

DENISE ROLÃO ARARIPE

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS , URÂNIO E TÓRIO NA BACIA
DE DRENAGEM DO RIO ITINGUSSÚ, BAÍA DE SEPETIBA, R.J.

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Geoquímica da
Universidade Federal Fluminense, como
requisito parcial para obtenção do Grau de
Doutor. Área de Concentração: Geoquímica
Ambiental

Orientador: prof. Dr.Alfredo Victor Bellido Bernedo

NITERÓI
2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

A6628 Araripe, Denise Rolão

Distribuição de elementos terras raras, urânio e tório na Bacia
drenagem do Rio Itingussú, Baía de Sepetiba, R.J. / Denise Rolão
Araripe . – Niterói: [s.n.], 2005.

197f.: il.;30cm.

Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) –
Universidade Federal Fluminense, 2005.

1.Sedimentação 2. Elementos traço 3. Intemperismo químico
4.Baía de Sepetiba, R.J. 5. Solos laterísticos 6. Urânio
7.Geoquímica 8. Tese I. Título.

CDD 551.305

DENISE ROLÃO ARARIPE

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS , URÂNIO E TÓRIO NA BACIA
DE DRENAGEM DO RIO ITINGUSSÚ, BAÍA DE SEPETIBA, R.J.

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Geoquímica da Universidade
Federal Fluminense, como requisito parcial para
obtenção do Grau de Doutor. Área de
Concentração: Geoquímica Ambiental

Aprovada em Junho de 2005.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Víctor Bellido Bernedo

Universidade Federal Fluminense

Co-orientador: Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. John Maddock

Universidade Federal Fluminense

Prof^{da}. Dra. Fátima de Paiva Canesin

Universidade Federal Fluminense

Dr. Luis Fernando Bellido Bernedo

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Dra. Deborah Ines Teixeira Favaro

Instituto de Pesquisas Nucleares/ Comissão Nacional de Energia Nuclear

NITERÓI
2005

À professora Maura Mattos, por representar os professores que, por amor à arte , contribuíram na minha formação.

À professora Aniy Ohara,

A meus pais, pelo muito afastados que ficamos, e minhas filhas Flávia e Cecília, por renunciarem a muitos momentos de prazer e sossego, em função deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A todos os professores do Departamento de Geoquímica, pela cordialidade, colaboração eventual e apoio durante os quatro anos de curso, em especial aos professores Bastiaan, William Zamboni e Renato Campello pelos préstimos materiais.

Ao meu orientador prof. Alfredo Bellido e co-orientador, prof. Sambasiva Rao, pelo respeito, confiança, paciência e esforço para me repassarem os conhecimentos de suas especialidades.

Ao pesquisador Dr. Luis Bellido, da Comissão Nacional de Energia Nuclear, pela leitura e correção de meus textos científicos, apoio e amizade .

Ao professor Perrin, do Departamento de Geoquímica, por me ensinar sobre os conceitos necessários ao desenvolvimento deste trabalho, apoiar na logística do campo de coleta e ler os ensaios da elaboração de tese, e também pela sua amizade.

Ao prof. André Ferrari, do Instituto de Geociências, pela orientação de campo, coleta, descrição das amostras de rochas com extrema boa-vontade.

Ao Departamento de Recursos Minerais- RJ, pelos mapas e fotos aéreas que foram gentilmente providenciados e cedidos;

À geóloga Magda Guimarães, do Centro de Pesquisas de Recursos Minerais – RJ, pela ida ao campo, para escolha do local de estudo, pela análise petrográfica e consideração pessoal.

Aos colegas Edimar Machado e Wilson Machado, por coletarem as amostras de sedimentos do mangue e pelo apoio.

A todos os funcionários do Departamento de Geoquímica, em especial os motoristas Chicão e Alexandre e a bibliotecária Rejane.

Ao Departamento de Físico-Química, sobretudo à Dra. Rose Latini, por me ajudar na logística da irradiação, análise dos espectros, confecção dos gráficos, entre outros momentos;

À Conceição Denise, por me ajudar na tentativa de implementação da espectrometria alfa, e pela sua amizade;

Ao todos, sem exceção, do Departamento de Química Analítica, pela oportunidade de meu afastamento integral, e apoio contínuo, em especial às professoras Glória, Soly, Ana Maria e Silvana, bem como o técnico e amigo Paulo Mendonça.

Aos professores que assumiram meus compromissos no GQA e na Pós-Graduação de Ensino de Química.

Ao professores Méri (GQI) e Ivo Kuchler (GQA), por haverem me auxiliado na tentativa de determinação de urânio por fluorescência de raio-X e fluorimetria;

Ao colega Anderson Borges, pelo grande apoio no laboratório, e pelas análises de granulometria e matéria orgânica dos sedimentos.

Ao pesquisador Ubirajara Vinagre, do Instituto de Energia Nuclear, pelo apoio administrativo e logístico para irradiação das amostras e pela boa vontade de sempre.

Aos funcionários do Departamento de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelas irradiações e apoio recebido.

À pesquisadora Deborah Favaro (IPEN), pelos padrões de sedimento e solo gentilmente cedidos.

Ao meu companheiro Flávio Visconti, por constantes investimentos pessoais e apoio na construção de artefatos.

Aos meus irmãos, por cuidarem de meus pais durante todo o meu afastamento familiar; à minha irmã Júlia pelo apoio constante nas questões de formatação.

Ao Centro de Estudos Gerais (CEG-UFF), por financiar parte das diárias das viagens a São Paulo.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP), por financiar minhas duas passagens para São Paulo. Aos funcionários da PROPP, em especial Carminha pelo atendimento cordato e atencioso de sempre.

Que Deus os abençoe a todos e mais aqueles que colaboraram anonimamente no dia a dia deste trabalho.

RESUMO

A bacia de drenagem do rio Itingussú localiza-se a oeste da baía de Sepetiba, porção sul do estado do Rio de Janeiro, entre 22°54'-22°55' de Latitude e 44°53'-43°55' de Longitude, no distrito de Coroa-Grande, município de Itaguaí, Baía de Sepetiba. Sua drenagem percorre uma formação granítica, de idade pré-cambriana, e desemboca em meio a uma franja de floresta de manguezal.

Este trabalho procurou estabelecer a influência da litologia sobre os sedimentos costeiros, para os elementos das terras raras, tório e urânio, acompanhando sua distribuição em três compartimentos geológicos: rochas, solo e sedimentos do manguezal da bacia de drenagem do rio Itingussú e manguezais adjacentes. Foi utilizado o método multielementar de análise por ativação com nêutrons, que permitiu a quantificação de um total de no mínimo 21 elementos, dependendo da matriz.

As descrições petrográficas permitiram classificar nove tipos litológicos, a saber: o Quartzo-diorítico, Gnaiss tonalítico, Leuco-granito, Gnaiss quartzo-diorítico, Gnaiss granodiorítico, Diabásio, Gnaiss granodiorítico (mais alterado), e Leuco tonalito. Foi encontrado enriquecimento de tório e elementos das terras raras leves nas rochas leucocráticas, provavelmente devido aos minerais acessórios apatita, alanita e titanita, capazes de reterem tais elementos em sua estrutura cristalina..

A classificação de todos os tipos de amostras através da Análise de Conglomerados mostra que o solo tem sido desenvolvido sobre alterações que expressam o enriquecimento de ETRL e Th. Os litotipos responsáveis por tais características químicas seriam as rochas leucocráticas, em especial o Gnaiss tonalítico, o Leuco granito e o Gnaiss granodiorítico. Os sedimentos dos manguezais analisados foram graficamente localizados próximos a tais rochas, enfatizando sua maior influência na composição química dos sedimentos.

As amostras de solo se mostraram enriquecidas, além disso, em urânio quando normalizadas em relação aos valores médios crustais.

Os sedimentos do mangue não mostraram contaminação antrópica para os elementos determinados, quando comparados aos valores médios crustais. O perfil de distribuição vertical dos elementos investigados ao longo dos testemunhos dos sedimentos apresenta grau de complexidade decrescente no seguinte sentido : Floresta de Itacurussá > rio Itingussú > Canal de maré.

A análise fatorial permitiu identificar cinco fatores de influência na ordenação dos elementos: presença de minerais ferrosos; presença da alanita; efeito de granulometria; a influência marinha no sedimento; cinética diferenciada de transporte e diagênese.

ABSTRACT

The Itingussú drainage basin is situated at 22°44''-22°55'' SL and 44°53''- 43°55'' WL, in Coroa-Grande district, Sepetiba Bay, southwest of Rio de Janeiro, Brazil. Its total area has no more than 10 Km² and includes a waterfall with three jumps. It belongs to Rio Negro Complex, a granitic pre-cambrian embasement, and it ends in a fringe of mangrove forest.

This work had attempt to investigated the influence of lithology types in the development of soil of region and sediments of relacionated mangrove. Instrumental neutron activation analysis (IAAN) and subsequent gamma-ray spectrometry were used, This technique had enable this work to determine the concentration of at least twenty one chemical elements, according to the sample matrix.

The results of petrographic analysis permitted classification of the rocks in the Dioritic quartz, Tonalitic gnaiss, Leuco-granitic, Quartz-dioritic gnaiss, Granodioritic gnaiss and Leuco-tonalitic. There was some enrichment of thorium and light rare earth in the leucocratic rocks, because of the presence of the accessory minerals apatite, allanite and titanite, probable hosts of these elements.

Multivariate Statistical Analysis showed that the soil formed in this area has been influenced by the leucocratic rocks. Cluster analysis grouped the sediments and soils near by the leucocratic rocks too. This has emphasized the influence of this lithotype in the basin.

The sediments of mangrove didn't show antropic contamination to the elements investigated here, when normalized to the crustal medium values. The vertical distribution in the core show complexity degree as this way: Itacurussá Forest > Itingussú River > channel creek.

The factorial analysis had enable this work to identify five factors of influency in the ordenation of elements: presence of iron minerals (biotite); presence of allanite; marine influency in the sediment; diferenciaded kinetic of transport and diagenesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Posição dos Lantanídeos e Actinídeos na Tabela Periódica

Figura 2 - Raio iônico x número atômico dos ETRs

Figura 3 - Localização gráfica dos Elementos Incompatíveis em relação à carga e raios iônicos

Figura 4 - Abundância Crustal de ETRs ; a - na Crosta superior e em condritos; b - Normalização em relação a condritos para crosta superior e volume de crosta

Figura 5 - Padrão de abundância de ETRs normalizado em relação aos folhelhos, para diversas águas e águas fluviais oceânicas

Figura 6 - Mapa da Bacia de Drenagem do Rio Itingussú : a) Montagem da visão aeroespacial; b) Detalhes topográficos da região em estudo

Figura 7 - Sistemas de correntes e marés da Baía de Sepetiba

Figura 8 - Diferentes vistas do local (A) Segundo salto da cachoeira; (B) Vista da represa (época de seca); (C) Matacões e o mangue de Coroa-Grande no horizonte (D) Vista de cortes de solo ao longe, devido à ocupação urbana.

Figura 9 - Mapa dos pontos de coleta

Figura 10 - Detalhe do local de coleta no segundo salto

Figura 11 - Detalhe do local de coleta e tipos de rochas diferenciados

Figura 12 - Veio de pegmatito cortando o granodiorito

Figura 13 - Fotos das rochas coletadas

Figura 14 - Coleta das alteritas no condomínio Pontal da Ilha.

Figura 15 - Fotos das amostras alt1 e alt2, respectivamente

Figura 16 - Saprolito R13 .

Figura 17 - (a) Manguezal inundado ; (b) rio Itingussú , já próximo ao manguezal

Figura 19- Esquema de contagem para o detector ORTEC com sistema integrado

Figura 20- Exemplos para delimitação de picos medido (^{239}Np); detector CANBERRA

Figura 21 – Medida da Distância Euclidiana

Figura 22 - Distância de Mahalanobis

Figura 23 – Esquema geral da Análise Estatística

Figura 24 - Valores normalizados dos elementos traço das amostras de rochas em relação aos valores médios crustais

Figura 25 - Valores normalizados dos ETRs, Th e U das amostras de rochas em relação aos valores médios crustais

Figura 26 - Valores normalizados dos elementos-traço da amostra R2 em relação aos valores médios crustais

Figura 27 - Valores normalizados dos elementos-traço das amostras de diabásio em relação aos valores médios para basaltos do Proterozóico tardio

Figura 28 - Valores normalizados dos elementos traço das amostras de alteritas em relação aos valores médios crustais .

Figura 29 - Detalhes da figura 28 para ALT1, ALT2 e A3.0;

Figura 30 - Detalhes da figura 28 para A1.0 e A1.1

Figura 31 - Detalhes da figura 28 para A2.0, A2.1 e A4.2

Figura 32 - Detalhes da figura 28 para A4,1, A4,2 e A4.3

Figura 33- Valores normalizados dos elementos traço das amostras dos sedimentos do mangue.

Figura 34 – Perfil Vertical de Distribuição do Tório e ETRLs no sedimento do Itingussú

Figura 35 - Perfil Vertical de Distribuição do Dy e Yb no sedimento do Itingussú

Figura 36 - Perfil Vertical de Distribuição dos elementos Al, Hf e Ti no sedimento do Itingussú

Figura 37 - Perfil Vertical de Distribuição da fração de finos no sedimento do Itingussú.

Figura 38 - Perfis dos elementos V, Mn e U no testemunho Itingussú

Figura 39 - Perfil Vertical de Distribuição dos elementos Fe, Sc, Cr e Co no testemunho Itingussú

Figura 40 - Perfil Vertical de Distribuição dos ETR e Th no sedimento de Itacurussá

Figura 41 - Perfil Vertical de Distribuição do Fe, Sc, Cr e Co no sedimento de Itacurussá

Figura 42 - Perfil Vertical de Distribuição do U, Ba, V e Mn no sedimento de Itacurussá

Figura 43 - Perfil Vertical de Distribuição do Rb e Cs no sedimento de Itacurussá

Figura 44– Perfil Vertical de Distribuição do Ti, Hf e Al no sedimento de Itacurussá

Figura 45– Perfil Vertical de Distribuição do Na, Ca e Mg no sedimento de Itacurussá

Figura 46- Perfil Vertical de Distribuição do tório no sedimento do canal de maré

Figura 47 - Perfil Vertical de Distribuição de La,Ce e Sm no sedimento do canal de maré

Figura 48 - Perfil Vertical de Distribuição de Fe, Sc, Co e Cr no sedimento do canal de maré

Figura 49 - Perfil Vertical de Distribuição do Rb e Cs no sedimento do canal de maré

Figura 50- Perfil Vertical de Distribuição de Eu, Dy, Yb e Lu no sedimento do canal de maré

Figura 51 - Perfil Vertical de Distribuição de Ti, V e Mn no sedimento do canal de maré

Figura 52- Perfil Vertical de Distribuição do U e Hf no sedimento do canal de maré

Figura 53- Perfil Vertical de Distribuição do Al e Ca no sedimento do canal de maré

Figura 54 - Perfil Vertical de Distribuição da granulometria do sedimento do canal de maré

Figura 55 - Gráfico de diluição para dados normalizados para as médias dos elementos nos três tipos de amostras(*normalização pelo z-score*)

Figura 56 - Gráfico de diluição para dados normalizados para as médias dos ETR e elementos associados, nos três tipos de amostras (*normalização pelo z-score*)

Figura 57 - Dendograma para as amostras de rochas, com os dados normalizados pelo *z-score*.

Figura 58 - Dendograma para os elementos das rochas, com os dados normalizados pelo *z-score*.

Figura 59 - Dendograma para alteritas, com dados normalizados

Figura 60 - Dendograma para elementos das alteritas, com dados normalizados.

Figura 61- Dendograma para os elementos do sedimento Iting

Figura 62 - Dendograma para os elementos do sedimento FL

Figura 63 - Dendograma para os elementos do sedimento CN

Figura 64 - Dendograma para elementos dos sedimentos, com dados normalizados

Figura 65 - Detalhe do dendograma da figura 64, para identificação da classificação do elemento ferro.

Figura 66 - Detalhe do dendograma da figura 64

Figura 67 - Detalhe do dendograma da figura 64, para os ETRLs

Figura 68 - Dendograma geral de classificação das amostras, com dados normalizados

Figura 69 - Dendograma geral de classificação das amostras, com dados lognormalizados

Figura 70 - Gráfico do número de fatores extraídos por ACP e valor associado a cada um.

Figura 71 - Apresentação gráfica bidimensional da análise dos componentes principais das amostras geológicas

Figura 72 - Apresentação gráfica da análise dos componentes principais das amostras geológicas e das variáveis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração eletrônica e dados dos lantanídeos, urânio e tório

Tabela 2 - Raio iônico para íons Ln^{m+} e An^{m+} para $\text{NC}=\text{VI}$

Tabela 3 - Classificação de algumas espécies de ácidos segundo Pearson

Tabela 4 - Classificação de algumas espécies de bases segundo Pearson

Tabela 5 - Minerais contendo Elementos das Terras Raras

Tabela 6 - Taxa de concentração de lantanídeos, urânio e tório em diversos tipos de rochas

Tabela 7 - Composição Química da Crosta Continental Superior

Tabela 8 - Concentração (em mg.Kg^{-1}) de ETR em amostras compostas de 12 condritos e composto de Folhelhos Norte-americanos

Tabela 9 - Denominação e Descrição de campo dos tipos litológicos coletados

Tabela 10 - Descrição das amostras de alterações

Tabela 11 - Descrição amostras de sedimento

Tabela 12 - Concentração dos elementos dos diversos padrões utilizados (mg.Kg^{-1}) e Fe, Al e Ca em %.

Tabela 13 - Tempo de meia vida e energia dos fotopicos para os radioisótopos medidos

Tabela 14 - Possíveis interferências Espectrais em Análise Instrumental por Ativação de Nêutrons

Tabela 15- Petrografia das Rochas

Tabela 16 - Resultados obtidos para a concentração de elementos maiores (%) e menores (mg.Kg^{-1}) nas rochas por AAN.

Tabela 17 - Desvios Relativos da Análise Espectral (%)

Tabela 18 - Concentração de elementos maiores (%) e menores(mg.Kg^{-1}) nas alteritas , por AAN

Tabela 19 - Desvios Relativos da Análise Espectral (%)

Tabela 20 - Valores médios de concentrações, em mg.kg^{-1} para os elementos analisados nas amostras de sedimentos e correspondentes desvios padrões

SUMÁRIO

	Pg
1 APRESENTAÇÃO.....	16
2 INTRODUÇÃO	19
3 OBJETIVOS E METAS	
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
3.2 METAS.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 LOCAL DE ESTUDO.....	39
4.2 COLETA DAS ROCHAS.....	45
4.3 COLETA DE ALTERITAS.....	51
4.4 COLETA DE SEDIMENTOS.....	55
4.5 MÉTODO INSTRUMENTAL DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	
4.5.1 Fundamentos.....	58
4.5.1.1 Irradiação.....	59
4.5.1.2 Espectrometria Gama.....	63
4.5.2 Preparação e tratamento das amostras	
4.5.2.1 Nuclídeos de meia-vida curta.....	66
4.5.2.2 Nuclídeos de meia-vida longa	
4.5.2.3 Padrões	
4.5.2.4 Análise espectral.....	67
4.5.3 Erros e incertezas.....	72
4.5.3.1 Incertezas Sistemáticas.....	72
4.5.3.2 Incertezas Randômicas.....	72

4.6 MÉTODO ESTATÍSTICO DE ANÁLISE DE MULTIVARIÁVEIS	
4.6.1 Fundamentos	73
4.6.1.1 Medidas de similaridades	
4.6.1.2 Análise de Conglomerados (cluster analysis).....	74
4.6.1.3 Ordenação.....	75
4.6.1.4 Análise Fatorial.....	76
4.6.2 Escolha dos métodos	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 ROCHAS.....	80
5.2 ALTERITAS.....	88
5.3 SEDIMENTOS.....	94
5.4 INTERPRETAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS	
5.4.1 Normalização dos dados	111
5.4.2 Correlações	113
5.4.3 Análise Estatística de Multivariáveis	115
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	130
7 REFERÊNCIAS	134
8 GLOSSÁRIO	145
9 APÊNDICES	146
9.1 TRATAMENTO DAS ROCHAS DO LPG/UAERJ.....	147
9.2 PETROGRAFIA DAS AMOSTRAS DE ROCHAS.....	148
9.3 COEFICIENTES DE SPEARMAN.....	151
10 ANEXOS	152
10.1 Mediana dos sedimentos do manguezal.....	153
10.2 PERFIL DOS ELEMENTOS DO TESTEMUNHO ITING.....	154
10.3 PERFIL DOS ELEMENTOS DO TESTEMUNHO FL.....	167
10.4 PERFIL DOS ELEMENTOS DO TESTEMUNHO CN..	179
10.5 ESTATÍSTICA DESCRITIVA.....	191
10.6 Coeficientes de Spearman para a matriz geral de dados.....	192
10.7 EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS	193

1 APRESENTAÇÃO

As rochas geradas nas profundidades da Terra vêm aflorando pouco a pouco na superfície dos continentes, há milhões de anos. Submetidas ao intemperismo, perdem coesão, se desagregam em fragmentos aptos para sua remoção. Esta remoção pode ser realizada de forma mecânica (vento, geleiras), ou através da ação da água (intemperismo químico, sobretudo em países tropicais). A água transporta os produtos do intemperismo das vertentes até o fundo dos vales e finalmente até o oceano, na forma de suspensões e soluções. Em águas superficiais ou subterrâneas, os elementos liberados por dessorção são capazes de migrar verticalmente e lateralmente nos solos e alterações, precipitar entre poros e fraturas, formando os minerais ditos neoformados, entre os quais se situam as argilas. Certos elementos dos minerais são freqüentes, como o alumínio e o silício (em argilas e areia); outros compõem os minerais acessórios, e podem ocorrer em diminutas proporções, daí o serem conhecidos como elementos traço. A diferenciação das concentrações entre elementos maiores e traços depende da matriz geológica em observação. Entre os elementos traço, existem os que aparecem geralmente em concentrações abaixo de 10^2 mg Kg^{-1} ; entre eles estão os elementos terras raras (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

Os elementos terras raras (ETR) constituem um grupo amplo, de número atômico entre 58 a 71; mais conhecidos como elementos lantanídeos (ou lantanóides), porém incluem em seu conjunto outros elementos tais como escândio e ítrio, pois que estes se encontram associados nos mesmos minerais e apresentam algumas propriedades semelhantes ao grupo. Alguns autores não consideram este procedimento correto (LEE, 1980), pois o grupo do escândio pertence ao bloco d da tabela periódica, e os lantanídeos são elementos do bloco f; os elementos do grupo do escândio também não são raros, exceto o Actínideo, que é radioativo. Portanto a expressão Terras Raras possui mais um valor histórico.

