

ESTUDO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE

P. S. C. da Silva, B.P. Mazzilli e, D. I. T. Favaro*

Departamento de Radioproteção Ambiental

*Laboratório de Análise Por Ativação

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Caixa Postal 11049, São Paulo, Brasil

ABSTRACT

This study aims to determine the concentration and distribution of rare earth elements in sediments of Santos and São Vicente estuarine system, Southwest Brazil. This estuarine system is the discarding area of a phosphate fertilizer complex, which has produced approximately 69 millions tons of phosphogypsum so far. This phosphogypsum is stockpiled and presents a potential threat to the surrounding environment. The rare earth elements concentration was determined by neutron activation analysis and the concentration distribution followed the pattern Ce > Nd > La > Sm > Yb, Eu, Tb, Lu. Four sampling locations presented concentrations above the average value observed for the region. Rare earth elements presented a strong positive correlation, mainly among the light rare earth elements group (La, Ce and Nd) and the heavy rare earth elements (Yb and Lu). Positive correlation were also found among these elements and Th, Fe, Sc and Co.

INTRODUÇÃO

A determinação das concentrações dos elementos terras raras (ETR) em amostras geológicas é importante tanto do ponto de vista geológico como geoquímico, uma vez que estes elementos são indicadores de processos petrogênicos e traçadores da origem dos sedimentos nos processos de sedimentação (Gouveia *et al.* 1993). Foram realizados estudos, em estuários, visando o entendimento do grau com que estes ambientes definem a composição dos ETR na água do mar (Martin *et al.*, 1976; Zhang *et al.*, 1998). Elbaz-Poulichet & Dupuy (1999) relataram uma aumento na concentração de elementos terras raras nas proximidades de um depósito de fosfogesso.

No estuário de Santos e São Vicente, localizado no litoral sul do Estado de São Paulo (fig. 1) localiza-se um importante polo industrial. Suas indústrias de fertilizantes produziram, até o presente, 69 milhões de toneladas de fosfogesso, que estão estocadas em pilhas a céu aberto.

Foram analisadas amostras de sedimento de superfície, coletadas pela CETESB, no ano de 1999, em diferentes pontos do estuário (fig. 1), utilizando-se a técnica de ativação neutônica (AAN). Este trabalho apresenta um estudo preliminar das concentrações e distribuição dos ETR nestes sedimentos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A AAN é uma técnica bem estabelecida que tem sido amplamente utilizada na determinação, tanto de elementos maiores e menores, como de elementos traços em amostras geológicas. Suas principais vantagens são determinação simultânea de vários elementos com alta sensibilidade para níveis de concentração da ordem de ppm e ppb, sua especificidade e seletividade (Chattopadhyay & Katz, 1978; Crespi *et al.*, 1993). As determinações por AAN dos ETR efetuadas neste estudo, foram realizadas irradiando-se as amostras por um período de 16h sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ no reator IEA-R1 do IPEN. As atividades induzidas foram calculadas pelo método comparativo e a contagem foi feita utilizando-se um detector de Ge hiperpuro Intertechnique, com resolução de 2,1keV

para o pico de 1332keV do ^{60}Co . A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa OMNIGAM, EG&G ORTEC.

Para a irradiação, as amostras, depois de secadas em estufa a 110°C até peso constante, foram moídas a uma granulometria de 150 mesh e homogeneizadas. Em seguida, tomou-se aproximadamente 120mg que foram acondicionadas em sacos de polietileno e envoltas em papel alumínio. As contagens para determinação do La, Sm, Tb e Yb foram feitas uma semana após a irradiação e para as determinações de Ce, Eu, Lu e Nd uma semana após a primeira contagem. Como padrões, foram utilizados os materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST-2704) e Soil-7 (IAEA) que possuem valores certificados e/o de informação para todos os elementos analisados neste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 1 estão apresentados os valores, em $\mu\text{g/g}$, para as concentrações dos ETR nos sedimentos do estuário de Santos e São Vicente. Juntamente, para efeito de comparação, são apresentados os valores médio da crosta (VMC – Taylor & McLennan, 1985) e os valores médios para sedimentos (VMS – Bowen, 1979). A distribuição das concentrações segue a seguinte sequência: Ce > Nd > La > Sm > Yb, Eu, Tb, Lu.

Os coeficientes de correlação para as concentrações obtidas neste trabalho (tabela 2) mostraram concordância com a classificação encontrada na literatura que agrupam estes elementos em terras raras leves (La, Ce e Nd); terras raras intermediários (Sm, Eu e Tb) e terras raras pesadas (Lu e Yb) (Sholkovitz & Szymczak, 2000).

Os elementos pertencentes ao grupo das terras raras leves e pesadas mostram as melhores correlações quando comparados entre si, embora todos apresentem forte correlação positiva com os outros ETR. Entre as terras raras intermediárias o Sm apresenta melhor correlação com os elementos dos grupos das terras raras leves e pesadas que com os elementos do próprio grupo. O Eu apresenta a melhor correlação com o Sm, no entanto, sua correlação com o Tb é muito baixa. O Tb só apresenta valores de correlação consideráveis com os elementos do grupo das terras raras leves.

