANDLE, K. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, V. 249, nº 2, p. 361-367, 2001.
- ALLEN, C. E.; DARMODY, R. G.; THORN, C. E.; DIXON, J. C.; SCHLYTER, P. Clay mineralogy, chemical weathering and landscape evolution in Artic-Alpine Sweden. *Geoderma*, V. 99, p. 277-294, 2001.
- ARINE, D. J.; FÁVARO, D. I. T.; OLIVEIRA, S. M. B. Determinação multielementar em amostras de sedimentos da região de Iperó, SP, por absorção atômica e Ativação neutrônica. In: V ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES. Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro, RJ, 2000, Cd-rom.
- ASLANIAN, S.; PETRÁS, L.; PREISINGER, A. Quantitative diffractometric phase analyses of marine sediments. *Materials Science Forum*, V. 166-169, p. 711-716, 1994.
- BARROCAS, P. R.; WASSERMAN, J.C.; JENNERJAHN, T.; PIVETTA, F. Geochemistry of mercury in sediments of São João do Meriti in Guanabara

Bay System. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PERSPECTIVES FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, 1993, Niterói, R.J. **Proceedings...** Niterói: [ s.n.], 1993, p.143-147.

BOBROV, V. A.; KALUGIN, I. A.; PHEDORIN, M. A. SRXFA of element composition of bottom sediments from Teletskoye Lake. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. vol. A 405, p. 569-571, 1998.

BODE, P. ; VAN DJIK, C.P. Operational management of results in INAA utilizing a versatile system of charts. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.215, n<sup>o</sup> 1, p.87-94, 1997.

BODE, P., DE NADAI FERNANDES, E., GREENBERG, R.R. Metrology for Chemical Measurements: Purism, Pragmatism and the Position of INAA, J. Radioanal. Nucl. Chem., no prelo.

BRYAN, G.W.; LANGSTON, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments to United Kingdom estuaries: a review. **Environ. Pollut**, v.76, p.89-131, 1992.

BULNAYEV, A. I. Neutron Activation Analysis Investigation of the compositions and geochemical peculiarities of Lake Baikal bottom sediments. **Analyst**, Maio, Vol.120, p.1445-1452, 1995.

CRESPI, V. C; GENOVA, N.; TOSITTI, L.; TUBERTINI, O.; BETTOLI, G.; ODDONE, M.; MELONI, S.; BERZERO, A. Trace elements distribution in Antarctic sediments by Neutron Activation Analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Articles, Vol. 16, n<sup>o</sup> 1, p.107-114, 1993.



- DEKOV, V. M.; ARAUJO, F.; VAN GRIEKEN, R. Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *The Science of the Total Environment*, vol. 212, p. 89-105, 1998.
- DINESCU, I. C.; DULIU, O. G. Heavy metal pollution of some Danube Delta lacustrine sediments studied by neutrons activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, nº 54, p.853-859, 2001.
- DINESCU, I. C.; DULIU, O. G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N. G.; VANGHELIE, I. M. Investigation of the vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake (Danube Delta) sediments by activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 238, nºs 1-2, p. 75-81, 1998.
- ESTEVES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. Ed. Rio de Janeiro, Interciência/Finep, 1988, cap. 19, *Sedimentos Límnicos*, p.291-306.
- EWA, I. O. B.; OLADIPO, M. O. A.; DIM, L. A. Horizontal and vertical distribution of selected metals in the Kubanni River, Nigeria as determined by neutron activation analysis. *Commun. Soil Science Plant Analysis*, Vol. 30, nº 7-8, p. 1081-1090, 1999.
- FÁVARO, D.I.T., MOREIRA, S.R.D., CAMPOS, V.A. MAZZILLI, B.P., CAMPAGNOLI, F. Determinação Multielementar Por Ativação Neutrônica De Sedimentos Do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5. 2000, Rio de Janeiro, *Anais ...* Rio de Janeiro: ABEN, 2001, CD Rom.
- FIGUEIREDO, A.M.G., FÁVARO, D.I.T., WASSERMAN, J.C. Aplicação do método de análise por ativação com nêutrons à determinação de metais pesados em sedimentos . In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5. 1994, Rio de Janeiro. *Anais ...* Rio de Janeiro: ABEN, 1994, p. 789-790.

- GENTA, J. L.; PEREZ IRIBARREN, G.; MECHOSO, C. A recent increasing trend in the streamflow of rivers in Southeastern South America. *J. Climate*, v. 11, p. 2858-2862, 1998.
- GREENBERG, R. R. Accuracy in standards preparation for neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Articles, Vol. 179, nº 1, p. 131-139, 1994.
- GONÇALVES, C., FÁVARO, D.I.T., OLIVEIRA, S.M.B., VASCONCELLOS, M.B.A., FOSTIER, A.H., GUIMARÃES, J.R.D. Análise Multielementar de sedimentos da Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova, Amapá, pelo método de ativação neutrônica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6. Salvador. Anais ... Salvador, BA: {s.n.}, 1997, p.338-341.
- GONÇALVES, C., FÁVARO, D.I.T., MELFI, A.J., OLIVEIRA, S.M.B., VASCONCELLOS, M.B.A., FORTI, M.C., FOSTIER, A.H., GUIMARÃES, J.R.D., BOULET, R. Aplicação da Análise por Ativação Neutrônica à Investigação da Composição de Solos e Sedimentos da bacia do rio Vila Nova e vale do rio Amapari, Amapá, Brasil. *Geochim. Bras.*, v.13, nº 1, p. 27-39, 1999.
- GOVINDARAJU, K. Compilation of Working Values and Sample Description for 272 Geostandards. *Geostandards Newsletter*, v. 13, 1-113, 1994.
- GRANER, E. A. *Estatística – bases para o seu emprego na experimentação agrônômica e outros problemas biológicos*, 2<sup>a</sup> ed, Melhoramentos, São Paulo, 1966.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *IAEA Analytical Quality Control Services – Reference Materials Catalogue 2000-2001*. Viena, Áustria, p. 36, Maio, 2000.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*, IAEA – TECDOC –564, Viena, 1990.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Use of research reactors for neutron activation analysis*, IAEA-TECDOC-1215, Viena, Áustria, p. 1- 6, 2001.