Até o advento da energia nuclear em que tanto lantanídeos quanto actínídeos foram dispostos como lixo radioativo, os ETR eram considerados elementos traço. A partir de

então, o estudo de suas propriedades químicas estendeu-se, bem como a aplicação industrial de seus isótopos naturais. Desta forma tais elementos se situam modernamente como oriundos também de fontes antrópicas. Sua geoquímica tem sido alvo de estudos aprofundados desde a década de 70, porém só agora se tem estabelecido generalizações a respeito de seu comportamento capazes de tecer comparação entre a diversidade dos sistemas ambientais.

Este estudo procura trazer o conhecimento destas generalizações e ampliar a discussão para o conhecimento quantitativo da contribuição litológica dos ETR, considerando também outros elementos maiores (Na, Mg, Al, Fe, Ti, Ca) e menores (Mn, V, Ba, Cs, Cr, Co, Sc, Hf e Rb) para a Baía de Sepetiba, através da bacia de drenagem do rio Itingussú. Urânio e tório são os únicos actínídeos naturais presentes em concentrações relativamente altas em rochas, os demais elementos transurânicos provêm de atividades nucleares de origem humana, que no hemisfério sul ainda apresentam concentrações baixas (ALLARD et al., 1984; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). Daí o presente trabalho se ater à concentração natural destes dois actínídeos.

Figura 1 – Posição dos Lantanídeos e Actinídeos na Tabela Periódica (COELHO, 1990)

IA																		0					
1 H	2 He																						
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar							
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

2 INTRODUÇÃO

Por causa de suas propriedades únicas, os elementos das terras raras (ETR) são um grupo chave de elementos traço para estudos geoquímicos da Terra e sistemas planetários (BROWNLOW,1996). Neste cômputo, urânio, tório e lantanídeos possuem contrastantes mobilidades em sistemas naturais, permitindo intercomparação dos mesmos (BRAUN, 1998; DUPRÉ,1996).

Os lantanídeos são catorze elementos que se seguem ao lantânio, dispostos na tabela periódica, no grupo IIIB, abaixo do escândio e ítrio. Possuem orbitais 4f preenchidos gradativamente a partir teoricamente do cério (tabela 1). Os elementos das séries dos actinídeos estão dispostos no grupo IIIB, no período abaixo dos lantanídeos, sendo análogos aos mesmos. A configuração eletrônica similar entre ambas as séries confere-lhes propriedades químicas bastante semelhantes permitindo prever o comportamento dos actinídeos a partir do comportamento dos lantanídeos e vice-versa, restrições feitas ao estado de oxidação (CHAPMAN; SMELLIE,1986).

Os raios iônicos dos lantanídeos são relativamente largos e comparáveis aos actinídeos (figura 2 e tabela 2). Os raios iônicos dos átomos e dos íons lantanídeos decrescem suavemente com o aumento do número atômico, mais pronunciadamente entre o Nd e o Sm, e entre Gd e Tb, devido à ligeira expansão dos orbitais simetricamente preenchidos. Este fenômeno é denominado contração lantanídea e sua magnitude permite que os raios do Ho^{3+} e Er^{3+} atinja as proporções do Y^{3+} .

Tabela 1 - Configuração eletrônica e dados dos lantanídeos, urânio e tório *

Simbolo	nome	Z	peso atômico	configuração
La	lantâneo	57	138,91	[Xe]5d16s ²
Ce	cério	58	140,12	[Xe]4f ² 6s ²
Pr	praseodímio	59	140,907	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd	neodímio	60	144,24	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm	promécio	61	145 ^{**}	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm	samário	62	150,35	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu	europio	63	151,25	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd	gadolínio	64	157,25	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb	térbio	65	158,924	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy	disprósio	66	162,50	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho	holmio	67	164,930	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er	érbio	68	167,26	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm	túlio	69	168,934	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb	itérbio	70	173,04	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu	lutécio	71	174,97	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
U ^{**}	urânio	92	238.03	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²
Th ^{**}	tório	90	232.04	[Rn] 6d ² 7s ²

fontes: *COELHO, 1990; HENDERSON, 1996. ** COTTON; WILKISON, 1976.

Figura 2 - Raio iônico x número atômico dos ETRs (GILL,1989).

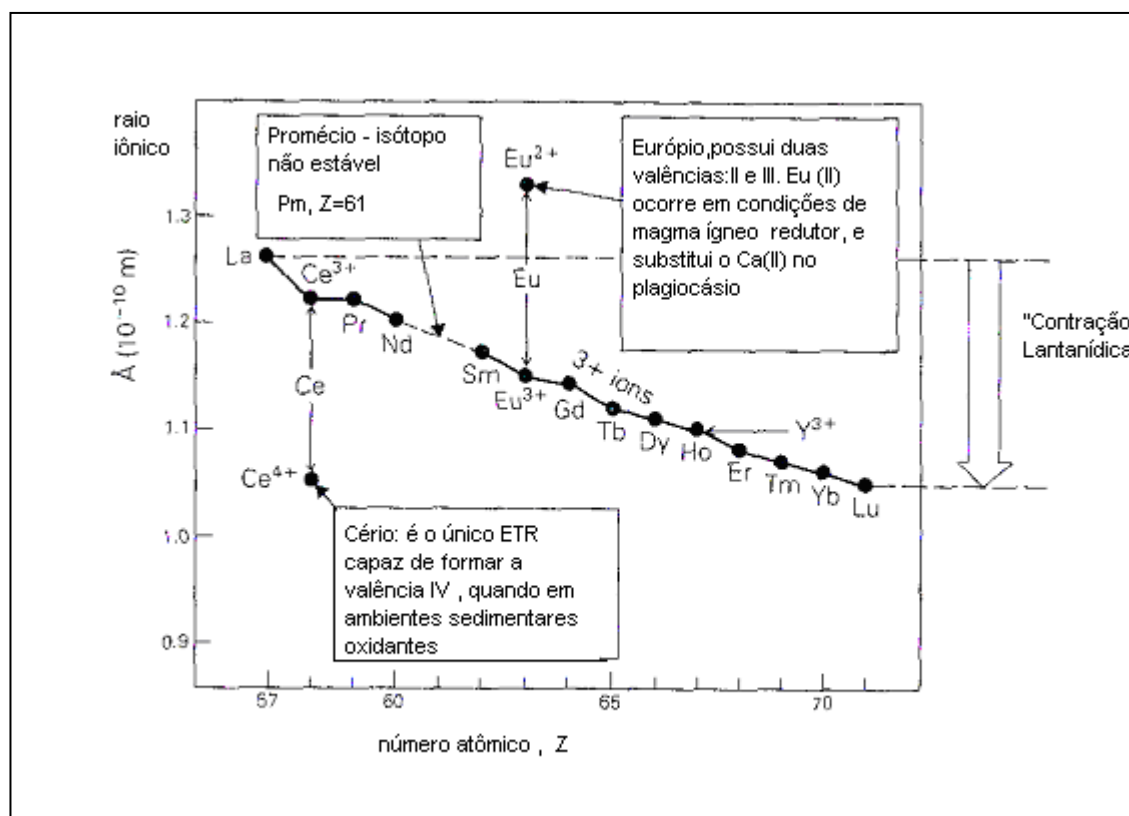


Tabela 2: Raio iônico para íons Ln^{m+} e An^{m+} para $\text{NC}=\text{VI}^*$

$\text{Ln}^{(a)}$	r (nm)	$\text{An}^{(b)}$	r (nm)
Y^{3+}	9.0	Ac^{3+}	11.1
La^{3+}	10.32	Th^{4+}	9.0
Ce^{3+}	10.1	Pa^{4+}	9.6
Pr^{3+}	9.9	U^{3+}	10.3
Nd^{3+}	9.83	U^{4+}	9.3
Sm^{3+}	9.58	Np^{3+}	10.1
Eu^{3+}	9.47	Np^{4+}	9.2
Gd^{3+}	9.38	Pu^{3+}	10.0
Tb^{3+}	9.23	Pu^{4+}	9.0
Dy^{3+}	9.12	Am^{3+}	9.9
Ho^{3+}	9.01	Am^{4+}	8.9
Er^{3+}	8.90	Cm^{3+}	9.85
Tm^{3+}	8.80	Cm^{4+}	8.8
Yb^{3+}	8.68	Bk^{3+}	9.8
Lu^{3+}	8.61	Cf^{3+}	9.77
Ce^{4+}	8.7		
Eu^{2+}	11.7		

* Ln = lantanídeos; An = actínídeos; NC = número de coordenação; r =raio iônico
a)HENDERSON, 1996; b)COTTON; WILKISON,1976

Apenas poucos cátions possuem, na mesma coordenação, cátions com raio iônico entre o La^{3+} e o Lu^{3+} . Isto inclui o Na^+ (10,2 nm), o Ca^{2+} (10,00 nm), o Y^{3+} (9,0 nm). Íons mais largos que o La^{3+} são o Sr^{2+} (11,8nm) e o Ba^{2+} (13,5nm) e menores que o Lu^{3+} , o Zr^{4+} (7,2 nm) e o Hf^{4+} (7,1 nm).

As reações de substituição nos cristais mineralógicos envolvem os cátions largos, como cálcio ou estrôncio, mesmo que haja necessidade de balanceamento de cargas secundário. Nesta matriz, o estado de oxidação mais estável é (III), porém existe para o európio o estado de oxidação II e para o cério o estado de oxidação IV. Os compostos de Eu(II) costumam ser mais solúveis, e os de Ce(IV) mais insolúveis.

Os ETR são elementos muito eletropositivos, logo seus compostos são geralmente iônicos. Formam minerais constituídos por óxidos, haletos, carbonatos, fosfatos e silicatos,

com quantidades menores de borato, arsenato, porém não sulfetos. Isto está de acordo com a classificação de Pearson, que os considera cátions duros, capazes de interagir apenas com bases duras (tabelas 3 e 4).

Tabela 3 - Classificação de algumas espécies de ácidos segundo Pearson (1968)

Ácidos duros	Ácidos Brandos
H^+ Li^+ Na^+ K^+	Cu^+ Ag^+ Au^+ Tl^+ Hg^+ Pd^{2+} Cd^{2+} Pt^{2+} Hg^{2+} CH_3Hg^+
Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+} Mn^{2+}	Pt^{4+} Te^{4+}
Al^{3+} Sc^{3+} Ga^{3+} In^{3+} La^{3+} Gd^{3+} Lu^{3+} Cr^{3+} Co^{3+} Fe^{3+} As^{3+}	Tl^{3+} $Tl(CH_3)_3$ $Ga(CH_3)_3$ $GaCl_3$ $GaBr_3$ Gal_3
Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} Th^{4+} U^{4+} Pu^{4+} Ce^{4+} Hf^{4+} WO^{4+} Sn^{4+}	RS^+ RSe^+
UO_2^{2+} VO^{2+} MoO^{3+}	I^+ HO^+ RO^+
	I_2 Br_2 ICN
	trinitrobenzeno, quinonas, RO^- RO_2^-
	M^0 (átomos metálicos)
Ácidos intermediários	
Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Pb^{2+} Sn^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+} Rb^{3+} Ir^{3+} $B(CH_3)_3$ SO_2 NO^+ Ru^{2+} Os^{2+} R_3C^+ $C_6N_5^+$ GaH_3	

Tabela 4 - Classificação de algumas espécies de bases segundo Pearson (1968)

bases duras	bases brandas
H_2O OH^- F^-	R_2S RSH RS^-
CH_3COO^- PO_4^{3-} SO_4^{2-}	I^- SCN^- $S_2O_3^{2-}$
Cl^- CO_3^{2-} ClO_4^- NO_3^-	R_3P R_3As $(RO)_3P$
ROH RO^- R_2O	CN^- RNC CO
NH_3 RNH_2 N_2H_4	C_2H_4 C_6H_6
	H^- R^-
Bases intermediárias	
$C_6H_5NH_2$ C_5H_5N N_3^- Br^- NO_2^- SO_3^{2-} N_2	

A sutil diferença entre os raios iônicos permite que os elementos terras raras se concentrem de forma singular. Existem minerais ricos em lantanídeos com números atômicos entre 57 e 62 (grupo do cério) e outros com números atômicos mais pesados (grupo do ítrio). As principais reservas minerais de lantanídeos estão localizadas em depósitos de bastnaesita, na China e nos EUA. As outras reservas são principalmente monazíticas, e estão localizadas nas jazidas sedimentares do perímetro do oceano Índico, como a Austrália, África do Sul,

Índia, etc. No Brasil, a monazita tem-se encontrado nos depósitos praieiros, tais como os existentes em Espírito Santo e Rio de Janeiro. Dentre as jazidas ígneas pode-se verificar referências de bastnaesita, torugomita e cerianita no complexo do Morro do Ferro, Poços de Caldas-MG (DE FIGUEIREDO, 1987). Atualmente, no entanto, existe um interesse crescente no conteúdo das ETR encontrados em lateritas, formados por complexos alcalinos ricos em ETR (MORTEANI; PREINFALK,1996).

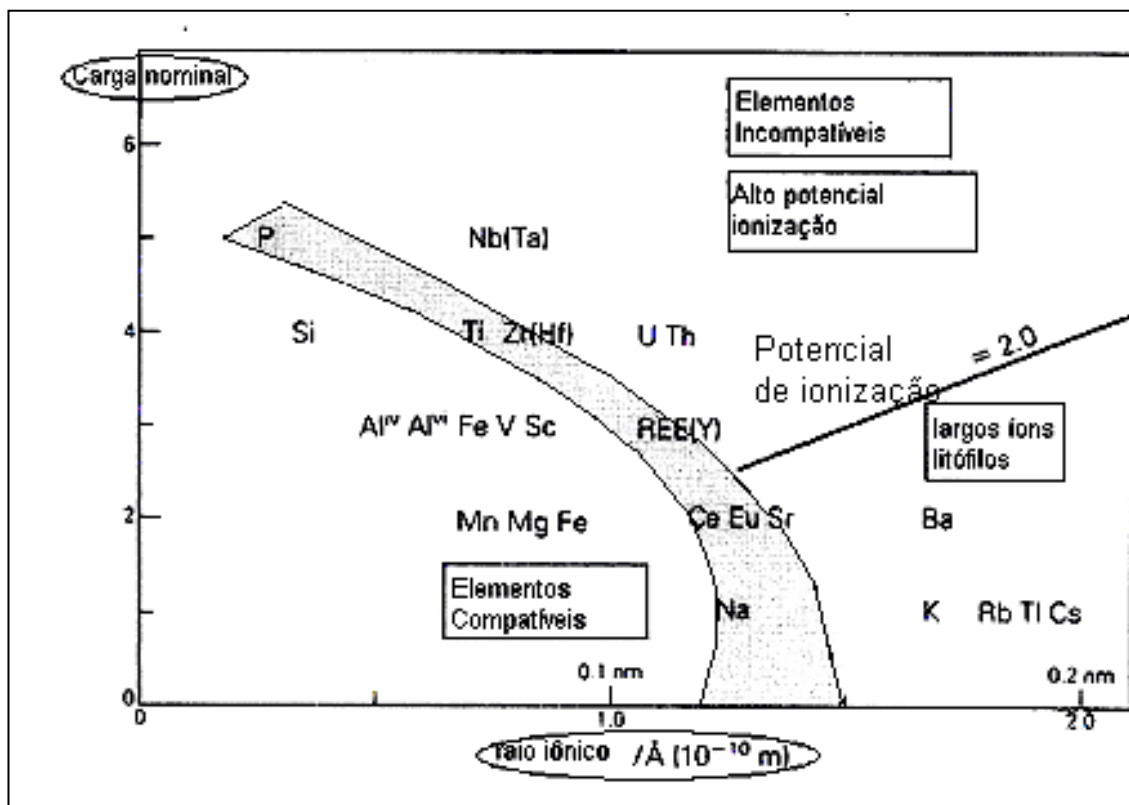
Tabela 5 - Minerais contendo Elementos das Terras Raras (ARARIPE,1991)

Mineral	Fórmula
Baestnaesita	CeFCO_3
Monazita	$(\text{Ce,Y})\text{PO}_4$
Xenotima	YPO_4
Apatita	$(\text{Ca,Ce})_5((\text{P,Si})\text{O}_4)_3(\text{O,F})$
Pirocloro	$(\text{Na,Ca,Ce})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$
Fergusonita	$(\text{Y,Ce,U,Th,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$
Samarskita	$(\text{Y,Ce,U,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$
Euxenita	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$
Alanita	$(\text{Ca,Ce,Th})_2(\text{Al,Fe,Mn,Mg})_9(\text{SiO}_4)_9\text{OH}$
Cerita	$\text{CaCe}_6\text{Si}_9\text{O}_{19}$
Fluorcerita	CeF_3
Branerita	$(\text{U,Ca,Fe,Y,Th})_9(\text{Ti,Si})_5\text{O}_{16}$
Gadolinita	$\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Zirconita	$(\text{Zr,Th,Y,Ce})\text{SiO}_4$

Os ETR pertencem ao grupo dos elementos incompatíveis (elementos pré-concentrados no magma residual, ao final da cristalização), devido ao seu largo raio iônico quando comparados com elementos de início de cristalização do magma – e não são facilmente acomodados em estruturas de minerais ígneos ou metamórficos (GILL, 1989; figura 3). Os minerais que os alojam são a titanita, apatita, zirconita, epidoto e granada. Ocorrem também de uma forma mais concentrada em alguns tipos de pegmatitos graníticos e sieníticos, carbonatitos e alteritas (MORTEANI; PREINFALK,1996; Abd El-NABY; SALEH,2003). Nas rochas ígneas os minerais concentradores de ETR são a alanita, monazita

e xenotima, estes últimos podendo existir de forma concentrada em fases detríticas por apresentarem estrutura cristalina forte.

Figura 3 - Localização gráfica dos Elementos Incompatíveis em relação à carga e raios iônicos (GILL, 1989).



A tabela 6 apresenta a composição estimada de diversos tipos de rochas para alguns lantanídeos, urânio e tório. Nas rochas sedimentares, os lantanídeos são mais comumente concentrados em fosforitas e folhelhos. Em geral suas concentrações mais baixas são registradas em rochas ultramáficas e rochas calcáreas. Rochas ácidas geralmente contêm mais tório e urânio do que rochas máficas, e em sedimentos, estes elementos costumam estar mais concentrados em depósitos argilosos do que arenosos, ou carbonáticos (No entanto, alguns tipos de rochas magmáticas alcalinas, tório e urânio são encontrados em até 10^2 mg Kg^{-1}).

Tabela 6 - Taxa de concentração de lantanídeos, urânio e tório em diversos tipos de rochas (KABATA-PENDIAS E PENDIAS,1984)

TIPOS DE ROCHAS	La	Ce	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Yb	Lu	Th	U
Rochas ultramáficas (dunitas,peridotitas, piroxênios)	0,X-2	0,X – 3	0,X	0,01 a 0,X	0,X	0,X	0,05 a 1	0,X	0,X	0,005	0,003-0,01
rochas máficas (basaltos,gabbros)	2 a 27	4 a 50	0,9-0,7	0,8 a 3,5	2 a 8	0,5 a 1,2	0,9 a 6,9	0,8 a 3	0,X	1a 4	0,3 a 1
rochas intermediárias (dioritos, sienitos)	30-70	60-160	6 a 18	1 a 3	7 a 18	1,1 a 2,8	6 a 13	4 a 7	0,6 a 2	7 a 14	1 a 3
rochas ácidas (granitos,gnaisses)	45-60	80-100	8 a 9	1 a 2	7 a 10	1 a 2,5	5 a 7	3,5 a 4	0,5 a 1	10 a 23	2,5 a 6
rochas ácidas vulcânicas (riolitos trachytes, dacies)	30-150	45-250	6 a 11	1 a 2	4 a 9	1	5 a 8	3 a 5	0,7	15	5
rochas sedimentares argilosas	30-90	55-80	6 a 6,5	1	6,5	1	5	3,5	0,7	11	3,5
folhelhos	34-50	30-90	5 a 7	1	5 a 6,5	1	4 a 6	2 a 4	0,2 a 0,8	12	3,5
arenitos	17-40	25-80	4 a 10	0,7 a 2	3 a 10	2	2,5 a 7	1 a 4	0,8 a 1,2	3	0,5
calcitas, dolomitas	4 a 10	07 a 20	1a 2	0,2 a 0,4	1 a 3	0,2 a 0,4	0,8 a 2	0,3 a 1,6	0,2	2	2,5

Do ponto de vista químico as pequenas variações nos raios iônicos provoca um comportamento similar, expresso na dificuldade de separação dos lantanídeos, que só foi perfeitamente atingida com o avanço da cromatografia de troca iônica. Os lantanídeos foram, a partir de então, separados sobretudo em três subgrupos principais: Lantanídeos leves (ETRL), intermediários ou médios (ETRM) e pesados (ETRP).

Algumas características dos actinídeos relacionadas com os lantanídeos podem ser identificadas: o estado de oxidação 3+ em solução aquosa; a configuração eletrônica análoga para ambas as séries, diferindo apenas pelos subníveis 4f e 5f; contração lantanídica e espectros de absorção semelhantes; tendência à formação de complexos orgânicos e inorgânicos com constantes de formação muito próximas, e, portanto similaridade de seu comportamento químico na série, quando exibem o mesmo estado de oxidação.

No entanto, não se deve pensar que a química dos actinídeos é uma mera reprodução da química dos lantanídeos. Uma diferenciação, por exemplo, é a capacidade de formação de oxossais de alguns de seus elementos. Outra diferenciação é a apresentação de vários números de oxidação para os elementos do meio da série. Tório existe apenas no estado IV em soluções aquosas, enquanto urânio apresenta estados de oxidação III, IV, V e VI. Porém U(III) é facilmente oxidado. Ao contrário do Ce e Eu, a forma mais oxidada do urânio, o U(VI), costuma ser a espécie mais solúvel no ambiente oxidante, pela formação de complexos, e o U(IV) costuma manter-se precipitado na forma de UO_2 no ambiente redutor. Seu comportamento químico em sistemas aquosos ambientais é largamente dominado pela complexação através de íons hidroxila, carbonatos e carboxilatos (KALIN et al., 2005).