Os autores do presente trabalho também determinaram as concentrações de elementos maiores e outros elementos traços e verificaram que todos os elementos terras raras apresentam uma forte correlação positiva com o Th, Fe, Co e Sc. Os elementos Ce, Nd e Sm também apresentam boa correlação com Cr. Eu e Yb estão correlacionados com K e As, respectivamente, e o único caso de forte correlação negativa aparece entre o Tb e Na e Br (Silva *et al.*, dados não publicados). Estas tendências também foram observadas por Vital & Stattegger (2000) e são interpretadas por McLennan *et al.* (1980) como sendo devidas ao fato destes elementos estarem entre os mais insolúveis, sendo, portanto, relativamente imóveis. Desta forma, são transportados exclusivamente como componentes terrígenos, refletindo a composição química de sua fonte.

A figura 2 mostra a distribuição dos elementos terras raras, normalizados pelos valores médios para sedimentos - VMS (Bowen, 1979) comparados com os valores médios para a região de estudo e valores médios para a crosta - VMC (Taylor & McLennan, 1985), também normalizados por VMS. Os pontos 1, 2, 3 e 7 apresentam valores acima da média da região para todos os elementos. Comparando-se com os valores médios para os sedimentos, os elementos La, Ce, Nd e Sm apresentam enriquecimento nos mesmos pontos, enquanto que Lu, Tb e Yb são empobrecidos em todos os pontos amostrados. O Lu apresenta uma distribuição mais regular em torno da média com ligeiro enriquecimento apenas no ponto 7.

Foi observado por Elbaz-Poulichet & Dupuy (1999) um enriquecimento de elementos terras raras nos sedimentos de um pequeno rio tributário nas proximidades de um depósito de fosfogesso. O enriquecimento observado nos pontos 1, 2 e 3 pode, provavelmente, ter como causa a drenagem de água em depósitos deste material, existentes na região e a contribuição de terras raras provenientes do fosfogesso. Foi observado por Elbaz-Poulichet

& Dupuy (1999) e Sholkovitz & Szymczak (2000) que uma diminuição do pH e aumento da salinidade provocada por efluentes tem como consequência um aumento da adsorção dos ETR nos sedimentos.

CONCLUSÕES

O estudo das concentrações dos elementos terras raras nos sedimentos de rios do estuário de Santos e São Vicente mostrou que as concentrações seguem a seguinte sequência $Ce > Nd > La > Sm > Yb, Eu, Tb, Lu$. Os ETR leves apresentam forte correlação positiva entre si, o mesmo ocorrendo com os elementos do grupo dos ETR pesados, em concordância com outros valores apresentados em literatura.

O enriquecimento observado nos pontos 1, 2 e 3, pode ter como causa, a drenagem de água em depósitos de fosfogesso existentes na região, pela contribuição de ETR provenientes do fosfogesso ou pela diminuição do pH e aumento da salinidade provocada pelos efluentes das indústrias de fertilizantes da região.

Embora não tenham sido realizados, ainda, estudos quanto à distribuição dos ETR com relação a granulometria dos sedimentos ou suas características de especiação, a consistência entre os padrões de distribuição dos sedimentos do estuário de Santos e São Vicente, comparados com os valores médios para a crosta e para a média dos sedimentos, indica homogeneidade dos produtos de intemperismo que compõem os sedimentos da área drenada pelos rios do estuário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOWEN, H. J. M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press: London. P 16 – 17, 42 – 43.
- CHATTOPADYAY, A. ; KATZ, S. A. 1978. Determination of 22 elements in geological samples by instrumental neutron activation analysis. *J. of Radioanal. Chem.* 46: 321 – 332.
- CRESPI, V. C.; GENOVA, N.; TOSITTI, L.; TUBERTINI, O.; ODDONE, M.; MELONI, S.; BERZERO, A. 1993. Trace element distribution in antarctic sediments by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem. Articles* 168: 107 – 114.
- ELBAZ-POULICHET, F.; DUPUY, C. 1999 Behavior of rare earth elements at the freshwater – seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Appl. Geochem.* 14: 1063 – 1072.
- GOUVEIA, M. A.; ARAUJO, M. F. D.; DIAS, J. M. A. 1993. Rare earth element distribution in sediments from the Minho river and estuary (Portugal) – a preliminary study. *Chem. Geol.* 107: 397 – 383.
- MARTIN, J. M.; HOGDAHL, O.; PHILIPPOT, J. C. 1976. Rare earth elements supply to the ocean. *J. Geophys. Res.* 81: 3119 – 3124.
- McLENNAN, S. M.; NANCY, W. B.; TAYLOR, R. 1980. Rare earth element – thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1833 – 1839.
- SHOLKOVITZ, E.; SZYMCZAK, R. 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepic and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 179: 299 – 309.
- TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca., p 25 – 27. Apud ARINE, D. R. 2000. Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica. Dissertação de Mestrado. IPEN – SP.
- VITAL, H.; STATTEGGER, K. 2000. Major and trace elements of stream sediments from the lowmost Amazon River. *Chem. Geol.* 168: 151 – 168.
- ZHANG, C.; WANG, L.; ZHANG, S. 1998. Geochemistry of the rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Appl. Geochem.* 13: 451 – 462.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à CETESB pelo fornecimento da amostras, à FAPESP pelo financiamento da bolsa de doutoramento N^o 99/06952-4 e ao CNPq pela bolsa 300835/95-7.