KEITH, L.H.; CRUMMET, W.; DEEGAN, J.R.; LIBBY, R. A.; TAYLOR, J.K.; WENTLER, G. Principles of environmental analysis. *Anal. Chem.*, v.55, p.2210-2218, 1983.

KELLER. C. *Radiochemistry*. Ellis Horwood Limited, 1988, Cinchester, Inglaterra.

MASON, R. L.; GUNST, R. F., HESS, J. L. *Statistical design and analysis of experiments with applications to engineering and science*. New York: John Wiley, 1989.

MARTINEZ, D. E. Changes in the ionic composition of a saline lake, Mar Chiquita, Province. *Journal of Salt-Lakes Research*, Vol. 4, nº 1, p. 25-44, 1995.

MARTINEZ, D. E.; GÓMEZ PERAL, M. A.; MAGGI, J. Caracterización geoquímica y sedimentológica de los fangos de la laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba: Aplicación del Análisis Multivariante. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, v. 49, nº. 1, p. 26-38, 1994.

MOORE, D. *A Estatística Básica e sua Prática*. W. H. Freeman and Company, New York, 1995.

MOREIRA, S.R.D., PIOVANO, E.L., DEPETRIS, P., MAZZILLI, B.P. Taxas de Sedimentação na Laguna Mar Chiquita (Córdoba, Argentina), pelo método do

Pb-210. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – I SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 21 a 26 de outubro, 2001, **Boletim de Resumos**, p.77, trabalho 144.

MORI, P. E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. **Revista Brasileira Geociências**, v.29, n0 3, p. 441-446, 1999.

MUGGLER, C. C.; VAN LOEF, J. J.; BUURMAN, P.; VAN DOESBURG, J. D. J. Mineralogical and (sub) microscopic aspects of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. **Geoderma**. vol 100, p. 147-171, 2001.

NERI, M.C., FÁVARO, D.I.T., OLIVEIRA, S.M.B., VASCONCELLOS, M.B.A., FOSTIER, A.H., GUIMARÃES, J.R.D., MELFI, A.J., FORTI, M.C. Determinação multielementar em amostras de sedimentos da região do Tartarugalzinho, Amapá, por ativação neutrônica. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 7. 1999. Belo Horizonte. **Anais...**, Belo Horizonte: ABEN, 1999, Cd rom.

PELLEGATTI, F.; FIGUEIREDO, A. M. G.; WASSERMAN, J. C. Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. **Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, V.25, nº 2, 2001.

PICCOT, D. Comunicação Pessoal, 1989.

PIOVANO, E.L.; MOREIRA S. R. D.; MORALES, J. A.; MAZZILLI, B. P.; DEPETRIS, P. J. Recent sedimentation rates at Laguna del Plata (Cordoba, Argentina) using the Pb-210 dating method. In: II SOUTH AMERICAN

SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, Córdoba, Argentina, 1999, p.430-432.

PIOVANO, E.L.; MOREIRA S. R. D.; ARIZTEGUI, D. Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake. **Sedimentology**. No prelo, 2001.

PRESLEY, B. J.; TREFRY, J.H.; SHOKES, R.F. Heavy metal input to Mississippi delta sediments. **Water Air Soil Pollut.**, v. 13, p. 481-494, 1980.

QUERALT, I.; BARREIROS, M. A. CARVALHO, M. L.; COSTA, M. M. Application of different techniques to assess sediment quality and point source pollution in low-level contaminated estuarine recent sediments (Lisboa coast, Portugal). **The Science of the Total Environment**, vol. 241, p. 39-51, 1999.

REATI, G.J.; FLORIN, M.; FERNANDEZ, G.J.; MONTES, C. The Laguna de Mar Chiquita (Cordoba, Argentina): a little known, secularly fluctuating, saline lake. **International Journal of Salt Lake Research** 5, p. 187-219, 1997.

REVEL G.; AYRAULT, S. Comparative use of INAA and ICP-MS methods for environmental studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, V. 244, nº 1, p. 73-80, 2000.

SHIRINI, R.; AHMADINIAR, A.; ALIKHANPOOR; KALBASI, M. Application of neutron activation analysis (NAA) in environmental studies. **Science Bulletin of Atomic Energy Organization of Iran**, Vol. 20, p. 41-48, 2000.

TAYLOR, S. R.; Mc LENNAN, S. M. **The continental crust: its composition and evolution**. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca. p. 25-27. 1985.

- TROUNOVA, V. A.; SOKOLOVSKAYA, I. P. Microelement contents of the Novosibirsk reservoir bottom sediments as the reflection of its ecological state. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A 448, p. 446-448, 2000.
- YUSOF, A. M.; AKYIL, S.; WOOD, A. K. H. Rare earth elements determination and distribution patterns in sediments of a polluted marine environment by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249, nº 2, p. 333-341, 2001.
- WASSERMAN J.C., Figueiredo, A.M.G., Pelegatti, F., Silva-Filho, E. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geochem. Expl.*, v. 72, nº 2, p. 129-146, 2001.
- ZEISLER, R. Investigations by INAA for the development of Natural Matrix Standard Reference Materials (SRMs) suitable for small sample analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 245, nº 1, p. 81-85, 2000.