Os lantanídeos possuem uma peculiaridade geral a respeito de sua distribuição. O conteúdo terrestre destes elementos decresce com o aumento do peso atômico, e os elementos com número atômico par são mais freqüentes que os elementos com número atômico ímpar - fenômeno denominado “Oddo-Harkins effect”. Ele é causado devido à maior estabilização dos núcleos relacionados ao número atômico par, durante sua nucleossíntese. Portanto, para efeitos de percepção de distribuição num determinado ambiente, é melhor mostrar o perfil da distribuição destes elementos de forma normalizada, em relação à composição crustal, condritos ou folhelhos antigos (“*shales*”).

A tabela 7 apresenta as médias estimadas por Condie (1996) e alguns outros autores, da Composição Crustal Continental Superior da Terra (VMC= valores médios crustais ou UCC, do inglês *upper continental composition*). A maior parte das concentrações dos elementos ETR para os modelos de Condie são bastante similares às estimativas de Taylor e

McLennan (1985) e Shaw et al. (1986). Existem algumas diferenças como para alguns dos elementos de alto campo (HFSE)*, como Nb e Ta, revistas por Barth et al. (2000).

Quando normalizados em relação a condritos ou compostos de folhelhos norte americanos (tabela 8), os elementos terras raras mostram padrões em que os ETRL são mais enriquecidos que os mais ETRP; o elemento Eu é subtraído em relação aos seus elementos adjacentes na série, devido à sua maior solubilidade, apresentando anomalias negativas de Eu (figuras 4a e 4b), embora alguns minerais individuais mostrem anomalias positivas, devido à incorporação preferencial de Eu(II), como produtos de eventos hidrotermais (FERNANDES et al., 2003; VERÍSSIMO et al., 2003).

* do inglês *high field strenght elements*

Tabela 7 - Composição Química da Crosta Continental Superior

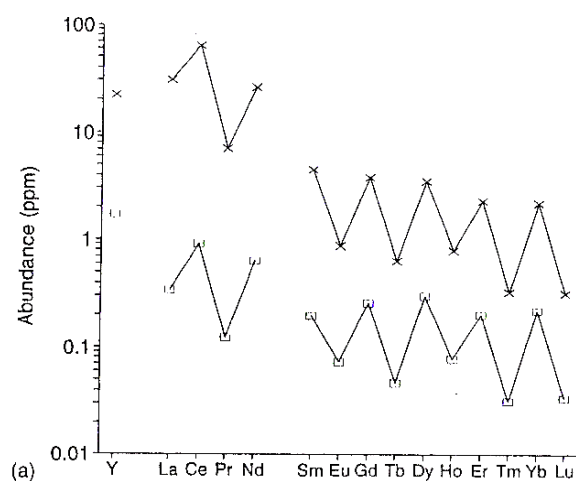
	Modelo da Restauração Condie (1996)	Modelo do Mapa Condie (1996)	T&McLen nan, (1985)	Shaw et al, (1986).
S iO ₂ (%)	66,3	66,2	66	64,93
T iO ₂ (%)	0,54	0,55	0,5	0,52
A l ₂ O ₃ (%)	14,87	14,96	15,20	14,63
F eO _T (%)*	4,68	4,70	4,50	3,97
M gO(%)	2,46	2,42	2,20	2,24
C aO(%)	3,55	3,60	4,20	4,12
K ₂ O(%)	2,85	2,73	3,40	3,10
P ₂ O ₅ (%)	0,12	0,12	0,17	0,15
R b**	87	83	112	110
S r	269	289	350	316
B a	626	633	550	1070
P b	18	17	20	17
T h	9,1	8,6	10,7	10,3
U	2,4	2,2	2,8	2,5
Z r	162	160	190	237
H f	4,4	4,3	5,8	5,8
N b	10,3	9,8	25	26
T	0,82	0,79	2,2	5,7

a				
Y	25	24	22	21
L	29	28,4	30	32,3
a				
C	59,4	57,5	64	65,6
e				
N	26,9	25,6	26	25,9
d				
S	4,83	4,59	4,5	4,51
m				
E	1,05	1,05	0,88	0,94
u				
G	4,45	4,21	3,8	2,79
d				
T	0,69	0,66	0,64	0,48
b				
Y	2,02	1,91	2,2	1,47
b				
L	0,34	0,32	0,32	0,23
u				
S	13,4	13,3	11	7
c				
V	86	86	60	53
C	112	104	35	35
r				
C	18	18	10	12
o				
N	60	56	20	19
i				

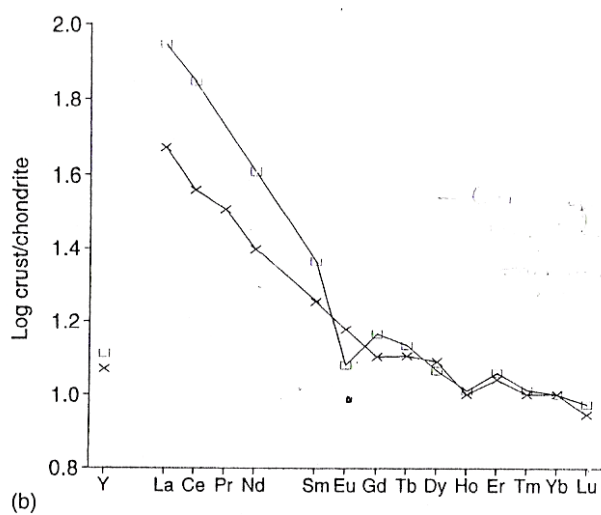
*FeO_t óxido de ferro total ; ** Valores para elementos menores em partes por milhão.

Figura 4 - Abundância Crustal de ETRs (HENDERSON, 1996).





a - na Crosta superior (x) e em condritos (□)



b- Normalização em relação a condritos para crosta superior (□)
e volume de crosta (x)

Tabela 8 - Concentração (em mg.Kg^{-1}) de ETR em amostras compostas de 12 condritos e composto de Folhelhos Norte-americanos (HENDERSON,1996)

Elemento	12 condritos ^a	North American Shales Composite ^b
Y	1,7	
La	0,34	32
Ce	0,91	73
Pr	0,121	7,9
Nd	0,64	33
Sm	0,195	5,7
Eu	0,073	1,24
Gd	0,26	5,2
Tb	0,047	0,85
Dy	0,3	-
Ho	0,078	1,04
Er	0,2	3,4
Tm	0,032	0,5
Yb	0,22	3,1
Lu	0,034	0,48

a) WAKITA, REY ; SCHMITT, 1971, relatório não publicado.

b) HASKIN, L.A.; HASKIN, M.A.; FREY, F.A.; WILDEMAN, T.R., Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: **Origin and Distribution of the Elements I.** (ed: L.H. Ahrens), 1968, p.889-911, Pergamon, Oxford.

Embora os ETR sejam considerados classicamente como imóveis (na tabela de labilidade dos elementos frente ao intemperismo químico), sabe-se atualmente que eles possuem uma mobilidade razoável, quando comparados a elementos mais imóveis, como tório e zircônio. Evidências indiretas da mobilidade relativa dos ETR estão nas mudanças no perfil da distribuição com o processo de intemperismo, especialmente na laterização e formação mineral secundária (KOPPI, 1996; VAN DER WEIJDEN; VAN DER WEIJDEN, 1995; DOSSIN, 1987; NESBITT, 1997), e no transporte em solos através de águas subterrâneas (FIGUEIREDO, 1987; DIA et al., 2000). Sua mobilidade é controlada pela diferença entre os raios iônicos, presença de complexantes e a natureza do meio de adsorção, o que resulta em seu fracionamento diferenciado em relação à fonte geoquímica. Este fenômeno é denominado *coerência geoquímica*.

Em geossistemas da faixa litorânea dos países, sobretudo de clima tropicais, o intemperismo químico ocorre por conta dos complexantes existentes na água de percolação das rochas em alteração. Em geral costumam ser maiores as constantes de formação com os ETRP, especialmente para ligantes inorgânicos, devido à maior carga nuclear efetiva. Os ligantes incluem carbonatos, sulfatos e matéria orgânica; cloretos, fluoretos e hidróxido complexam em menor grau. Durante o desgaste das rochas o urânio tem sido solubilizado na forma de U(VI), sobretudo como carbonato complexo do íon uranil, UO_2^{2+} . Tório é solubilizado na forma de complexos orgânicos. A mobilidade de ambos é limitada, no entanto, devido à formação de diversos compostos menos solúveis, entre fosfatos e óxidos, e adsorção em argilas e matéria orgânica (ALLARD, 1984; IVANOVICH; MURRAY, 1992).

Comparado com a rocha mãe o saprolito costuma vir pré-concentrado com os ETRs de sua composição mineralógica, porém, devido à sua menor velocidade de adsorção e maiores constantes de formação de complexos, percebe-se uma lixiviação preferencial dos mais pesados próximo ao topo do solo, podendo haver enriquecimento relativo dos elementos leves em relação aos pesados. Eu(II) é mais facilmente lixiviado dos minerais que os trivalentes ETR e o padrão na rocha residual poderá mudar (BRAUN, 1998; OLIVEIRA et al., 2003).

A cinética de adsorção em caolinita e esmectita foi abordada por Coppin et al. (2002), encontrando-se um comportamento contrastante com o esperado em ambientes naturais, mas de acordo com o esperado pela química dos lantanídeos. Nos experimentos em batelada, a cinética observada a baixas forças iônicas ($I=0,025$) apresentou uma menor dependência do pH e constante de adsorção praticamente independente ao longo da série dos lantanídeos. A cinética de adsorção em força iônica maior ($I=0,5$) mostrou-se dependente do pH e da natureza do mineral, com maiores valores para a esmectita; a adsorção aumenta gradualmente na direção dos lantanídeos mais pesados, espelhando o efeito da contração lantanídica. Estes resultados evidenciam a dificuldade de utilizar os elementos terras raras como traçadores naturais para impactação antrópica ou para o comportamento geoquímico de radionuclídeos análogos. A diferença de comportamento entre forças iônicas diferentes e o contraste com os registros da literatura sugere o não entendimento completo do fracionamento dos ETR em ambientes naturais, sobretudo aquosos.

Colóides argilosos têm sido analisados no que diz respeito à sua relevância na migração de radionuclídeos (MISSANA et al., 2004). Como já citado anteriormente, para os lantanídeos, na ausência dos ligantes, a afinidade por adsorção em colóides aumentaria dos leves para os pesados, porém na presença dos ligantes, e é o caso da maior parte das condições ambientais, a cinética de adsorção parece ser preferencial para os LREE,

favorecendo sua retirada por coagulação. No estudo supracitado, Coppin et al. apresentam, no entanto, a disponibilização dos lantanídeos em fase aquosa, através da solubilização parcial das argilas, sendo praticamente de igual valor para La e Yb, Sm, Gd e Dy, e bastante acrescido para Nd, em relação à caolinita. Os resultados apontam que microcaolinitas presentes em fase coloidal devem apresentar importante papel para o transporte, e fracionamento dos ETR em águas.

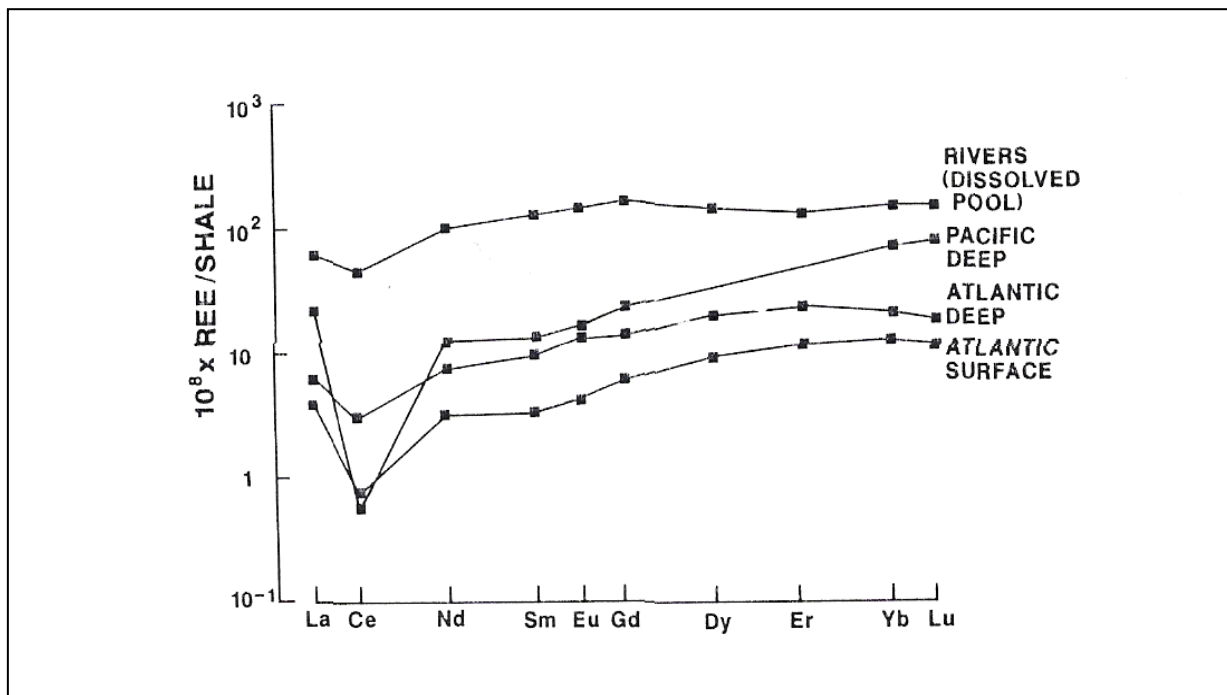
Carbono orgânico dissolvido (DOC) e ETR estão positivamente correlacionados de acordo com estudos em águas do pântano Great Dismal, em Virgínia (JOHANESSON et al., 2004). Utilizando-se o recurso de modelagem, com os parâmetros locais, os autores sugerem que a fração maior dos ETR encontrados nas águas do Great Dismal estaria ligada à matéria orgânica; o restante ocorreria como íons aquosos e, em uma menor extensão, como sulfatos e carbonatos complexos, o que depende do pH.

Apesar do aparecimento de dúvidas ainda sem respostas ligadas à natureza coloidal em estudo, o monitoramento de processos geoquímicos em rios, estuários e águas oceânicas vêm utilizando os elementos terras raras como traçadores em rios e estuários e águas marinhas (ARAÚJO et al., 2002; SILVA et al., 2001; DIA et al., 2000; DUPRÉ et al., 1996; HALL, 1995; KONHAUSER et al., 1994; GOUVEIA, 1993; SHOLKOVITZ, 1993; OWEN; OLIVAREZ, 1988). De forma geral, os rios possuem maiores concentrações de ETR que as águas marinhas devido à larga escala de remoção destes elementos em águas de maior salinidade nos estuários. Sholkovitz (1993) registrou extensiva remoção dos ETRs em regiões de baixa salinidade do rio Amazonas, como um fator chave comum a todos os estudos prévios em condições similares. Coagulação dos colóides fluviais, induzida pela maior concentração de sais, durante a mistura de águas, tem sido estabelecido como mecanismo responsável pela remoção de ETR dissolvidos e de ferro. Esta remoção parece ser mais significativa para os $ETRL > ETRM > ETRP$, com exceção do Ce que tem a maior porcentagem de remoção, podendo estar relacionada com a produtividade biológica. Portanto, os processos estuarinos não apenas reduzem acentuadamente o fluxo efetivo de ETRs dissolvidos para o oceano, como também modifica a abundância relativa entre os mesmos (SHOLKOVITZ, 1993).

Na medida em que o conceito de fração coloidal vem se aplicando a tamanhos menores de partículas, novos padrões de fracionamento podem ser encontrados. Enriquecimento de ETR médias foi encontrado na fração coloidal abaixo de 0,04 micras do rio Chao Phraya, da Tailândia (NOZAKI et al., 2000). Enriquecimento das terras raras médias também foi encontrado nas águas ricas em DOC do pântano Great Dismal (fração dissolvida < 0.45

micras), sugerindo um papel diferencial da matéria orgânica no fracionamento dos ETRs (JOHANESSON,opus cit.).

Figura 5 - Padrão de abundância de ETRs normalizado em relação aos folhelhos, para diversas águas e águas fluviais oceânicas (EDDERFIELD ET AL,1990).



Os ETR foram sugeridos como indicadores antrópicos sobretudo para a década de 60, durante a qual elementos terras raras leves foram utilizados em zeólitos para processos de

craqueamento catalítico em refinarias de petróleo (OLMEZ et al.,1991; OLMEZ; GORDON,1985, apud* RAVICHANDRAN, 1996). Tal indicação, porém deve ser vista com reserva, pela complexidade da atuação dos ETR diante dos parâmetros ambientais. Ravichandran não encontrando o enriquecimento esperado destes elementos em Sabine-Netches, no golfo do México, sugeriu que o curto tempo de residência hidráulica, alto teor de matéria orgânica (DOC), e baixa salinidade do estuário contribuíram para a exportação dos ETR para fora do mesmo. Incluindo os elementos terras raras em seus estudos multielementares de amostras de sedimentos dos estuários da costa leste da Índia, Ramesh et al. (1999) identificaram como fatores importantes de fracionamento e associação entre os elementos abordados o intemperismo continental, oriundo através da bacia de drenagem, processos estuarinos complexos controlados pela salinidade, bem como a impactação antrópica.

Dentre os sistemas estuarinos situam-se os manguezais, ecossistemas existentes ao longo de toda a costa de regiões de climas tropical e subtropical. São planícies compostas de sedimentos argilosos e arenosos que recebem águas do continente, com seus produtos de lixiviação mecânica e química, bem como as águas de inundação das marés. Possuem vegetação típica, geralmente *Rizophora*, *Laguncularia* e *Avicennia*. Apresentam importante papel de estabilização costeira e ambiente de nutrição de representantes da aquacultura (LACERDA, 1998).

Os solos lamosos dos manguezais são formados em condições salobre até alta salinidade, sendo geralmente cobertos por vegetação densa, contendo abundante matéria orgânica, saturação com água e característica redução anaeróbica de sulfato da água do mar, através da atividade bacteriana. O ferro disponível, oriundo de óxidos férricos ou minerais ferro-silicatos, é fixado como pirita. Aeração eventual destas piritas resulta em ácido sulfúrico (Van BREEMEN, 1976). Esses terrenos tornam-se o local estoque de metais em seus sedimentos, com alto caráter adsortivo, que permitem traçar processos geoquímicos e ecológicos de interesse (LIMA,1987; QUEIROZ, 1989; SILVA,2001). Entre tais processos, é possível perceber a impactação antropogênica, bem como a entrada e exportação de metais para água do mar. No entanto, é preciso haver um conhecimento dos níveis e fontes naturais dos metais encontrados no sedimento.

* apud: OLMEZ,I; GORDAN,G.E. Rare earths: atmospheric signatures for oil fired power plants and refineries. **Science**, 229, p.966.

OLMEZ,I.; SHOLKOVITZ,E.R.; HERMAN,D; EGANHOUSE,R.P. *Rare earth elements in sediments off southern California: a new anthropogenic indicator*. **Environmental Science Technology**, 29, p.1495-1503, 1995.

Partindo-se desta perspectiva, esta pesquisa propôs a quantificação de ETRs, urânio e tório, entre outros elementos, em uma bacia de drenagem de deságüe em manguezal, procurando traçar a assinatura geoquímica de seus sedimentos

3 OBJETIVOS E METAS

A impactação antrópica tem sido motivo de acompanhamento nos manguezais da Baía de Sepetiba, gerando um acúmulo de informações valiosas no entendimento da biogeoquímica de metais traços nos últimos 25 anos. No entanto, até pouco tempo, os estudos se referiam aos denominados metais pesados (metais de transição não ferrosos, de larga utilização industrial), cuja toxicologia está bem estabelecida (MACHADO, 2004; BASTOS, 2003; MACHADO et al., 2002a; MACHADO et al., 2002b; LACERDA, 1998a; LACERDA, 1998b; BARCELLOS, 1997; LACERDA et al., 1991, 1988 e 1987; PATCHNEELAM et al., 1987).

Pires (1999) apresentou a caracterização química multielementar dos primeiros 10 cm de uma coluna de sedimento de Coroa-Grande, Baía de Sepetiba. Canesin (2002) quantificou Ce, Eu e Sm em sedimentos de Itacurussá, especificamente no canal de maré, encontrando alguma correlação com manganês, bem como biofilmes extremamente enriquecidos nestes elementos (CANESIN et al., 2000; CANESIN, 2002). Pellegati (1999) procurou verificar a associação entre elementos traço como ETR, U e Th com elementos contaminantes, em especial o Zn, na região de Coroa-Grande e mais a leste, na região industrializada. Os resultados indicaram algum enriquecimento em ETR apenas para a estação da área industrializada, porém nenhuma correlação entre lantanídeos, Th e U e Zn. Os autores atribuíram a falta de correlação com os elementos antrópicos à influência de outras fontes para os ETRs, como contribuição da litologia, e processos de transporte subterrâneo (WASSERMAN et al., 2001).

Observando a necessidade de maiores esclarecimentos sobre as fontes geológicas dos elementos das terras raras para a assinatura dos sedimentos da Baía de Sepetiba, este trabalho visou verificar a distribuição dos elementos terras raras, urânio e tório na bacia de drenagem do rio Itingussú – Coroa-Grande, que deságua numa Floresta de Manguezal da Baía de Sepetiba, onde já se estabeleceram diversos estudos (opus cit.). A pesquisa parte da hipótese de que, nesta pequena bacia, o principal contribuinte para os elementos das terras raras, urânio e tório, é litológico.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Estudar as variações espaciais do conteúdo de elementos terras raras, tório, urânio entre outros elementos também determinados pela técnica analítica, de rochas metamórficas e intrusivas da bacia de drenagem do rio Itingussú.
- b) Determinar as concentrações dos elementos citados em alterações de rochas que representem o solo local e em sedimentos de manguezais da região e investigar sua assinatura geoquímica;
- c) Aplicar a Análise Estatística de Multivariáveis para classificar os grupos de amostras de acordo com sua composição química e discriminação de fatores de influência no transporte de seus elementos químicos até um sistema de manguezal.