Figura 1: Região da bacia de Santos, mostrando o estuário de Santos e de São Vicente e a localização dos pontos de coleta.

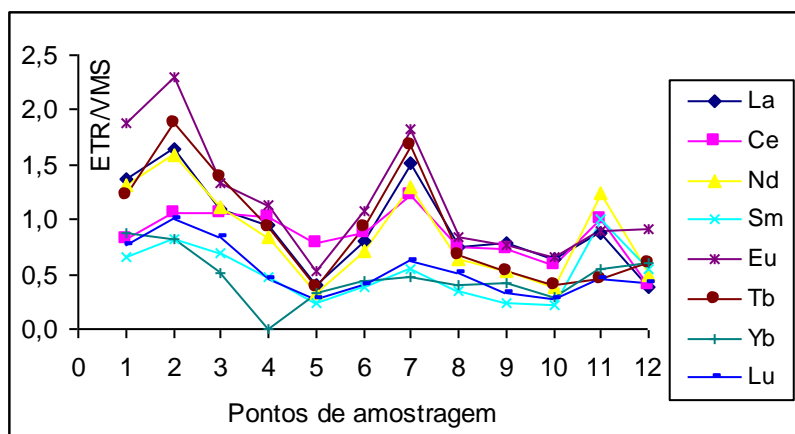


Figura 2: Distribuição dos elementos terras raras normalizados pelos valores médios para sedimentos, VMS (concentração em ppm), comparados com a mesma razão para os valores médios da crosta (ponto 11) e valores médios para a região (ponto 12), referências no texto.

Tabela 1: Concentração dos elementos terras raras ($\mu\text{g/g}$), determinadas neste trabalho e aquelas encontradas para os valores médios da crosta e de sedimentos (referências no texto). ND = não determinado. Os erros foram determinados propagação de erros.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
1	54,1 \pm 0,2	114 \pm 5	60 \pm 7	78 \pm 0,2	0,99 \pm 0,03	0,9 \pm 0,3	2,7 \pm 0,1	0,46 \pm 0,01
2	65,2 \pm 0,2	136 \pm 5	73 \pm 9	12,0 \pm 0,2	1,26 \pm 0,04	0,8 \pm 0,3	3,6 \pm 0,2	0,58 \pm 0,01
3	45,8 \pm 0,2	91 \pm 4	43 \pm 7	8,9 \pm 0,2	1,26 \pm 0,06	0,5 \pm 0,2	3,0 \pm 0,1	0,48 \pm 0,01
4	34,4 \pm 0,4	79 \pm 6	36 \pm 12	6,0 \pm 0,3	1,2 \pm 0,1	ND	1,6 \pm 0,3	0,33 \pm 0,04
5	13,3 \pm 0,1	33 \pm 1	17 \pm 2	2,4 \pm 0,1	0,95 \pm 0,04	0,3 \pm 0,2	1,0 \pm 0,1	0,165 \pm 0,003
6	29,5 \pm 0,1	67 \pm 3	34 \pm 4	5,9 \pm 0,1	1,05 \pm 0,05	0,4 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	0,271 \pm 0,005
7	53,0 \pm 0,2	125 \pm 5	58 \pm 7	10,8 \pm 0,2	1,46 \pm 0,07	0,5 \pm 0,3	2,2 \pm 0,1	0,38 \pm 0,01
8	25,9 \pm 0,1	62 \pm 3	27 \pm 3	4,3 \pm 0,1	0,90 \pm 0,05	0,4 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1	0,245 \pm 0,005
9	22,0 \pm 0,1	66 \pm 3	25 \pm 3	3,36 \pm 0,08	0,88 \pm 0,04	0,4 \pm 0,1	1,21 \pm 0,07	0,171 \pm 0,005
10	16,1 \pm 0,1	53 \pm 2	21 \pm 3	2,54 \pm 0,06	0,71 \pm 0,04	0,28 \pm 0,08	1,01 \pm 0,06	0,158 \pm 0,004
VMC	16	33	16	3,5	1,1	0,5	2,2	0,3
VMS	41	83	32	6.4	1,2	1	3,6	0,7

Tabela 2: Coeficientes de correlação para as concentrações dos elementos terras raras determinadas neste estudo.

	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
Ce	1,00							
Eu	0,72	1,00						
La	0,98	0,74	1,00					
Lu	0,89	0,71	0,96	1,00				
Nd	0,98	0,69	0,99	0,92	1,00			
Sm	0,95	0,85	0,97	0,93	0,95	1,00		
Tb	0,65	0,15	0,68	0,64	0,71	0,58	1,00	
Yb	0,87	0,62	0,94	0,98	0,90	0,90	0,72	1,00