3.2 METAS

- a) Aplicação do método multielementar de Análise Instrumental de Ativação com Nêutrons, que permite determinar simultaneamente mais de 20 elementos químicos, a amostras geológicas da Baía de Sepetiba.
- b) Através do estudo dos ETR, U e Th em rochas matrizes da bacia de drenagem do Itingussú e nos sedimentos dos manguezais adjacentes, para contribuir para o conhecimento da biogeodinâmica deste ambiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE ESTUDO

A bacia de drenagem do rio Itingussú (figura 6) localiza-se entre 22°54'-22°55' de Latitude e 44°53'- 43°55' de Longitude, no distrito de Coroa-Grande, município de Itaguaí, Baía de Sepetiba. Sua drenagem ocorre através de uma formação granítica pré-cambriana. Corta a serra de Coroa-Grande, com uma inclinação média, capaz de formar quedas d'água. A leste se encontra a Serra contígua de Itacuruçá; e ao norte, a Serra da Mazomba, que se declina abruptamente na direção oposta, compondo a bacia do rio Mazomba, independente do Itingussú.

Em termos geológicos a região situa-se dentro do chamado Complexo Rio Negro, apresentando em sua litologia o migmatito bandado com paleossoma de biotita gnaiss e neossoma granitóide. Os sedimentos costeiros surgiram no período do Quaternário, e são constituídos por sedimentos fluviais, de mangue e marinhos (CASTRO et al.,1984; FONSECA et al., 1998).

A maior parte da área de drenagem (em torno de 7 km²) fica acima de 200 m sobre o nível do mar, atingindo um máximo de 600 m de altura. Abaixo de 200 m, na região de alúvio, é difícil definir o mapeamento da bacia, mas no total não deve ultrapassar os 10 Km², constituindo-se de uma bacia de drenagem pequena, cujo fluxo total depende das chuvas, da retenção da água pelo solo e escape pelas águas de infiltração.

O solo é composto sobretudo pelos oxihidróxidos de ferro e alumíniossilicatos, estando classificado entre cambisol e latossol (DE MELLO,1993).

O clima da região é tropical, quente e úmido, com maior pluviosidade durante a época de verão (novembro a março) e uma época mais seca no inverno, ou seja, em meados do ano (SILVA , 1994). A precipitação média é de 1500 mm/a e evaporação em torno de 300 mm/a. A vegetação é de Mata Atlântica, com algumas plantações de bananeiras.

O rio Itingussú apresenta águas claras, frias, e possui vários saltos com altura total de 50 m, quando perpassa a floresta acima de 200 m; depois atravessa uma baixada, área depósitos aluvionares, localizada em Coroa-Grande, desaguando em uma floresta de manguezais, delimitado a leste com a bacia do rio Timirim e a oeste com o rio Botafogo. Entre o Timirim e o Itingussú existem condomínios modestos, recém-construídos, com abastecimento local de água através da barragem do Itingussú, com capacidade de 500.000 L de água. Desde 1996, após uma grande enchente, apenas 1/3 da capacidade parece estar sendo utilizada, devido a mudanças na vazão do rio*.

A oeste do rio Itingussú está o manguezal de Itacuruçá, também denominado Floresta de Itacuruçá em estudos anteriores a respeito do local (OVALLE, 1992). Nesta região o mecanismo de troca de águas se dá pela variação da maré, sofrendo a influência de água doce por precipitação, flutuação do lençol freático ou escoamento superficial, sem a influência de rios. Nela está localizado o canal de maré de Itacurussá (SILVA, 1994), onde foram encontradas duas unidades topográficas distintas: um mangue inferior argilo-arenoso, inundado diariamente pelas águas de maré, apresentando maior densidade de vegetação, sendo colonizado principalmente por *Rhizophora mangle* L., com raros exemplares de *Avicennia schaueriana* Saplf & Leech e *Laguncularia racemia* e Gaertn.R.; e o mangue superior, inundado somente durante as marés de grande amplitude (OVALLE, 1992). No canal de maré parece não haver aportes substanciais de água doce para o mesmo e portanto, é esperado que as águas de maré constituam a fonte principal de elementos adsorvidos nos sedimentos, como sugerido por Lacerda et al.,(1988) e Machado et al., (2002, 2003a, 2003b).

A circulação das águas na Baía de Sepetiba é regida pelo fluxo e refluxo da maré, ocasionando correntes principalmente na direção E-O (MELO, 1996). A figura 7 apresenta o sistema de circulação de correntes. A zona circulada contém a bacia de drenagem do rio Itinguçú. Nota-se, pelo padrão de circulação, que esta zona sofre mais a influência da área urbana do oeste que a área industrial existente ao leste da Baía (MELO,1996). Seu maior problema ambiental tem sido a ocupação irregular da área, com aumento da poluição orgânica nos rios, devido à falta de tratamento de esgotos domésticos, além de lixo domésticos, assoreamento, obstrução dos cursos d'água e destruição de manguezais.(Ministério do Meio Ambiente; Grupo RETIS** apud FRANZ,2004, pg34).

* (<http://www.turismo-rj.com.br/Itaguaí/pontosturisticos.htm>); com.pessoal do técnico local.

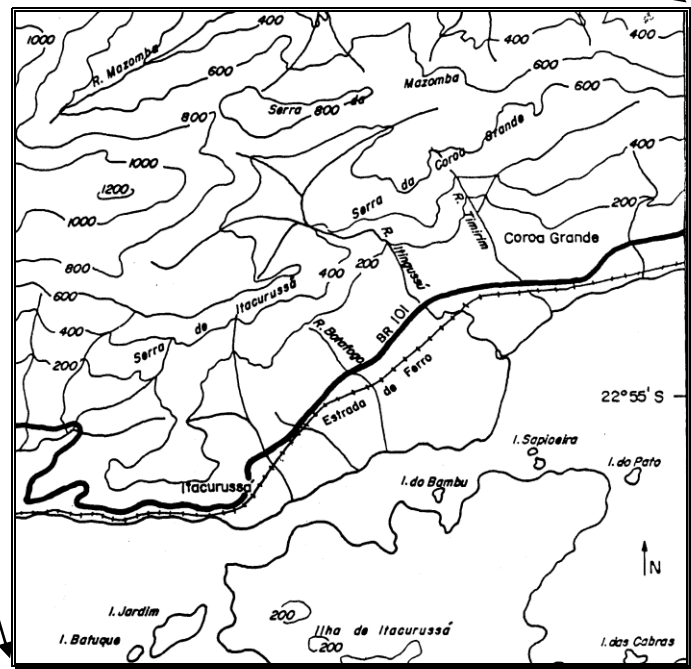
** (apud: <http://www.mma.gov.br/port/se/ecos22.html> ; www.igeo.ufrj.br/fronteiras/trabec/sepetiba.html)

Para a realização desta pesquisa foram coletadas amostras geológicas de rochas e solo da bacia de drenagem do rio Itingussú, bem como três testemunhos de sedimentos do manguezal de desembocadura e adjacências, conforme descrito nas seções a seguir.

Figura 6 - Mapa da Bacia de Drenagem do Rio Itingussú

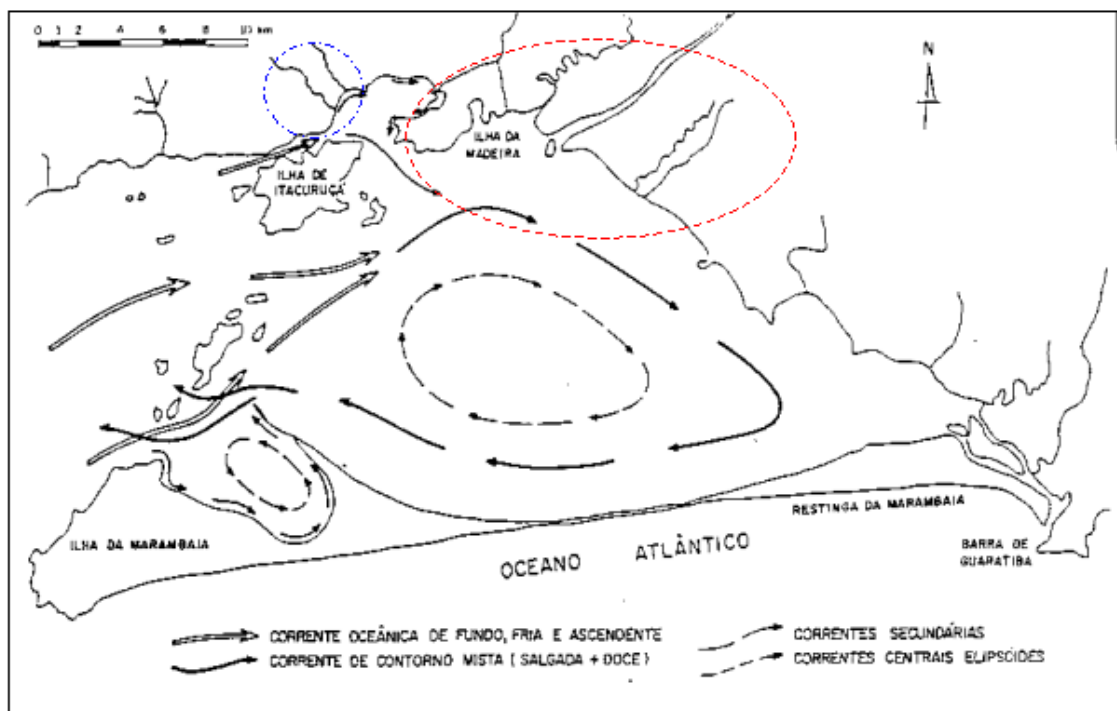


(a) Montagem da visão aeroespacial (EMBRAPA, 2004);



(b) Detalhes topográficos da região em estudo (DE MELLO, 1993).

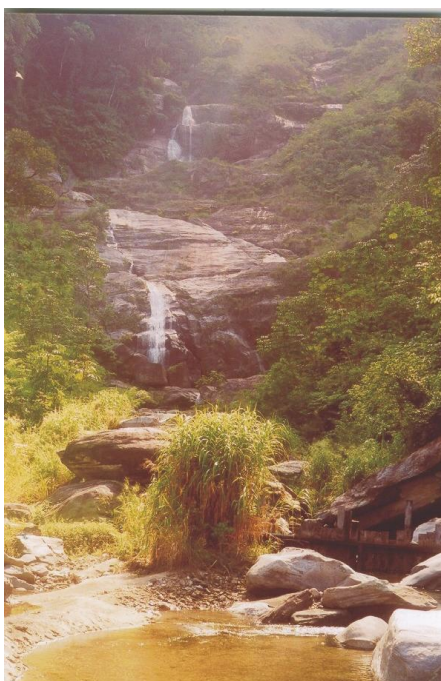
Figura 7 - Sistemas de correntes e marés da Baía de Sepetiba (MELO,1996)



- Área de estudo
- Área industrial



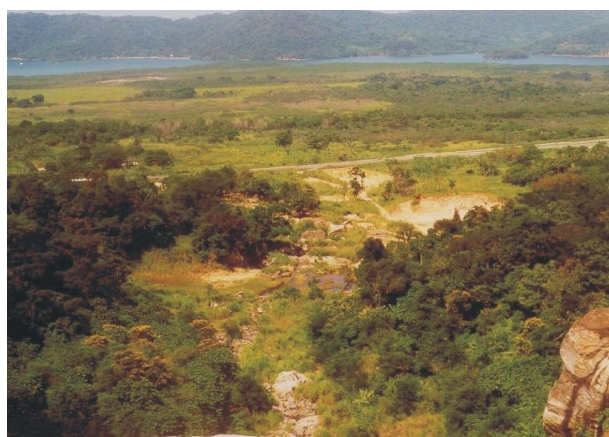
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 8 - Diferentes vistas do local;

(A) Segundo salto da cachoeira;

(B) Vista da represa (época de seca);

(C) Matacões e o mangue de Coroa-Grande no horizonte; vê-se também a Ilha de Itacuruçá

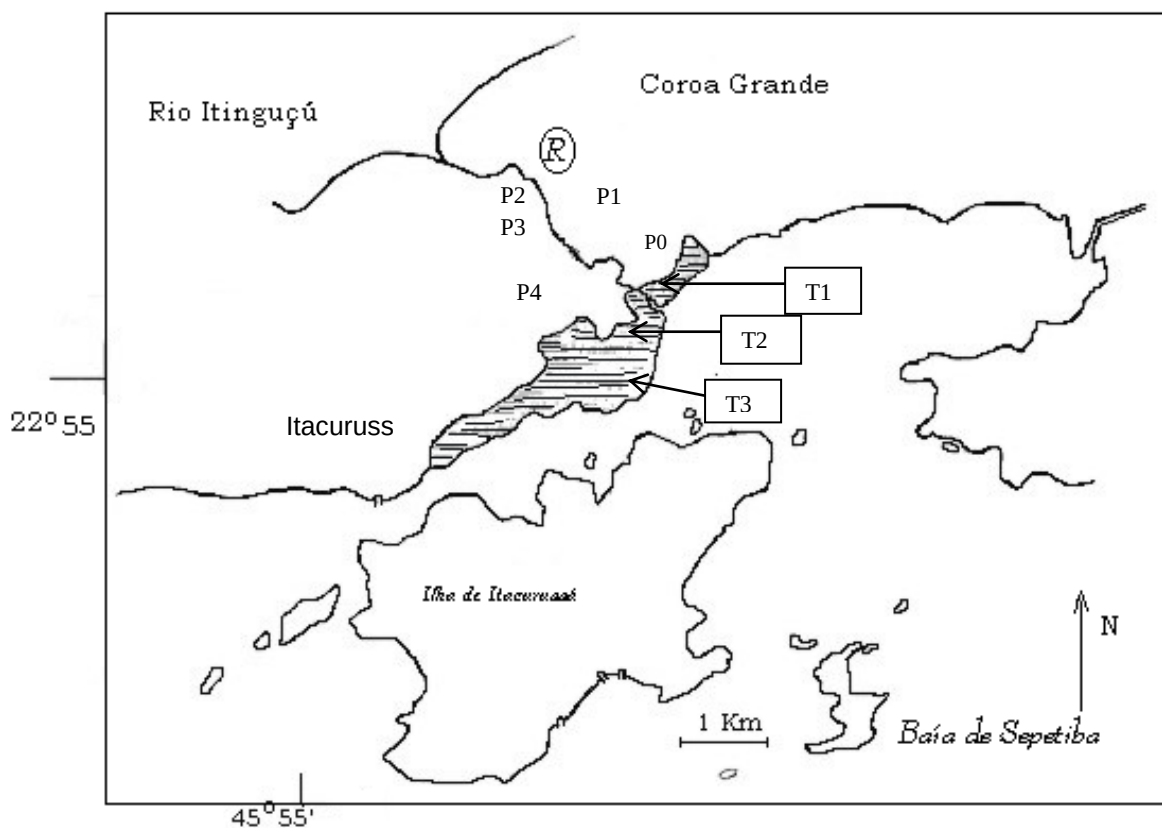
(D) Vista de cortes de solo ao longe, devido à ocupação urbana.

4.2 COLETA DAS ROCHAS

Após a consulta aos mapas geológicos e mapas de pontos de coleta da década de 80, encontrados no Departamento de Recursos Minerais (DRM-RJ), e análise estereoscópica das fotos aéreas (PROJETO FUNDREM,1996), foi delimitada a área de estudo. Assim feito, as amostras de rochas foram coletadas nos segundo e terceiro saltos mais baixos, do Itingussú, devido à dificuldade de acesso à cabeceira (mapa da figura 9). A classificação de campo mostra granodioritos, granitos, gnaisses, pegmatitos, e diabásios (figuras 10, 11,12 e 13). Não foram encontrados cristais maiores que 1 cm, de modo que um volume de 200-300 cm³ foi o máximo coletado neste caso. As rochas foram marcadas segundo a orientação adequada em relação à foliação, a fim de se obter uma área com assembléia mineralógica mais abrangente possível, e cortadas para o preparo de lâminas petrográficas no Laboratório Geológico de Preparo de Amostras da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LGPA-UERJ). Estas foram enviadas ao Centro de Pesquisas e Recursos Minerais para análise petrográfica. Depois, as amostras foram quebradas em britas por martelo de ferro e moídas em moinhos de ágata, segundo protocolo do LGPA (vide apêndice da seção 9.1).

Nesta etapa foram coletadas 12 rochas. Nove na cachoeira (R1 a R9) e mais três amostras ao acaso, dentro do leito do rio, na região mais baixa da cachoeira, próximo ao portão de entrada do caminho que leva ao reservatório de água (amostras R10, R11 e R12). A denominação das amostras de rochas e a descrição de campo estão na tabela 9.

Figura 9 - Mapa de pontos de coleta



(R) - Coleta de Rochas

P0- Ponto 0 da amostra de solos

P1- Ponto 1 da amostra de solos

P2- Ponto 2 da amostra de solos

P3- Ponto 3 da amostra de solos

P4- Ponto 4 da amostra de solos

T1- testemunho do sedimento do Itingussú

T2 - testemunho do sedimento da floresta de Itacurussá

T3 - testemunho do sedimento do canal de maré



- Manguezal da área de coleta

Figura 10 - Detalhe do local de coleta no segundo salto

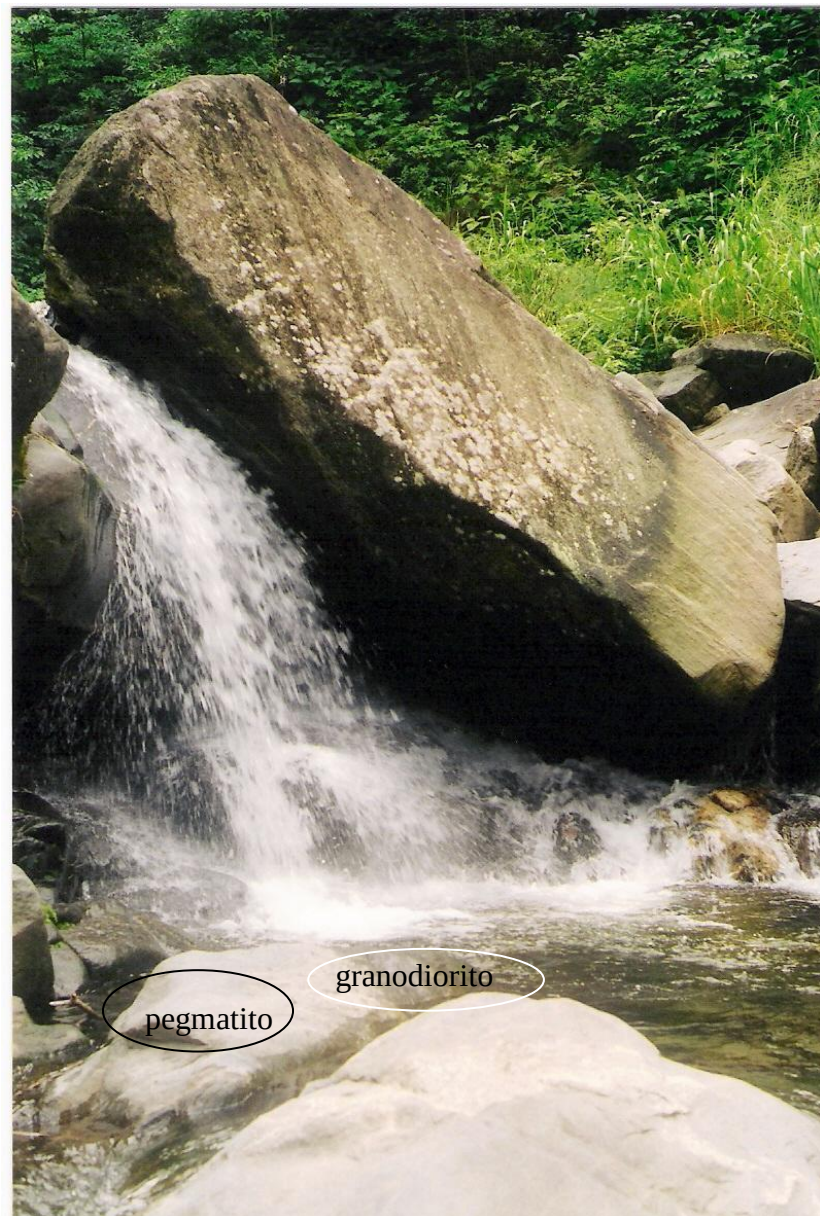
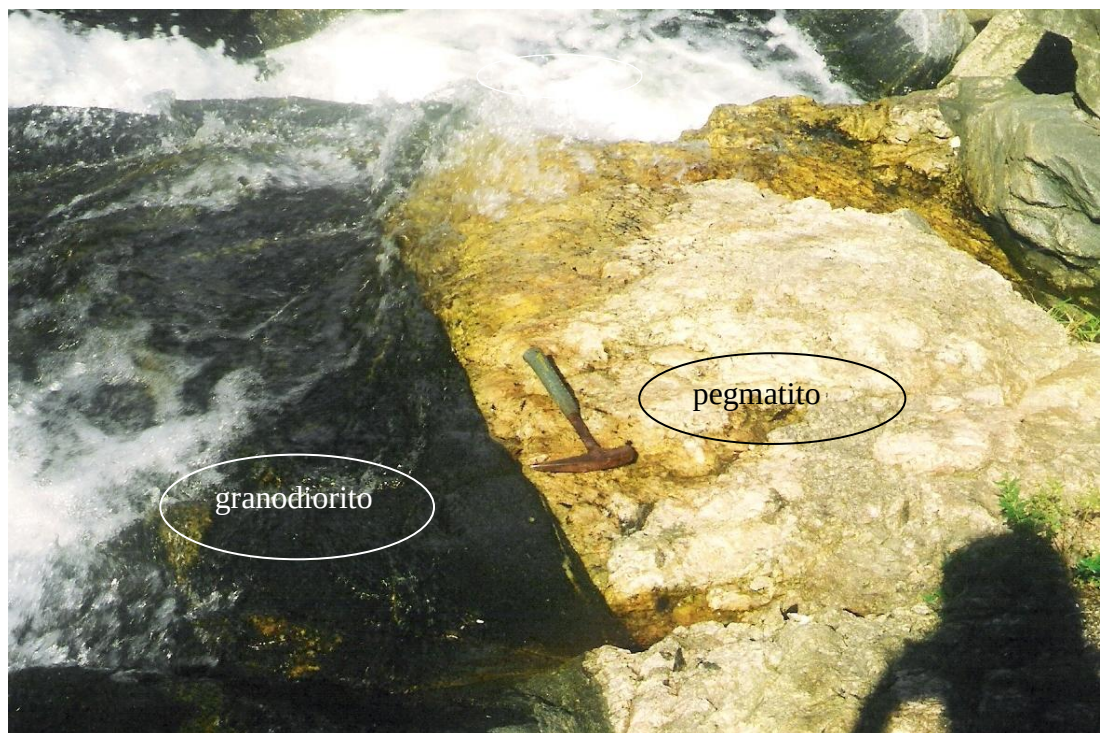


Figura 11 - Detalhe do local de coleta e tipos de rochas diferenciados



Figura 12 - Veio de pegmatito cortando o granodiorito





R1



R2



R3



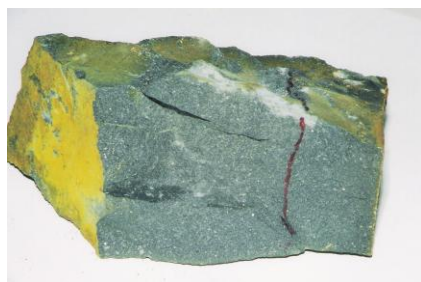
R4



R5



R6



R7



R8



R9

Figura 13 - Fotos das rochas coletadas (não foram colocadas as rochas intemperizadas, recolhidas no leito do rio)

Tabela 9 - Denominação e Descrição de campo dos tipos litológicos coletados:

R1	granodiorito	Rocha mesocrática de granulometria média homogênea de composição granodiorítica
R2	composto mais granítico	Rocha leucocrática, levemente porfiroblástica, (porfiroblastos de feldspato com aproximadamente 1 cm de comprimento do cristal maior)
R3		Rocha granítica hololeucocrática de granulação média a grossa homogênea. Rocha lixiviada com mais quartzo e feldspato; banda granítica dentro do migmatito.
R4		Rocha mesocrática amelanocrática rica em biotita
R5		Rocha leucocrática de granulação grossa homogênea
R6	diabásio	Dique diabásico com 10 m de espessura no campo
R7	diabásio	Borda do dique de diabásio. rocha melanocrática de granulometria fina com amídalas milimétricas, preenchidas
R8		Mistura de três faixas mais feldspáticas) com biotita; gnaiss feldspático de granulometria média a grossa (leucocrática)
R9	pegmatito	Dique de pegmatito com 1,5 m de espessura, corta todo o conjunto de quedas.
R10	granodiorito	Semelhante a R1, mais intemperizado
R11	RT1B	Gnaiss
R12	RT1C	Estilo mais porfirítico

4.3 COLETA DE ALTERITAS

O solo, ao longo do Itingussú, é constituído de alterações de rochas e argila, com desenvolvimento incipiente de horizonte O (GREENLAND; HAYES, 1983). Foram coletadas amostras de horizontes C e B, aproveitando-se cortes e barrancos pré-existentes, devido à ocupação urbana relativamente recente, seja na linha de drenagem, seja nas adjacências. Os cortes que apresentavam argila remanejada foram evitados, a não ser um único ponto (ponto 3) para termos de comparação.

A denominação e descrição das alteritas estão na tabela 10. Os pontos de coleta (mapa da figura 9) foram denominados como:

Ponto 0 : Condomínio Pontal das Ilhas. Recolheu-se o saprolito da rocha matriz (alt2), acima da qual existia a isoalterita, (alt1) (figuras 14 e 15). Foi coletado também um pedaço de rocha do saprolito, correspondente a este corte (denominada R13; ver figura 16).

Ponto 1: Park Albano Reis. Encontrou-se alteritas com agregados residuais da rocha alterada (amostra A1.0) e solo vermelho (A1.1) .

Ponto 2: Ao borde do caminho do Itingussú foi encontrado um veio de diabásio alterado, com alteritas *in situ*. O caminho, neste ponto, estava sobre o veio de diabásio. Foram recolhidas amostras de saprolito do diabásio (A2.1) e da isoalterita aparentemente correspondente (A2.2).

Ponto 3: Mais abaixo, no borde do mesmo caminho (a uns 50 m), próximo ao portão ao lado do gaseoduto da PETROBRÁS, foi recolhida a amostra A3.0, representante de um barranco contendo aparentemente alteritas desabadas. Foram encontrados fragmentos de dioritos e alteritas e rochas remanejadas.

Ponto 4: Mais a oeste da bacia de drenagem, na entrada da propriedade de ABDENS (segundo informações do cartaz local), foi encontrado um barranco contendo três fácies distintas. O saprolito (A4.1) mais esbranquiçado; acima, um veio de xisto (A4.2), com alterita menos evoluída, uma espécie de transição, mantendo a textura da rocha gnássica; e uma isalterita do xisto, completamente podre (A4.3).

O pré-tratamento das amostras consistiu em secagem a peso constante a 105°C, recolhimento da fração menor que 2 mm em peneira de cobre, após separação das raízes e destorroamento leve, a seco. Enfim, as alteritas foram moídas em gral de ágata, e quarteadas com quarteador manual de acrílico. Retirou-se frações aleatórias de diferentes pontos do volume das amostras para posterior análise química.

Figura 14 - Coleta das alteritas no condomínio Pontal da Ilha.

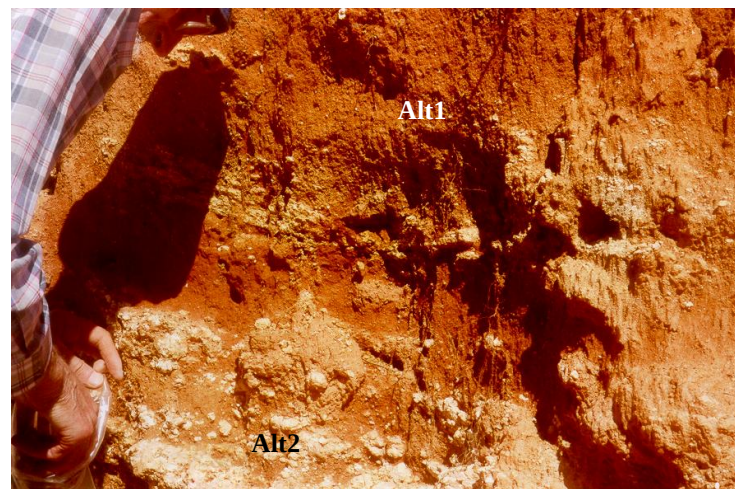


Figura 15- Fotos das amostras alt1 e alt2, respectivamente



Figura 16 - Saprolito R13 ; a aliança na foto procura dar uma idéia de tamanho.



Tabela 10 - Descrição das amostras de alterações

AMOSTRA	LOCAL	DESCRIÇÃO
Alt1	Ponto 0	alterita
Alt2	Ponto0	saprolito
R13	Ponto 0	saprolito
A1.0	Ponto1	saprolito
A1.1	Ponto1	isoalterita
A2.1	Ponto 2	Diabásio alterado
A2.2	Ponto2	Alterita de diabásio
A3.0	Ponto3	Alteritas remanejadas
A4.1	Ponto4	Saprolito
A4.2	Ponto4	veio de xisto
A4.3	Ponto4	Isoalterita do xisto

4.4 COLETA DE SEDIMENTOS

Similarmente à topografia descrita para os manguezais de Itacuruçá, localizados mais a oeste do Itingussú, também o manguezal de Coroa-Grande assenta-se em duas unidades topográficas distintas: um mangue inferior argilo-arenoso e o mangue superior, inundado somente durante as marés de grande amplitude, de sedimento areno-argiloso (SILVA, 1994; OVALLE, 1992; PIRES, 1999). O sedimento dominante do mangue do Itingussú é areno-siltoso. De acordo com a percentagem da fração silte-argila no sedimento, a área foi subdividida em três: com mais de 20%, entre 10-20 % e menor que 10%. A área com mais de 20% da fração silte-argila pode ser denominada de lama siltosa orgânica, pela sua relação entre o conteúdo de carbono orgânico e a fração silte-argilosa. A composição mineralógica da argila silte-arenosa é predominantemente de quartzo, feldspato alcalino e biotita, e de plagioclásio como acessório. Os minerais de argila nos sedimentos são predominantemente caolinita nos sedimentos a montante (sem vegetação de manguezal). A jusante (com vegetação de manguezal), a illita está presente em quantidade igual à da caolinita, provavelmente suprida através das marés (PATCHNEELAM et al., 1987).

Três testemunhos de sedimentos, foram retirados do mangue (em torno de 30 cm de profundidade, utilizando-se tubos de PVC de 6 cm de diâmetro), após cuidadosa escolha dos locais com auxílio do mapa topográfico: uma no início do manguezal da desembocadura do Itingussú, onde a influência fluvial deve ser predominante sobre suas características químicas; outra, no canal de maré, em momento de maré cheia; e o terceiro testemunho foi retirado da floresta de manguezal, mais a oeste do Itingussú, onde predomina a influência das águas subterrâneas, como anteriormente citado.

O sedimento do Itingussú era escuro e homogêneo; o sedimento do canal possuía muita areia, sendo o mais claro. O sedimento da floresta possuía muitas raízes grossas e finas, e conchas, cor marrom, variando entre tons mais ou menos escuros. Portanto foi mais difícil de prepará-lo. Os três testemunhos foram fatiados de 2 em 2 cm, sendo que nos primeiros 5 cm (topo), procurou-se cortar de 1 em 1 cm, já que nesta altura do sedimento, o contato direto com a maré permite maiores variações físicas e químicas, que devem ser monitoradas. Foram, durante este preparo, separadas uma média de 20 fatias para cada sedimento, somando-se, aproximadamente um total de 60 amostras.

As fatias foram pesadas, secas a 60-70° C, e depois a 105°C a fim de retirar a água intersticial. Foram homogeneizadas com quarteador manual, trituradas em almofariz de ágata e novamente quarteadas. Como no procedimento anteriormente descrito, procurou-se tirar

frações aleatórias de diferentes pontos do volume das amostras para a análise química. A tabela 11 apresenta a denominação dada às amostras. As figuras 16a e 16b apresentam o manguezal do lado oeste do rio Itingussú, e o próprio rio.

Tabela 11 - Descrição amostras de sedimento

AMOSTRA	DESCRIÇÃO
FL	Floresta de Itacurussá
Iting	Curva do rio (mangue) Itingussú
CN	Canal de maré

Figura 17 - (a) Manguezal inundado ; (b) rio Itingussú , já próximo ao manguezal



(a)



(b)

4.5 MÉTODO INSTRUMENTAL DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (AAN)

O método de Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons, por ser uma técnica não destrutiva da amostra (em relação a seu estado físico), evita as etapas de separação, com a vantagem de menor contaminação da mesma. Além disso, apresenta sensibilidade excelente para os elementos traço, a quantidade de amostra analisada é da ordem de 100-200 mg e pode-se aplicar a diversas matrizes complexas. É um método multielementar.

4.5.1 Fundamentos *

O método tem por base a irradiação de uma amostra com um alto fluxo de nêutrons, gerando núclídeos radioativos que decaem por emissão de partículas e/ou fótons. A espectrometria gama aplicada neste caso, consiste na detecção e medida dos raios gama (γ) para determinação dos elementos que originaram os radionuclídeos.

A análise quantitativa dos principais componentes de matrizes geológicas tem sido realizada por métodos espectroscópicos de análise por emissão atômica (SHINOTSUKA, K, 1996; SEN-GUPTA; BERTRAND, 1995), sendo por vezes necessária à separação de interferentes e pré-concentração de alguns elementos (PIN, 1997; REDDY, 1998; SHABANI, 1990; HARAGUCHI, H, 1998; LIU, 1997). Tais métodos incluem uma repetição de técnicas de forma trabalhosa e nem sempre tão eficiente e o controle de diversos parâmetros. As técnicas em geral são extensas, cansativas pelos detalhes operacionais, com aberturas de amostras com ácidos, e sujeitas a erros e contaminação durante a manipulação das mesmas. Os elementos são lidos um por vez para cada amostra, e muitas vezes necessário o controle das interferências espectrais ou isobáricas.

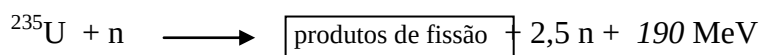
Como qualquer outra técnica analítica, existem desvantagens na AAN, sendo as principais: é um método caro, que necessita de um reator, um sistema de espectrometria gama e detector de alta resolução; e por último, a geração de resíduo radioativo. Contudo, estas desvantagens são superadas frente às vantagens do método apresentadas anteriormente, dentro dos procedimentos de segurança estabelecidos (PROGER, 1998). O método em si não necessita de etapa de validação, estando já bem estabelecido, e sendo utilizado para certificação de materiais de referências (ORVINI, 2005).

* (FAURÉ, 1986; BERNEDO, 1989; LATINI, 1998; IVANOVICH; MURRAY, 1992; PELLEGATI, 2000; DE SOETE, 1972)

4.5.1.1 Irradiação

Reações nucleares podem ser induzidas por bombardeamento de qualquer átomo com uma variedade de partículas nucleares. A barreira de energia a ser vencida por partículas positivas não é a mesma a ser aplicada para os nêutrons, que podem interagir com o núcleo de qualquer átomo. Assim, bombardeamento nuclear por nêutrons é de grande interesse em geologia e geoquímica para medir as concentrações de elementos traço em diversos materiais, incluindo amostras geológicas (FIGUEIREDO et al., 2000).

Os nêutrons são produzidos por uma fonte radioativa, como por exemplo, ^{235}U , ^{252}Cf ou ^{239}Pu . O ^{252}Cf produz fissão espontânea, e pode ser utilizado para o início de uma reação induzida, como:



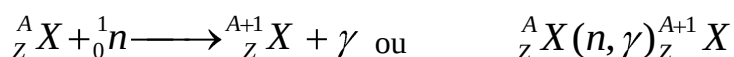
onde n = nêutron e MeV = Mega elétron-volt.

Reatores podem ser classificados em termos de energia aplicada ao nêutron durante a fissão. Quando o urânio é irradiado por nêutrons, seguido pela sua fissão (n,f), diferentes processos podem ocorrer. A probabilidade de várias reações depende da energia do nêutron. Um espectro de nêutrons num reator moderado inclui:

- Nêutrons térmicos ($E_n < 1 \text{ eV}$)
- Nêutrons epitérmicos ($1 \leq E_n \leq 10^5 \text{ eV}$)
- Nêutrons rápidos ($E_n \geq 0,1 \text{ MeV}$)

Cerca de 99% dos nêutrons de processos de fissão são “prontos”, ou seja, duram entre 10^{-16} – 10^{-14} s. O 1% restante é emitido num período de segundos a minutos depois da fissão. Os nêutrons produzidos durante a fissão de um átomo de urânio são chamados nêutrons rápidos. Para sustentar a reação em cadeia são preferíveis os nêutrons térmicos e para reduzir a energia dos nêutrons rápidos utiliza-se um “moderador” que é a substância que irá colidir com os nêutrons rápidos, absorvendo sua energia, ou seja, termalizando-os. Pode ser grafite, água pesada (D_2O), ou mesmo água, que é então chamada “piscina” dos reatores.

Nêutrons térmicos são prontamente absorvidos pelos núcleos dos elementos, como na reação seguinte, de produção de um radioisótopo:

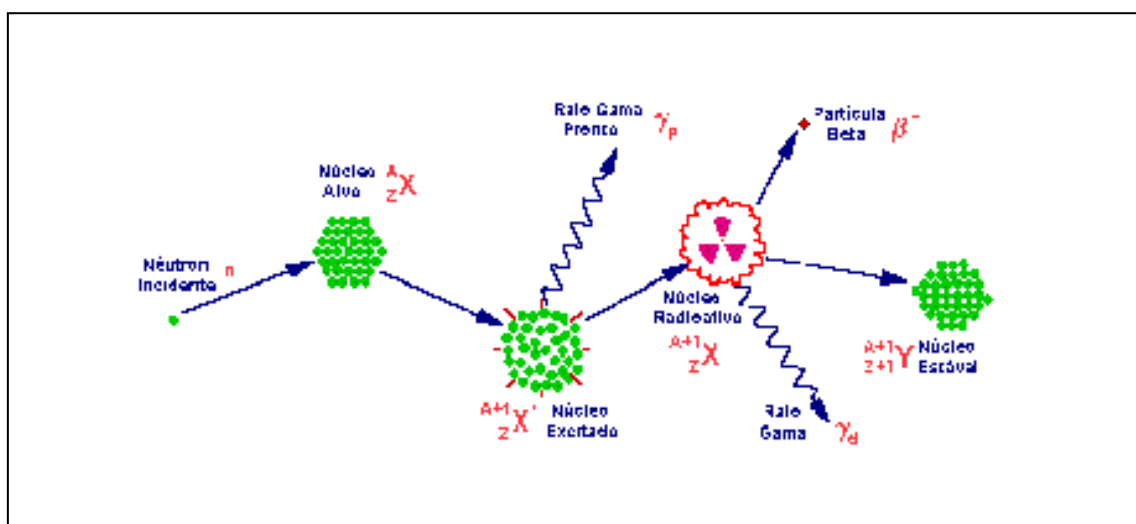


Devido ao fato de o nêutron não possuir carga elétrica, a interação dos nêutrons com a camada eletrônica ou interação magnética com o núcleo é desprezível em comparação com a interação de forças nucleares (“forças fortes”, na classificação dos quatro tipos de forças da Física). Se os nêutrons aproximam-se suficientemente do núcleo alvo, ele pode penetrá-lo

devido à atração das forças nucleares e formar núcleo composto (“NC”). O nuclídeo formado se encontra no estado excitado, retornando ao estado fundamental por emissão de fótons, segundo a reação (n,γ) . O comprimento de onda da energia emitida pode ocorrer em faixas de até 10 MeV.

Quando o raio gama incide sobre a matéria a interação se dá por efeito fotoelétrico, efeito Compton ou produção de pares de íons, que produz ionização e excitação dos átomos e moléculas no material absorvente.

Figura 18: Interação do nêutron com o núcleo alvo (in: PELLEGGATTI, 2000).



Os nuclídeos produzidos ($^{A+1}_Z X$) por captura de nêutrons possuem naturezas de decaimento diferenciadas, expressas pela constante de decaimento, e a amostra pode tornar-se radioativa por um tempo mais longo, permitindo maior disponibilidade de medidas. A atividade induzida de um isótopo radioativo específico depende de uma série de fatores, como os descritos abaixo, incluindo a concentração do elemento alvo na amostra, daí se tornar uma ferramenta analítica.

A sensibilidade da análise por ativação depende fundamentalmente do fluxo de nêutrons a que a amostra está submetida, da abundância isotópica do núcleo alvo e da secção de choque, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. Quanto maiores esses valores, maior será a atividade do radioisótopo produzido.

Outros parâmetros, como a meia vida do nuclídeo formado, a probabilidade de emissão e o tipo das radiações emitidas por esses nuclídeos, limitam a sensibilidade da análise. A atividade da amostra, é expressa pela equação geral de análise por ativação:

$$A = \frac{\theta \sigma N_{av} m H \left(1 - e^{-\lambda t}\right)}{M} \quad (\text{eq.I})$$

onde:

A = atividade medida (desintegração por segundo ou dps);

σ = secção de choque do elemento (barns)

θ = fluxo de nêutrons;

N_{av} = número de Avogrado;

m = massa do elemento irradiado;

H = abundância isotópica;

M = massa atômica do elemento irradiado;

λ = constante de decaimento do nuclídeo formado;

t = tempo de irradiação.

$\left(1 - e^{-\lambda t}\right)$ = fator de saturação

A concentração dos elementos em uma amostra pode ser calculada pela equação acima, aplicando-se o método AAN absoluto, desde que todos os parâmetros sejam exatamente conhecidos. Devido às incertezas das constantes nucleares, o método permite acuracidade em torno de 20%. Por isso emprega-se, mais freqüentemente o método comparativo, que consiste na irradiação simultânea da amostra com um material de referência. As amostras e os padrões são medidos sob condições geométricas idênticas, com o mesmo detector. Este método elimina as incertezas nos parâmetros nucleares, a eficiência do detector e reduz a equação anterior para:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \text{ou ainda,} \quad m_a = \frac{A_a m_p}{A_p} \quad (\text{eq.II})$$

onde os índices *a* e *p* referem-se à amostra e o padrão, respectivamente. Como a amostra e o padrão são medidos em tempos de decaimento diferentes, e sendo $A = A_0 e^{-\lambda t}$, tem-se a seguinte equação:

$$m_a = \frac{m_p A_a e^{\lambda t_a}}{A_p e^{\lambda t_p}} \quad (\text{eq.III})$$

onde:

t_a e t_p são respectivamente tempo de decaimento de amostra e padrão;

A_a e A_p são respectivamente atividade da amostra e padrão;

λ é a constante de decaimento ($0,693/t_{1/2}$);

$t_{1/2}$ é o tempo de meia vida

Sendo a concentração do elemento igual a $\frac{m_a}{M_a}$ (massa do elemento pela massa da amostra),

tem-se:

$$C_a = \frac{A_a m_p e^{\left\{ \frac{0,693(t_a - t_p)}{t_{1/2}} \right\}}}{A_p M_a} \quad (\text{eq.IV})$$

Assim, a concentração dos elementos pode ser obtida por comparação com padrões de concentração conhecida, através da substituição, na equação IV, da seguinte informação:

$C_p = \frac{m_p}{M_p}$, e, portanto, $m_p = C_p \cdot M_p$, onde C_p é a concentração do padrão, e M_p a massa

utilizada do padrão. Tanto a matriz elementar quanto a massa do padrão devem ser similares à da amostra em questão.

O método instrumental de análise por ativação com nêutrons permite determinar a presença e concentração dos elementos presentes em uma dada amostra, independentemente da forma química em que eles se encontram, seguindo os critérios citados acima. Para este fim, uma eletrônica sofisticada é necessária para detectar e identificar os raios γ emitidos pelas amostras irradiadas.

4.5.1.2 Espectrometria Gama

A espectrometria gama consiste em detectar e medir a radiação gama das amostras irradiadas, utilizando um *detector de germânio de alta pureza (hiperpuro)*. Os detectores semicondutores são sólidos dielétricos que exigem a aplicação de um campo magnético para formar uma região intrínseca. Quando a radiação atinge o detector, promove a ionização do material absorvente, os elétrons produzidos são rapidamente conduzidos ao anodo, e os íons positivos (buracos positivos) movem lentamente para o catodo. O resultado é uma corrente fluindo através de um circuito.

A população eletrônica da banda de condução do material do detector depende da temperatura, e a diferença entre a energia da valência e da banda de condução é chamada de “*energy gap*”. Para o germânio ela mede 0,66 eV, mas a energia média efetiva para produzir um par eletro-buraco positivo é 2,9 eV. Para evitar que os elétrons da rede cristalina passem para a banda de condução destes semicondutores deve-se ser operar a temperaturas menores para reduzir o ruído. O detector diodo de Germânio hiperpuro é esfriado à temperatura do nitrogênio líquido (77K) para minimizar corrente e dar melhor resolução.

Quando um raio gama incide no cristal, ocorre a produção do pulso de voltagem (sinal analógico), proporcional à energia perdida por ele, ao atravessar o cristal. O pulso assim que é formado é pré-amplificado e enviado para a eletrônica associada, que consiste em um amplificador, uma fonte de alta tensão, um conversor ADC e um analisador de altura de pulso de 4096 ou 8192 canais.

O amplificador amplia e melhora a forma dos pulsos para obter melhor ganho e periodicidade, através da eliminação de *caudas (“tails”) nos pulsos do* detector, que podem promover o efeito de empilhamento (“*pile-up*”), ou seja, um novo pulso pode estar chegando enquanto o sistema ainda está respondendo a um pulso prévio. O efeito total de diferenciação e integração do pulso pode levar um tempo em torno de microssegundos. O controle do ganho é usado para converter sinais da ordem de mV para um pulso de 1-10V de amplitude. O ideal é que o ganho seja linear, ou seja, a altura de saída do pulso seja diretamente proporcional à altura do pulso de entrada. E pulsos largos não devem saturar o amplificador. Os pulsos dos ruídos devem ser removidos pelo discriminador.

Enfim o pulso entra em um conversor analógico digital (ADC) para ser processado pelo analisador de altura de pulso e armanezar as contagens, obtendo-se assim um espectro de raios gama.

Algumas propriedades de detectores são importantes, e devem ser levadas em consideração :

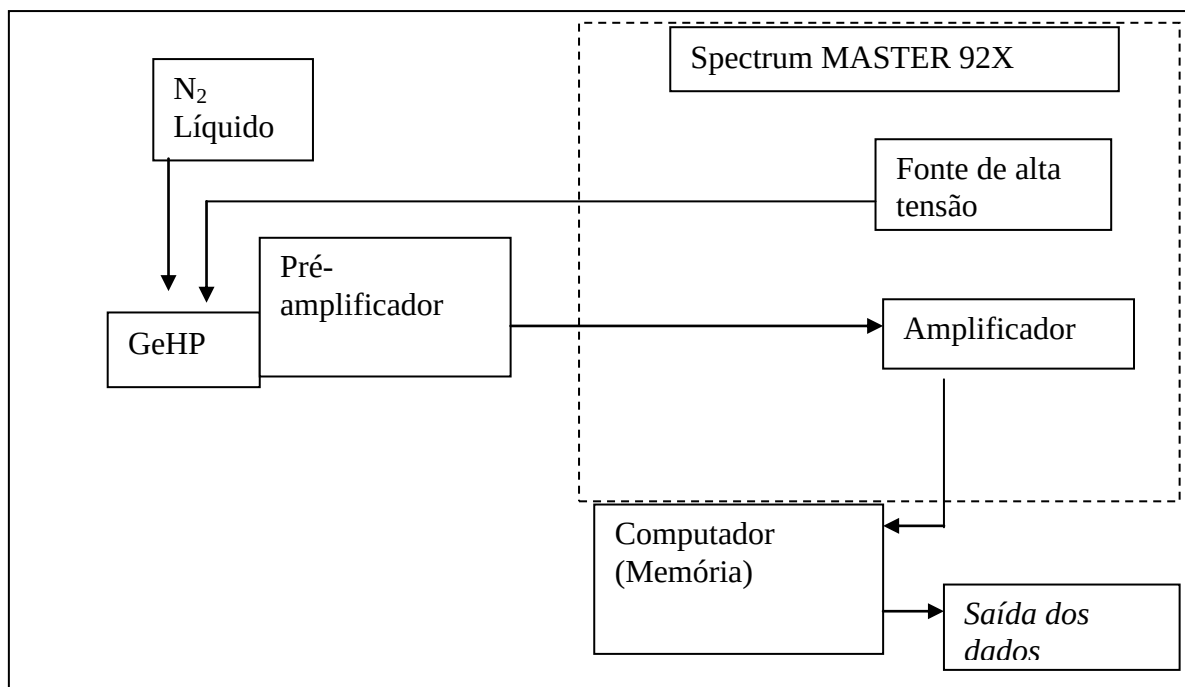
- Eficiência intrínseca: medida de sua capacidade em detectar radiação; razão do número de fótons, ou partículas, detectadas e o número de fótons, ou partículas que incidem sobre o volume sensível do detector.
- Tempo morto: É o intervalo de tempo mínimo necessário entre a chegada de duas partículas sobre o detector, sem que haja distorção ou perda de registro da segunda partícula.
- Discriminação de energia: a capacidade de um detector para distinguir radiações de energias diferentes.
- Resolução do sistema expresso em ‘Largura em meia-altura’ (*Full width at half maximum- FWHM*): representa a capacidade do detector em separar dois fotopicos próximos.

O ideal é que haja um máximo de contagens possível, assim para um mínimo de 1000 contagens por segundo para a área total do pico obtém-se uma incerteza de 4,3% ($= \sqrt{1000}$).

A figura 19 apresenta o sistema eletrônico do laboratório de Radioquímica da UFF. O detector de GeHP de alta pureza é refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido, operando com tensão de 1700 V (positivo). O pulso de voltagem é enviado para a eletrônica MASTER SPECTRUM 92X/ORTEC, que consiste em um sistema integrado com 4096 canais. O programa de aquisição de espectro é o MAESTRO. No detector da CANBERRA, do laboratório de Radioisótopos, a tensão é de 2500V e o armazenamento de memória de 8192 canais, sendo seu programa de aquisição o GENIUS 2000 .

A análise do espectro é realizada, entrando-se com os parâmetros principais (tempo de decaimento, massa da amostra, elemento a ser quantificado e tempo de meia vida) em programas computacionais capazes de integrar a área do pico na forma das taxas de contagem. O programa utilizado nesta pesquisa foi o GRGAN, da *UNIVERSITIES RESEARCH REACTOR (URR)*.

Figura 19- Esquema de contagem para o detector ORTEC com sistema integrado



4.5.2 Preparação e tratamento das amostras

Cerca de 250 mg de cada amostra foi acuradamente pesada e condicionada em pequenas cápsulas ($\sim 1,5 \text{ cm}^3$) de polietileno, e térmicamente seladas. A irradiação foi realizada no Reator Nuclear de Pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IEA-R1), sob fluxo de nêutrons em $1\text{-}2 \cdot 10^{13}$ nêutrons/ cm^2seg .

4.5.2.1 Nuclídeos de meia-vida curta:

A irradiação foi de um minuto e meio para elementos de meia vida curta, com contagem de quatro minutos, após 5-10 minutos de tempo de decaimento, dependendo do tempo morto apresentado pela amostra, que procurou-se manter abaixo de 15%.

4.5.2.2 Nuclídeos de meia-vida longa:

As mesmas amostras foram irradiadas por 8 h sob o mesmo fluxo de nêutrons, e a contagem realizada em torno de 8 a 10 dias de tempo de decaimento.

Foi utilizado tanto o detector de Ge Hiperpuro da CANBERRA, com o software GENIE 2000 para contagem inicial (5400 seg) dos elementos de meia-vida intermediária e longa, bem como o detector de Ge hiperpuro da ORTEC, com o software MAESTRO, dependendo da disponibilidade do laboratório. A resolução foi de 1,8 KeV para o Co^{60} , em 1332,46 Kev para o CANBERRA e 2,8 para o ORTEC.

Os espectros obtidos no GENIE 2000 foram convertidos do modo de extensão .CNF para .CHN a partir de uma série de quatro programas elaborados para este fim, incluindo a calibração interna do aparelho e a transformação para 4096 canais, para ser usado pelo GRGAN.

4.5.2.3 Padrões

Os padrões foram escolhidos segundo a matriz da amostra. No caso de alteritas, utilizou-se o *Red-Clay* PODMORE, um padrão de argila cedido pela *University of Manchester (England)*. Para as rochas, os padrões que se mostraram adequados foram o BCR1 para as amostras de diabásio e o G2 para as demais, ambos da *United States Geological Survey (USGS)*. Para os sedimentos, utilizou-se alternadamente o *Soil7*, do *International Atomic Energy Agency* e o *Standard Reference Material 2704 (Buffalo River Sediment)*, do *National Institute of Standard Bureau* (tabela 12).

Procurou-se colocar um padrão para cada três amostras, a fim de que o mesmo ficasse bem próximo das mesmas no que diz respeito à posição do reator, geometria e fluxo de

nêutrons recebidos. No entanto, como as amostras de sedimento eram muitas, foi necessário colocar um a dois padrões em cada lote de oito amostras.

4.5.2.4 Análise espectral

Consistiu na atualização da biblioteca do programa na delimitação dos picos, utilizando-se o programa computacional GRGAN (GILMORE, 1983). As linhas espectrais envolvidas foram selecionadas de modo a evitar interferências relevantes (tabelas 13 e 14). O programa permite seleção individual dos backgrounds e largura dos picos, de modo a aumentar a área integrada com o menor erro associado. Os interferentes relevantes, durante a análise espectral, considerados neste trabalho foram: Sm na análise do U; pequenos picos aparentemente de interferentes nos espectros do Tb e Yb foram comparados com a área total, mas não houve picos maiores que 0,02% de área e, portanto, foram desconsiderados.

Cada espectro possui centenas de picos de energia gama. Alguns singulares, outros dupletos ou multipletos. Existem também diferenças no *background* e intensidade. Por estas razões, a escolha dos picos deve ser feita cuidadosamente. Para o Yb, por exemplo, foram utilizadas as linhas do ^{169}Yb , de menor intensidade, bem como as do ^{175}Yb , dependendo do formato do espectro gerado. Para o urânio, quantificado através de seu filho de decaimento, ^{239}Np , utilizou-se duas linhas, sendo que a secundária de 228 KeV apresentou resultados coerentes com a linha principal de 106 keV, em algumas matrizes, podendo ser utilizada na impossibilidade de separar a linha de 106 keV da linha do ^{153}Sm em 103 keV, que foi o caso das rochas (figura 20).

Para as rochas, não foi possível determinar cálcio, pois o ganho do amplificador da eletrônica associada ao detector, à época da irradiação, não possibilitava um espectro que contivesse a linha deste elemento (3080 KeV). O itérbio não pode ser considerado com boa estatística para as rochas, pois as duplicatas não apresentavam resultados consistentes, provavelmente devido a interferências na matriz das rochas na linha de maior intensidade e baixas concentrações para a linha de menor intensidade.

Tabela 12 - Concentração dos elementos dos diversos padrões utilizados (mg.Kg⁻¹) e Fe, Al e Ca em %.

Elementos	G2 ^a	BCR1 ^a	PODMORE ^b	SOIL-7 ^c	SRM2704 ^d
Al (%)	8,01	7,21	11,44	4,70	6,11
Ba	1883	678	442,4	159	414
Ca (%)	- ^e	-	1,9	16,3	2,6
Ce	160	53,7	65,5	61	72
Co	5.0	36	21,2	8,9	14
Cr	8.5	16,2	123,2	60	135
Cs	1.3 ₅	0,97	14,21	5,4	6
Dy	2,4	6,35	6,13	3,9	6,0
Eu	1,4	1,97	1,56	1	1,3
Fe (%)	0.75	9,376	5,22	2,57	4,11
Hf	7.9	4,9	6,53	5,1	8
La	91	26	41,34	28	29
Lu	0,11	0,52	0,3	0,3	0,6
Mg	4583	20865	9360	1130	12000
Mn	263	1394	404,9	631	555
Na	30195	24260	686	2400	5470
Nd	58	29	-	30	-
Rb	170	47	85,2	51	100
Sb	0.07	0,62	0,752	1,7	3,79
Sc	3.5	33	24,08	8,3	12
Sm	7,2	6,6	7,35	5,1	6,7
Tb	0,51	1	-	0,6	-
Th	24.6	6,4	12,4	8,2	9,2
Ti	2998	12589	6789	3000	4570
U	2,05	1,72	3,05	2,6	3,13
V	36	401,5	152	66	95
Yb	0,84	3,36	3,6	2,4	2,8

a) GOVINDJARU, 1984; idem1994 b) CANESIN,2000; Comun.Pessoal University of Manchester;

c) IAEA,2003; d) NIST, 1990; e) Não utilizado

Tabela 13: Tempo de meia vida e energia dos fotopicos para os radioisótopos medidos

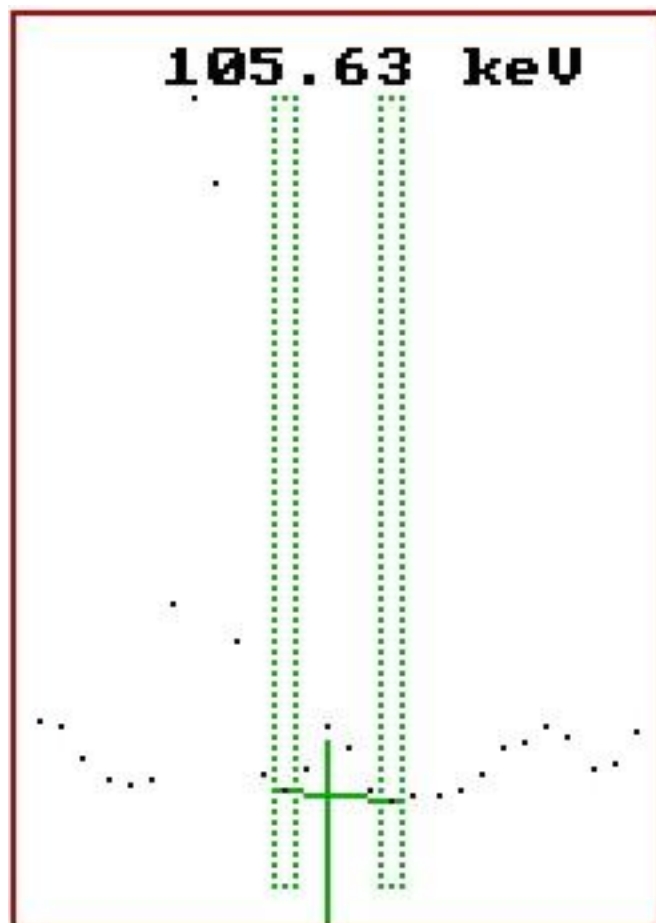
Radionuclídeos	meia-vida	Natureza Meia-vida	Energia (KeV)
Al-28	2,25 m	Curta	1779
Ca-49	8,7 m	Curta	3084,4
Dy-165	2.35 h	Curta	94.6
Mg-27	9.46 m	Curta	1014
Mn-56	2.58 h	Curta	1811
Na-24	15.0 h	Curta	1369
Ti-51	5.8 m	Curta	320
V-52	3.75 m	Curta	1434
La-140	40,27 h	Intermediária	487 e 1596
Lu-	6,74 d	Intermediária	208,3
Nd-147	10,99d	Intermediária	531
Np-239 (U)	2,35 d	Intermediária	106
Np-239 (U)	2,35 d	Intermediária	228 e 277
Sm-153	46.8 h	Intermediária	103
Yb-175	4,25d	Intermediária	282 e 396
Ba-131	11,5 d	Longa	496
Ce-141	32,5 d	Longa	145.5
Co-60	5,28 a	Longa	1173 e 1332
Cr-51	27.8 d	Longa	320
Cs-134	2,04 a	Longa	796
Eu-152	12,7 a	Longa	1408
Fe-59	44,6 d	Longa	1099e 1293
Hf-181	42.5 d	Longa	482
Pa-233 (Th)	27,4 d	Longa	312
Rb-86	18.8 d	Longa	1078
Sb-124	60,2 d	Longa	605 e 1691
Sc-46	83,9 d	Longa	889
Yb-169	31,8d	Longa	177 e 197

a = anos; d= dias; h= horas;m= minutos (GILMORE,1983; GIDJBELS,1987; LATINI, 2001; ORVINI,1999)

Tabela 14 - Possíveis interferências Espectrais em Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons (GILMORE,1983)

Radionuclídeo	Energia	Interferente	Energia
^{46}Sc	1120	^{182}Ta	1121
^{51}Cr	320,1	^{147}Nd	319,4
^{59}Fe	1291,5	^{181}Ta	1289
^{60}Co	1173,2	^{82}Br	1173
^{122}Sb	564,1	^{76}As	562,8
^{134}Cs	604,7	^{124}Sb	502,7
^{141}Ce	145,5	^{175}Yb	144,8
^{141}Ce	145,5	^{233}Pa	145,0
^{141}Ce	145,5	^{59}Fe	142,5
^{153}Sm	103,2	^{239}Np	103,9
^{175}Yb	396,1	^{233}Pa	398,5
^{177}Lu	208,3	^{239}Np	209,8
^{181}Hf	482,2	^{187}W	479,5

Figura 20- Exemplos para delimitação de picos medido (^{239}Np);
detector CANBERRA



4.5.3 Erros e incertezas

No caso da otimização do método da AAN, para obter um balanço entre o tempo de análise e a maior variedade de elementos, com grau de precisão satisfatório, pode ser que as condições não venham a ser ótimas para todos os elementos. Por esta razão, procura-se dividir os regimes de contagem para irradiações curtas, intermediárias e longas. Porém, isto só é possível diante de facilidades flexíveis da disponibilidade do uso do reator.

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de protocolos, como já citado anteriormente: irradiação curta e irradiação longa. De modo que as determinações dos elementos de meia vida intermediária foram relativamente prejudicadas, como o ^{175}Yb , o ^{239}U e o ^{153}Sm . Por tal motivo, algumas das rochas não tiveram o urânio determinado, seja porque a quantidade aproximava-se do limite de detecção, seja porque o tempo de decaimento não tenha permitido sua quantificação.

As incertezas podem ser agrupadas em dois tipos no método considerado:

4.5.3.1 Incertezas Sistemáticas

Afastam o valor determinado do valor verdadeiro, afetando a exatidão dos resultados. Pode em alguns casos ser determinados, estimados ou eliminados através de verificação da técnica e do equipamento. Incluem o valor certificado do padrão utilizado, variações do fluxo do reator, fluxo de partículas sobre a amostra (devido à geometria da amostra e posição dentro do reator), reações nucleares interferentes, e homogeneidade da amostra. Podem ser considerados ainda eventuais falhas no equipamento.

4.5.3.2 Incertezas Randômicas

Dizem respeito à precisão ou reprodutibilidade de um experimento. Incluem a contagem estatística da área dos picos, que estão ligadas ao conhecimento exato do tempo de medida, da concentração do elemento na amostra, do tempo de irradiação, etc. Podem também ocorrer em função de interferências espectrais, quando raios gama de dois isótopos se sobrepõem no espectro (singlete ou multiplete), provocando distorções nos picos. Podem ser contabilizados ainda erros de pesagem e variabilidade da amostra.

Para a maioria dos elementos analisados, as fontes de erro em AAN podem ser estimadas, mensuradas e controladas, tornando algumas das correções fáceis de serem realizadas, com auxílio dos programas computacionais de análise dos espectros. (LATINI, 2000; HEYDORN, 1990).

4.6 MÉTODO ESTATÍSTICO DE ANÁLISE DE MULTIVARIÁVEIS*

Depois de completa a análise das amostras de rochas, alteritas e sedimentos pela AAN, uma vasta quantidade de dados numéricos foi obtida, sendo impossível observar as variações e similaridades entre os mesmos de forma subjetiva. Portanto, torna-se necessária uma análise estatística de multivariáveis (AEMV). Este processo pode ser realizado através de diferentes técnicas.

4.6.1 Fundamentos

O Método de análise estatística de multivariáveis é destinada sobretudo a um grande conjunto de dados, onde se pretenda classificar as amostras em grupos segundo suas características. Consideram-se as diversas variáveis relacionadas simultaneamente, cada uma considerada como importante ao início da análise. Se cada uma das variáveis tem igual peso, é possível normalizar os dados através do método trivial de *z-score* (normalização dos resultados pela média e desvio padrão da média), onde cada concentração do elemento toma um valor equivalente ao número de desvios padrões em que seu valor varia acima ou abaixo de sua média. Se, no entanto, a distribuição não for normal, ou ainda se houver fortes correlações entre os elementos, esta padronização contribui para a distorção dos resultados, somando erros na medida das similaridades.

Diversos pacotes computacionais estão disponíveis para a AEMV. Infelizmente nenhum procedimento produz resultados completamente satisfatórios quando utilizado independentemente, ou como uma “caixa preta”. Muitas modificações foram feitas no sentido de adaptar os pacotes estatísticos para efeitos de correlação e diluição nos resultados estatísticos, efeitos estes que podem distorcer os resultados finais, por alterar a distância entre os agrupamentos de amostras analisadas, ou ainda as variâncias entre os mesmos.

4.6.1.1 Medidas de similaridades

Cada amostra dista da outra no hiperespaço de n dimensões (formado pelas n variáveis medidas), conforme suas (dis)similaridades. Para quantificar tais distâncias, existem várias técnicas propostas, tais como:

Distância euclidiana: as dissimilaridades entre as amostras podem ser calculadas pela distância baseada no teorema de Pitágoras, ilustrado na figura 21 para o caso de um espaço bidimensional.

* DILLON; GOLDSTEIN, 1984; VALENTIN, 1994.

Distância de Mahalanobis entre grupos: é a mais apropriada para a medida métrica, porque leva em consideração o efeito de correlação entre as variáveis. Essencialmente, a distância de Mahalanobis de qualquer ponto (s) ao centro da distribuição (o) é a distância euclidiana do ponto ao centróide do grupo, dividido pelo desvio padrão do grupo numa determinada direção (figura 22).

4.6.1.2 Análise de Conglomerados (cluster analysis)

É uma técnica de redução de dados, cujo objetivo é identificar um número menor de grupos de tal forma que os elementos que situam em tais grupos são mais similares entre si do que os elementos de outros grupos. A construção dos subgrupos é geralmente baseada na dissimilaridade dos atributos que irão construir o perfil dos grupos (variáveis). É uma técnica hierárquica de classificação, ou seja, os elementos-objeto de um grupo tornam-se elementos do grupo superior, constituindo assim uma série hierarquizada. A análise de conglomerados foi considerada a mais apropriada para agrupar amostras utilizando apenas a composição química.

Na análise de conglomerado cada amostra (objeto) é representada por um ponto num hiperespaço n-dimensional, cuja posição é determinada pela concentração dos elementos (n) medidos, cada qual posicionado num particular eixo ortogonal. O método irá procurar pelas regiões de alta densidade (“grupos verdadeiros”) neste espaço, iniciando pelo cálculo das distâncias individuais entre os pontos.

A grande vantagem deste método é que não se necessita de pré-condições a respeito da composição ou dos grupos. As amostras começam como individuais e finalmente são fundidas em grupos. As diferentes distâncias (amostra-amostra, amostra-grupo, grupo-grupo) necessitam de um algoritmo comum para serem comparadas uma com a outra. Muitos destes algoritmos produzem gráficos de grupos x distâncias (dendogramas) que mostram as distâncias calculadas entre os pontos de amostras que são então interligadas em conglomerados mais e mais distantes, terminando com um único e largo grupo.

O algoritmo do método do vizinho mais próximo começa com um único grupo, e os indivíduos são agrupados de acordo com a menor distância para o vizinho mais próximo. A distância entre os dois grupos é sempre a menor entre um membro de um grupo e o membro de outro. Seus valores no eixo das distâncias são menores, porém apresenta a desvantagem de reunir um objeto ao elemento mais próximo do grupo já formado, fazendo com que os objetos intermediários sejam rapidamente aglomerados a esses, havendo então um encadeamento de objetos que dificulta a separação dos grupos.

O método do vizinho mais distante tem a distância entre os dois grupos definida pela maior entre o membro de um grupo e o membro do outro. É exatamente o oposto do método anterior e as distâncias podem tomar valores um pouco maiores. A fusão de dois grupos depende do par de objetos mais distantes. Em outros termos, um elemento fusionará outro grupo unicamente se for ligado a todos os elementos deste grupo. Com isso, à medida que os grupos crescem, é cada vez mais difícil incluir elementos a esses grupos. O resultado é um dendograma dilatado, com grupos evidenciados, porém a maior parte das amostras intermediárias permanece isolada. Bom para descobrir fortes descontinuidades.

O método de Ward (WARD*, apud NÍCOLI 2000), também chamado por Variância Mínima, reúne um grupo a outro se esta reunião proporcionar o menor aumento da variância intragrupo. A variância intragrupo será calculada para todas as alternativas de aglomeração, escolhendo a que proporciona a menor variância. O mesmo procedimento é aplicado a todos os passos da análise. O método é altamente eficiente na formação dos grupos.

4.6.1.3 Ordenação

Ordenar uma amostra em função de um critério consiste em posicionar a amostra ao longo de um eixo representativo do mesmo critério. Para dois critérios, tem-se um plano com pontos ordenativos das amostras. Para três critérios, os pontos-amostra se posicionam dentro de um elipsóide. Assim, a ordenação é definida como um conjunto de técnicas pelas quais objetos são posicionados em relação a um ou mais eixos, e entre eles, proporcionem o máximo de informação sobre suas semelhanças; Essas técnicas, também chamadas de “técnicas fatoriais” visam definir esses eixos de dispersão como fatores ambientais responsáveis pelo determinismo dessa estrutura.

Na análise dos componentes principais (ACP), o algoritmo busca construir uma combinação linear das variáveis originais que descreve a variação total da matriz de dados o máximo possível. As combinações lineares são extraídas de forma não correlacionadas para atender frações sucessivas de variação total. Relaciona-se com a identificação da estrutura interna de um conjunto de variáveis observáveis.

* WARD, J.M. Hierarchical Grouping to optimize and objective function. **Journal of the America Statistical Association**, v. 58, p.236,1963)

4.6.1.4 Análise Fatorial

Análise fatorial procura simplificar as diversas e complexas relações que existem entre um conjunto de variáveis observadas por dimensões comuns ainda não reveladas ou fatores que unem variáveis ainda não visivelmente observadas. Provê, portanto, uma visão da estrutura subliminar dos dados. Quando as variáveis são ordenadas num grupo, significa que elas estão altamente correlacionadas entre si e constituem um fator. Cada subconjunto de variáveis descreve uma dimensão latente do conjunto. É comum obter resultados similares ao ACP. A diferença está em que o ACP procura equações lineares, que expliquem a variância total das p variáveis e a soma das variâncias de todos os componentes principais é igual à soma das variâncias das variáveis originais. Por outro lado, as técnicas analíticas de fatores comuns podem melhor oferecer funções de procura de distinções qualitativas e quantitativas, testando hipóteses a respeito do número de fatores comuns existentes num conjunto de dados, ou o caráter dos fatores comuns. Tais técnicas centram a atenção na parte da variância total preenchida por variáveis comuns.

Figura 21 – Medida da Distância Euclidiana (BERNEDO,1989)

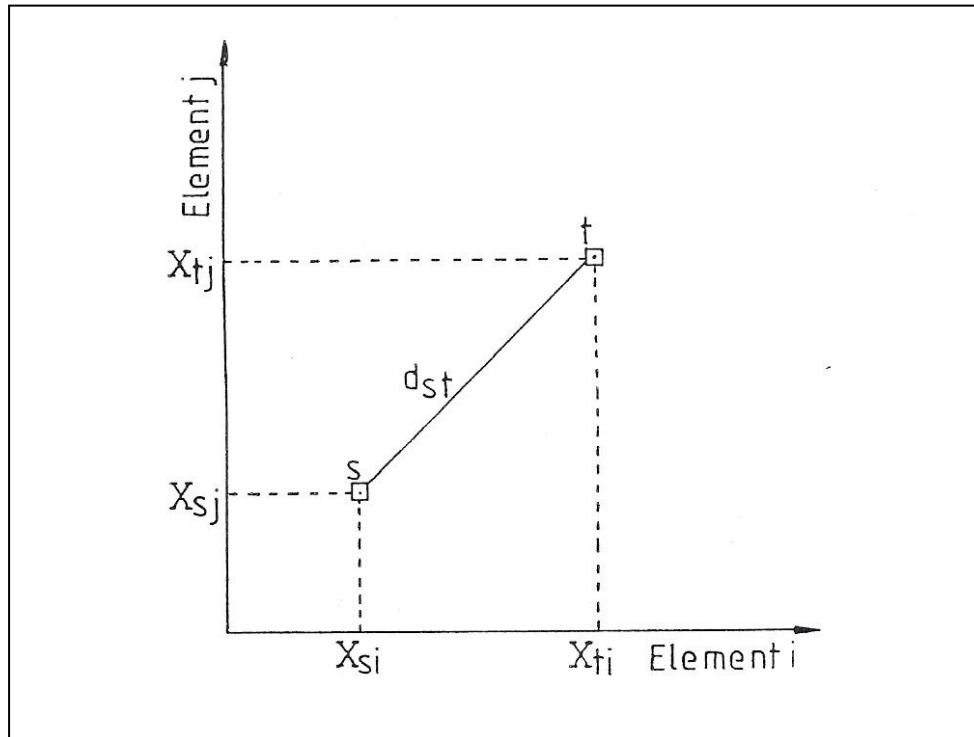
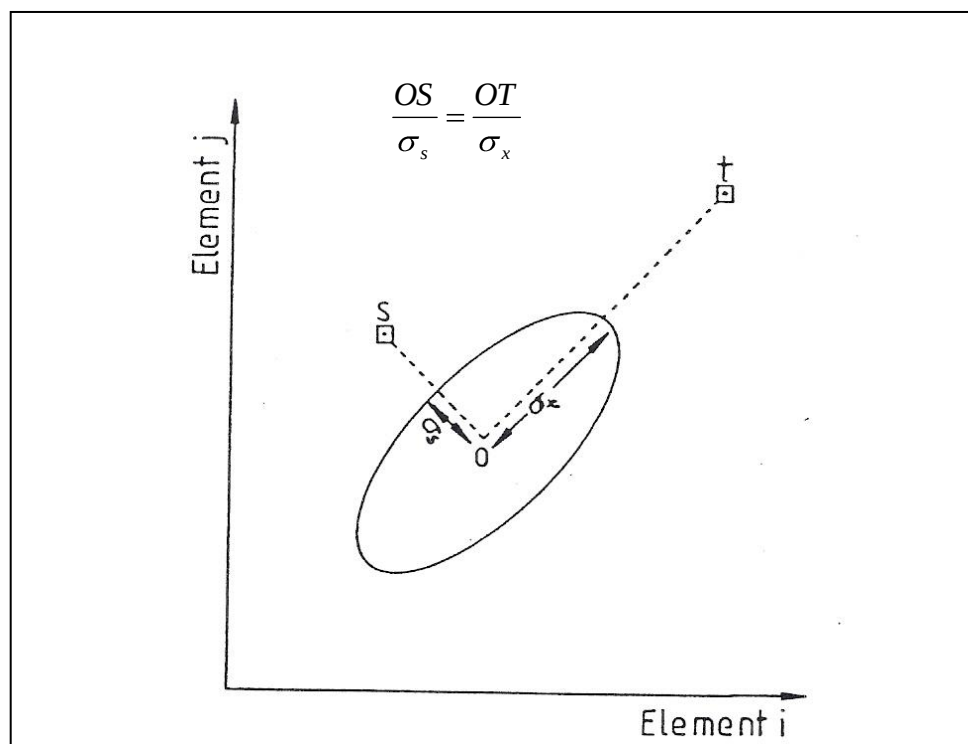


Figura 22 - Distância de Mahalanobis (BERNEDO,1989)



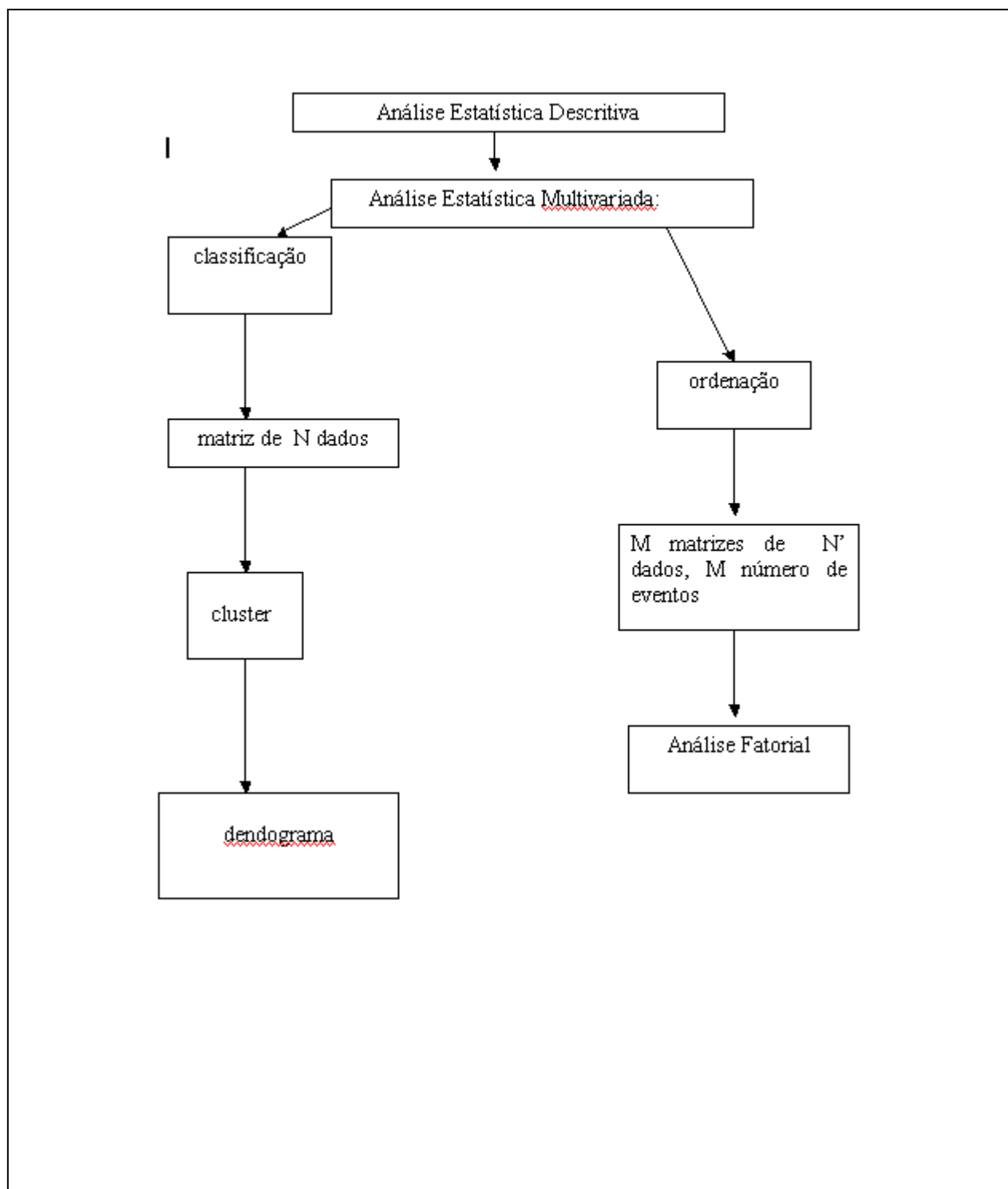
4.6.2 Escolha dos métodos

Neste trabalho, procurou-se verificar o grupamento das amostras com base na concentração de seus elementos químicos, através da técnica hierárquica de conglomerados. Como ponto de partida selecionou-se a distância Euclidiana como medida de distância, e a variância mínima (método de Ward) para classificar as amostras. Os resultados, embora obtidos de forma independente de pré-classificação foram comparados com a descrição de campo e petrográfica, para posterior escolha da técnica de entrada de dados e medidas de distância.

A análise de conglomerados trata os dados como variáveis independentes e não correlacionadas, de modo que correlações muito fortes podem distorcer os resultados da classificação. Daí a importância do conhecimento da correlação entre as variáveis do sistema analisado. Neste trabalho foi utilizado o método de Pearson para identificar os elementos químicos correlacionados de forma geral, bem como o método não paramétrico de Spearman, mais rigoroso. Para ordenação das amostras e investigação dos descritores capazes de relacionar as variáveis, aplicou-se a análise fatorial, com rotação dos eixos (varimax).

O pacote estatístico utilizado foi o programa *STATISTICA*, versão 5.0, e a figura 23 apresenta o esquema geral seguido neste trabalho.

Figura 23 – Esquema geral da Análise Estatística

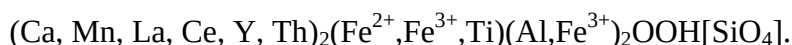


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ROCHAS

A descrição da petrografia das lâminas recolhidas das rochas é apresentada na tabela 15 e, de forma mais estendida, no apêndice da seção 9.2. Foi encontrado o mineral acessório alanita para todos os gnaisses e quartzo dioríticos.

A alanita é o mineral acessório de ETR em rochas ígneas mais comum. Encontra-se em muitos granitos, granodioritos, monzonitos e sienitos, podendo ocorrer em grandes quantidades em depósitos carbonáticos e pegmatitos. Pode apresentar a seguinte fórmula geral:



A alanita pode ser considerada como um epidoto no qual alguns átomos de Ca são substituídos por ETR e o balanço eletrostático mantido pela substituição do Al^{3+} por Fe^{2+} . Como resultado do bombardeamento de partículas alfa do tório radioativo, é comum apresentar sua estrutura parcialmente destruída, permitindo que a água existente nos poros penetre na rede cristalina, com migração de seus elementos até nova reprecipitação (DEER et al., 1962; KLEIN; HURLBUR, 1993; PERROUD, 2001).

O leucogranito não apresenta alanita, mas contém apatita e zircão, importantes minerais de retenção de ETR (GOLDSMITH, 1958; HENDERSON, 1982; ROLLINSON, 1993).

O gnaiss tonalítico (R2) se apresenta mais rico nos minerais acessórios alanita e zircão, contribuintes para os elementos das terras raras. Os diabásios possuem composição relativamente diferenciada, provavelmente por alteração hidrotermal, como sugerem a presença de amígdalas alcalinas.

Tabela 15 - Petrografia das Rochas

Amostras	Descrição das Lâminas
R-01 (Quartzo diorítico)	▪ Quartzo-biotita-hornblenda-plagioclásio gnaiss, constituída essencialmente por: plagioclásio, quartzo, hornblenda e biotita. ▪ Minerais acessórios: opacos, titanita, apatita e allanita ▪ Sericita e carbonato secundários, produtos de alteração do plagioclásio.
R-02 Gnaiss tonalítico	▪ Biotita – quartzo - plagioclásio Gnaiss, constituída essencialmente por: plagioclásio, quartzo e biotita. ▪ Minerais acessórios :allanita e zircão os mais abundantes; opacos e apatita os mais raros. ▪ Clorita, muscovita, sericita e carbonato secundários, os dois primeiros são produtos de alteração da biotita e os dois últimos do plagioclásio.
R-03 Leuco granito	▪ Biotita leuco sienogranito, constituído essencialmente por microclina, quartzo, plagioclásio e biotita, recortado por inúmeras microfraturas. ▪ Raros minerais acessórios: apatita, zircão e opacos. ▪ Minerais secundários: clorita, muscovita, sericita e argilominerais
R-04 Gnaiss quartzo-diorítico	▪ Clinopiroxênio – quartzo - biotita-hornblenda - plagioclásio gnaiss, rocha constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo, hornblenda, biotita e clinopiroxênio. ▪ minerais acessórios: opacos, titanita, apatita, allanita e zircão ▪ Sericita e carbonato são produtos de alteração do plagioclásio; e clorita da biotita.
R-05 Gnaiss granodiorítico	▪ Hornblenda – feldspato potássico – quartzo – biotita - plagioclásio gnaiss, constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo, feldspato potássico, biotita e hornblenda. ▪ minerais acessórios: titanita, apatita e zircão; allanita e opacos, mais raros. ▪ Sericita, clorita e carbonato são minerais secundários.
R-06 Diabásio	▪ Diabásio mostrando textura ofítica, contendo plagioclásio ~50%; augita titanífera ~ 45% ▪ Minerais acessórios: opacos + apatita
R-07 Diabásio	▪ Diabásio mostrando textura ofítica ; ▪ Plagioclásio ~42%; Augita titanífera + Uralita~40%; Biotita ~5%; Carbonato+serpentina ~7%; Opaco + Apatita ~5% ▪ Apresenta vesículas preenchidas por carbonato e outras por serpentina.
R-08 Gnaiss granodiorítico	▪ Microclina – biotita – quartzo - plagioclásio gnaiss, contendo plagioclásio, quartzo, microclina perítica e biotita. ▪ Minerais acessórios: apatita, opaco, allanita e zircão ▪ Sericita, clorita e carbonato são secundários.
R-09 Leuco Tonalito	▪ Leuco tonalito, constituído por plagioclásio, quartzo, microclina e biotita. Muscovita é rara.

Os resultados da AANI para as rochas se encontram na tabela 16. A tabela 17 apresenta as incertezas propagadas das contagens por espectrometria gama. A concentração é dada em mg.Kg^{-1} , a não ser quando indicado diferentemente. A média das incertezas das duplicatas ou triplicatas, foi calculada segundo o método sugerido por Bevington (1969) onde a Média (M) e seu desvio (σ_M) são calculados como

$$M = [(X1/\sigma_1^2) + (X2/\sigma_2^2) + \dots + (Xn/\sigma_n^2)] / [(1/\sigma_1^2) + (1/\sigma_2^2) + \dots + (1/\sigma_n^2)]$$

$$\sigma_M = \{[1/((1/\sigma_1^2) + (1/\sigma_2^2) + \dots + (1/\sigma_n^2))]\}^{1/2}$$

A determinação de urânio foi prejudicada pelos baixos teores do mesmo, e pelo protocolo da espectrometria gama utilizado. Na irradiação dos elementos por meia-vida curta, o urânio apresentava teores semi-quantitativos em torno de 2 ppm. O urânio determinado através do ^{239}Np , que possui meia vida de 2,35 dias, depois da irradiação de 8 h e decaimento de 10 dias, em algumas amostras já havia decaído o suficiente para não ser quantificado; em outras, onde foi possível a quantificação, apresentou teores em torno de 3-4 ppm. Apenas a amostra R13 apresentou alto teor de urânio. De forma geral, no entanto, as amostras estão de acordo com alguns chamados granitos comerciais do estado do Rio de Janeiro e o biotita granodiorito de Minas Gerais, que são ricos em Th e contém no máximo 4,3 ppm de U (ANJOS et al., 2005).

Para verificar o perfil da composição química, sobretudo de quantidades em ordens de grandeza muito diferenciadas, geralmente se utiliza a ferramenta da normalização. Quando se pretende verificar um padrão geológico, de forma geral, utiliza-se a normalização em relação a condritos. Porém, quando já se conhece o tipo de litologia predominante, a composição crustal pode ser utilizada para observação do enriquecimento ou diminuição dos elementos químicos, para intercomparação (ROLLINSON,1993). Neste trabalho optou-se pela composição média crustal apresentada por Condie (1996). O gráfico da figura 24 apresenta os dados normalizados para os valores médios crustais (VMC) para as rochas. O gráfico da figura 25 procura ressaltar os ETRs, U e Th e finalmente a figura 26 apresenta a rocha mais enriquecida em Th, separadamente, para evitar contração do eixo vertical (concentração normalizada) para as demais amostras. Neste gráfico foram omitidos os elementos cuja concentração não se conseguiu determinar satisfatoriamente, para não distorcer o seu perfil.

Os resultados da análise química apresentam o gnaiss tonalítico (R2) como a rocha mais rica em tório e nos lantanídeos leves, provavelmente por se constituir de minerais acessórios mais ricos nestes elementos. Isto ocorre quando tais minerais são oriundos de mistura da crosta com o magma fundido. Infelizmente não se conseguiu determinar urânio nesta rocha. A amostra R13, convém lembrar, pertence ao saprolito do ponto zero (P0) das alteritas (cond. Pontal das Ilhas) e apresenta baixos teores em Na, Fe, Mn, V, ETRL, Sc, Cr e Co; porém Cs e Rb, assim como Th e U apresentam altos teores. Infelizmente não se pode realizar uma extração seqüencial desta amostra para verificar se estes elementos estão sendo pré-concentrados na fração resistentes (silicatos, o que denotaria a origem mineralógica), ou se estão retidos nas argilas e oxi-hidróxidos de ferro, o que denotaria mecanismos de transporte e pré-concentração.

As amostras (R10, R11, R12) são rochas alteradas, retiradas do leito do rio. Não foram realizadas análises petrográficas das mesmas, já que não se encontravam *in situ*, e sua amostragem objetivou evidenciar a natureza química de influência nas águas fluviais.

O pegmatito R9 era pobre em vanádio, que se mostrou semiquantitativamente em torno de 1 ppm. A observação de outros elementos, como urânio (mantendo a média de 1 ppm) e tório (não pré-concentrado), sugere que este valor reflita a composição mineralógica desta rocha, pobre em ETR.

Os diabásios mostram um enriquecimento dos elementos traço, se comparados à composição média dos basaltos (figura 27). Porém, o diabásio R7 mostra claramente a influência de um evento hidrotermal após sua formação, pela presença das amígdalas carbonáticas, e apresenta assinatura de metassomatização, com alta concentração de elementos largos (*LILE*) como o cério, lantânio, rubídio, antimônio, e bário.

Os índices normalizados para európio, mostram enriquecimento neste elemento. Isto pode ser associado a uma baixa fugacidade (*f_o*) de oxigênio no magma formador da rocha, ou seja, um magma mais redutor, onde Eu se estabilize no seu menor número de oxidação, Eu^{2+} (HENDERSON, 1982).

Tabela 16 – Resultados obtidos para a concentração de elementos maiores (%) e menores (mg.Kg⁻¹) nas rochas por AAN.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13
Na (%)	3,26	2,64	1,92	2,58	2,50	1,91	1,65	3,04	4,99	3,29	1,99	2,44	0,461
Mg (%)	0,663	0,540	0,497	1,003	0,654	2,24	3,65	0,626	0,496	0,649	0,377	0,509	0,524
Al (%)	8,07	8,24	14,7	9,92	7,90	6,63	7,71	10,6	10,3	10,4	8,5	10,6	12,4
Fe (%)	4,58	2,07	0,96	5,33	3,20	11,2	8,84	2,67	0,55	6,35	0,37	3,22	1,36
Ti (%)	0,669	0,391	0,147	0,948	0,338	1,92	1,25	0,466	0,0892	0,641	0,0359	0,307	0,134
Mn	895	439	134	1495	646	1504	1671	609	95,1	877	45,0	344	238
V	70,2	76,8	18,15	151	70,4	449	200	72,7	(1,33)	85	5,80	50,8	19,9
Ba	512	nd	1881	nd	801	578	1042	382	40,5	545	878	1101	689
Cs	3,30	3,52	2,95	4,41	2,90	(0,732)	10,4	3,77	1,0476	3,50	1,03	4,31	4,57
La	23,89	216	90,0	21,0	18,4	36,4	43,3	63,8	10,16	28,4	6,03	9,62	15,4
Ce	58,7	434	158	55,1	38,4	74,7	74,6	147	19,4	64,6	8,66	18,0	33,8
Sm	7,24	16,2	7,85	5,66	4,63	8,46	6,23	7,20	1,55	8,26	0,97	2,53	3,54
Eu	2,06	1,11	1,33	1,47	1,18	2,7	2,59	1,21	0,850	2,08	1,31	1,59	1,15
Dy	2,00	5,31	3,20	6,24	4,01	7,41	5,13	3,34	1,33	2,13	(0,52)	2,44	2,01
Sc	17,4	4,8	1,66	17	10,8	28,1	19,5	6,07	0,189	19,2	0,542	7,03	5,38
Cr	27,6	31,8	16,7	1,7	32,8	38	172	12,2	22,7	25,2	14,3	44,2	5,68
Co	21,6	7,24	2,97	15,2	11,0	40,3	42,4	7,85	0,604	20,3	0,699	8,86	3,79
Rb	94,9	(60)	221	131	125	31,5	66,3	127	23,3	108	171	116	291
Lu	0,343	nd	0,0835	nd	0,190	0,455	0,328	0,149	0,0910	0,474	0,0363	0,122	0,212
Hf	1,72	23,1	1,26	1,89	3,65	6,87	5,32	4,74	1,13	2,19	2,16	4,93	3,41
Th	3,88	74,6	31,4	4,24	3,64	3,27	3,56	23,48	2,377	7,98	3,00	1,27	33,8
U	2,67	nd	1,96	nd	(0,5-1)	ns	ns	1,24	0,981	nd	1,10	2,93	11,5
Nd	10,5	nd	59,6	nd	22,1	24,5	26,4	55,3	7,69	ns	5,53	8,61	16,3

- ns: quantidades não significativas, ou seja, provavelmente abaixo do limite de detecção do método.
- () : intervalo ou valor semiquantitativo.
- nd: não determinado

Tabela 17 - Desvios Relativos da Análise Espectral (%)

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13
Na	0.79	0.85	0.95	0.89	0.89	1.18	1.17	0.85	0.80	1.14	0.97	0.76	2,14
Mg	3.61	4.07	5.55	3.26	3.86	6.28	4.73	3.70	4.48	4.93	4.41	3.76	4,87
Al	1.02	2.91	3.51	2.88	3.23	6.62	2.5	2.80	2.80	0.89	2.76	3.92	3,94
Fe	0.79	4.53	0.38	2.20	0.41	0.42	0.34	0.38	0.60	0.37	0.67	1.21	0,45
Ti	5.09	6.47	14.4	5.42	7.17	4.34	4.42	5.73	22.6	4.49	19.54	5.81	11,5
Mn	1.59	1.55	2.58	1.22	1.46	1.33	1.28	1.47	3.86	2.26	7.46	1.83	2,66
V	3.67	3.85	13.8	3.10	3.79	4.40	4.68	3.53		4.24	22.8	3.55	9,68
Ba	3.26		0.91		1.36	8.21	6.41	2.23	8.10	2.48	0.72	1.37	1,26
Cs	8.41	10.05	4.04	10.6	4.40		19.4	5.06	4.17	6.36	4.31	4.45	4,93
La	0.48	0.45	0.28	0.90	0.52	1.12	1.09	0.29	0.48	0.40	0.47	0.76	0,43
Ce	0.76	1.37	0.39	3.31	0.71	0.85	0.83	0.36	0.74	0.61	1.07	1.32	0,73
Sm	0.25	0.40	0.21	0.74	0.25	0.51	0.54	0.19	0.27	0.21	0.38	1.59	0,22
Eu	2.52	5.10	2.09	3.03	2.70	3.01	0.78	2.91	1.17	1.20	1.17	0.45	11,9
Dy	5.37	6.31	7.18	6.92	7.67	7.75	8.96	8.46	17,0	7.74		10.6	13,8
Sc	0.38	0.93	0.49	0.71	0.33	0.12	0.13	0.33	1.10	0.29	0.55	0.40	0,34
Cr	5.92	1.06	2.44	4.80	2.33	4.08	3.84	2.11	2.77	0.33	2.19	5.68	2,97
Co	3.15	1.91	1.81	8.44	1.21	0.54	0.52	2.35	2.99	2.05	3.91	1.31	2,61
Rb	3.04		0.88	20.8	1.32	10.5	7.18	1.76	2.42	2.52	1.06	1.42	1,34
Lu	5.03		5.19		3.99	2.39	2.77	4.14	3.62	4.08	4.17	4.84	3,65
Hf	2.13	0.42	2.10	1.53	1.18	1.90	2.02	0.75	1.83	2.44	0.94	1.17	1,16
Th	1.44	1.15	0.40	5.83	1.04	2.04	1.82	0.39	0.90	0.80	0.64	2.03	0,35
U	0,32		0,078		(8-12)	-	-	0,078	0,061		0,026	0,32	0,55
Nd	6,16		2,5		5,67	21,3	19,0	3,31	8,61	-	9,18	1,69	6,09

Figura 24 - Valores normalizados dos elementos traço das amostras de rochas em relação aos valores médios crustais

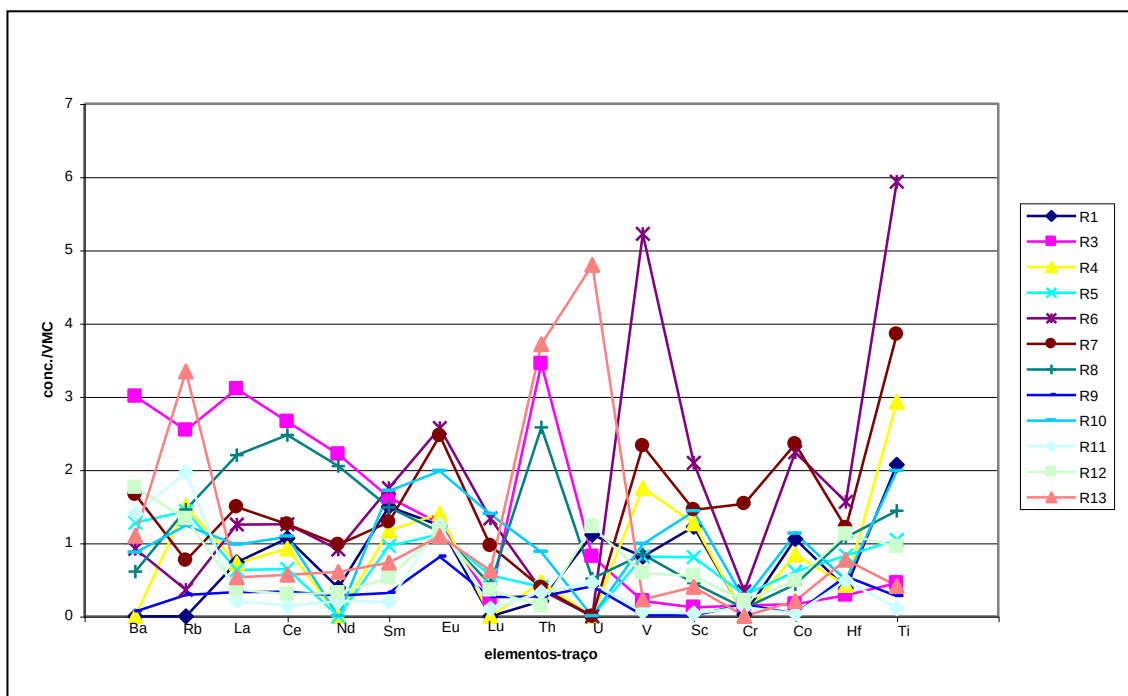


Figura 25 - Valores normalizados dos ETRs, Th e U das amostras de rochas em relação aos valores médios crustais

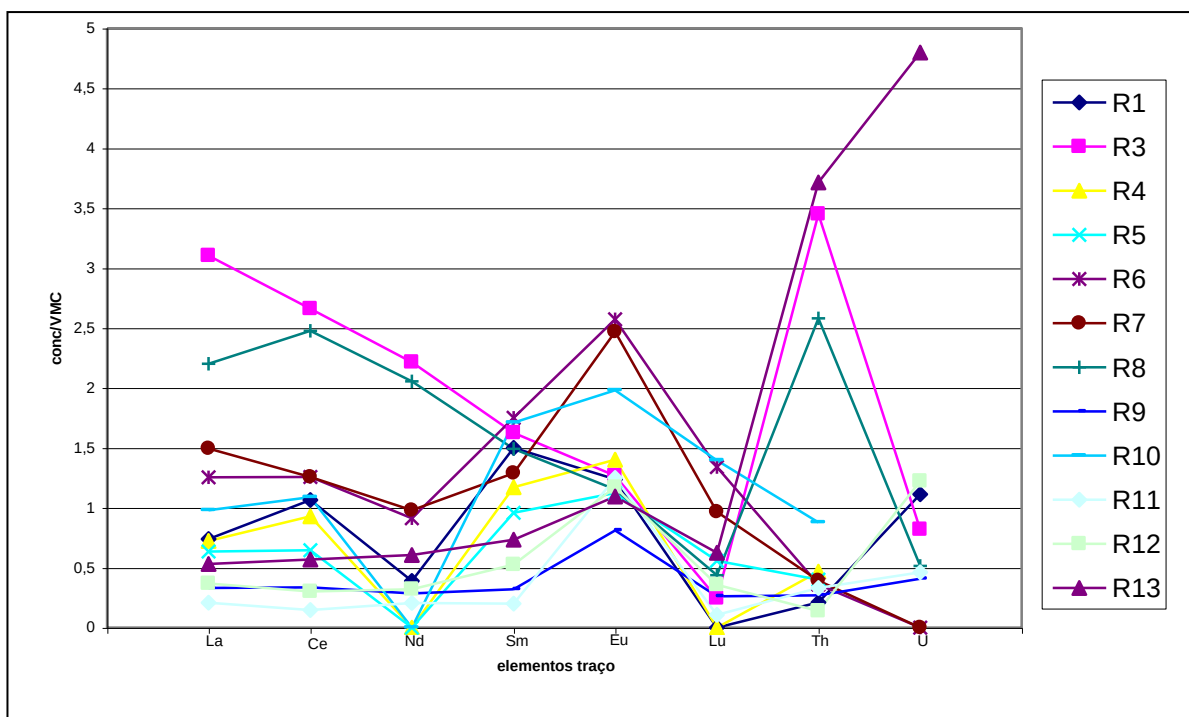


Figura 26 - Valores normalizados dos elementos-traço da amostra R2 em relação aos valores médios crustais

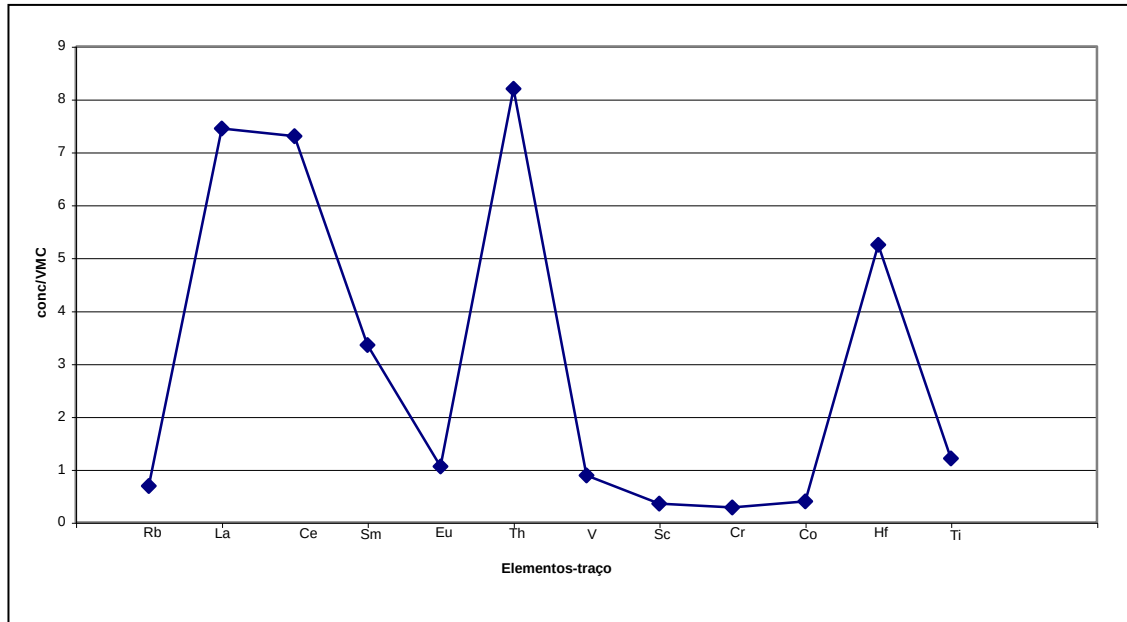
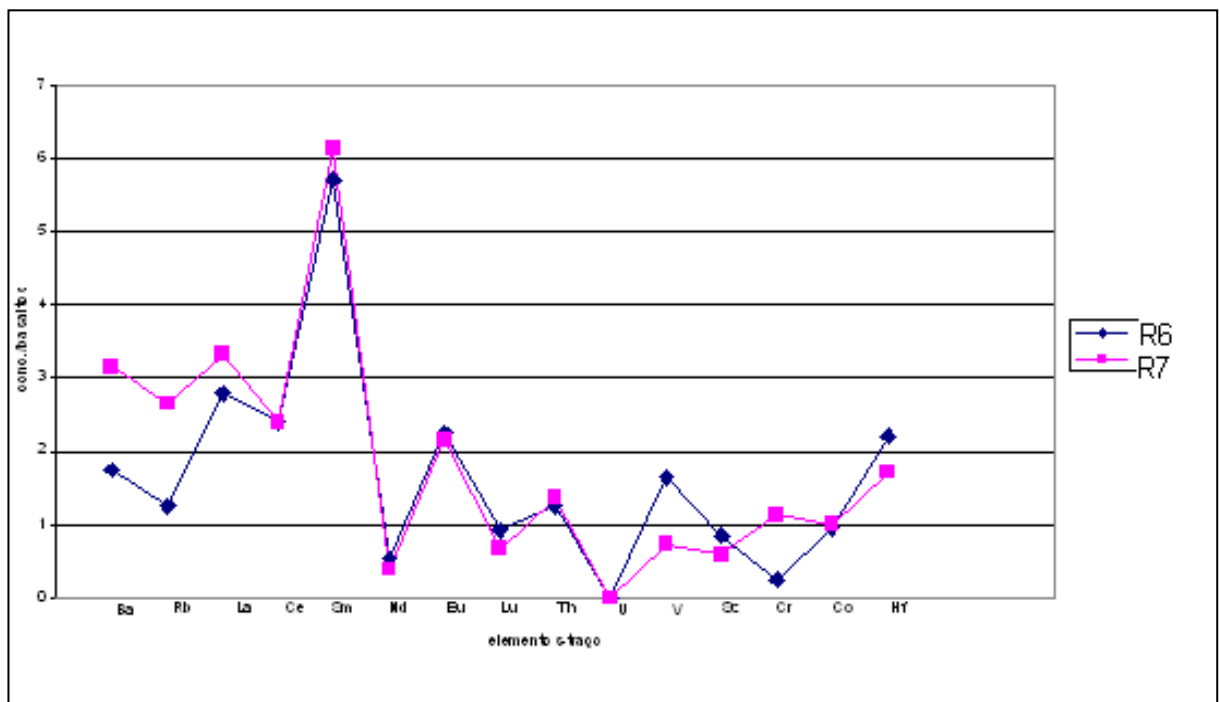


Figura 27 - Valores normalizados dos elementos-traço das amostras de diabásio em relação aos valores médios para basaltos do Proterozóico tardio



5.2 ALTERITAS

A tabelas 18 e 19 apresentam as concentrações obtidas para as alteritas e as incertezas associadas, obtidas pelo programa da análise espectral, uma vez que não houve duplicatas para tais amostras. As análises da amostra A2.0 e A2.1 foram prejudicadas na determinação de Al talvez pela maior atividade, e conseqüentemente, tempo morto e tempo de resfriamento muito alto. No entanto, resultados semiquantitativos permitiram estimar uma concentração em torno de 9 e 11 ppm.

O gráfico de normalização das alteritas em relação aos valores médios crustais (figura 28) mostra que são menos diferenciadas entre si, quando comparadas com as rochas investigadas. As alteritas se mostraram, em geral, enriquecidas pelos ETRL, Th e U.

As alteritas ALT1, ALT2, A1.0 e A1.1 são enriquecidas nos ETRL e ETRI, bem como Th, U e Hf. É possível observar que a alterita remanejada A3.0 (única amostra que não estava *in situ*; *mistura de alterações não originais do local de coleta*) mostrou-se relativamente empobrecida em todos os elementos, exceção feita para Rb, Th e U (figuras 29 e 30). Foi citado anteriormente que, em meio oxidante, o U se mobiliza como U(VI). Os índices de enriquecimento, no entanto, podem ser conseqüência de sua retenção e pré-concentração durante os processos de pedogênese na forma de fosfatos ou vanadatos de uranila; ou talvez tais alteritas do ponto 0 e ponto 1 estejam refletindo a composição mineralógica de alguma rocha originária do saprolito da região, a mesma que deu origem ao saprolito R13.

As alteritas mais máficas, oriundas de diabásio, são enriquecidas na maior parte dos elementos, com exceção de Rb, Th, U e Cr. A alterita 4.2 foi colocada também junto aos diabásios por mostrar um perfil de normalização relativamente similar, exceção feita para cério e urânio (figura 31). O saprolito A4.1 e a isoalterita A4.3 apresentam enriquecimento para as ETRI e Rb, e, no caso de A4.3, ainda para Hf e Ti (figura 32).

Portanto, os dados da AAN apresentaram um acúmulo geral de elementos ditos imóveis, a não ser quando a concentração destes estejam refletindo a matriz da rocha original, como no caso do xisto (A4.3). Conclui-se que as alteritas selecionadas representam resíduos das rochas que sofreram regime de intemperismo química, sem remanejamento e mistura de sedimentos.

Tabela 18 – Concentração de elementos maiores (%) e menores(mg.Kg⁻¹) nas alteritas , por AAN

	A1.0	A1.1	A2.0	A2.1	A3.0	A4.1	A4.2	A4.3	ALT1	ALT2
Na (%)	0,200	0,160	0,0515	0,187	0,124	0,143	0,0288	0,0535	0,0703	0,176
Mg (%)	0,907	0,936	0,700	0,504	0,693	0,600	1,58	1,37	0,856	1,05
Al (%)	11,3	10,7	(9)	(11)	9,11	5,31	9,82	12,3	9,16	8,87
Fe (%)	2,23	3,90	13,6	16,3	3,29	0,648	10,3	4,17	4,62	4,17
Ti(%)	0,366	0,464	3,49	2,96	0,277	0,0601	0,948	0,523	0,490	0,427
Mn	214	245	2186	985	224	97,8	995	392	206	299
V	47,0	70,3	526	505	33,3	8,77	230	91,0	68,2	65,5
Ba	1055	735	416	499	568	232	(308)	455	502	939
Cs	6,83	11,0	4,30	6,07	12,1	5,59	16,4	15,0	10,2	14,3
La	57,0	57,0	58,4	63,2	25,1	13,9	69,5	51,4	68,6	46,3
Ce	76,0	108	88,0	66,9	66,8	13,9	189	52,0	152	88,7
Sm	9,40	12,0	18,6	21,0	4,16	3,54	29,2	16,3	16,1	14,6
Eu	1,37	1,57	3,71	4,42	0,585	1,29	5,98	3,05	1,84	1,91
Dy	3,88	3,39	11,4	12,1	1,71	2,73	20,1	11,7	6,05	5,76
Sc	8,98	13,0	38,5	47,3	8,95	1,99	30,8	11,0	13,1	17,2
Cr	22, 5	42,1	49,7	89,8	30,3	1,94	220	93,1	47,7	63,4
Co	14,3	12,6	64,1	43,4	7,20	2,37	42,6	16,3	12,1	12,6
Rb	135	164	57,1	85,3	177	126	213	208	124	179
Sb	0,253	0,594	0,236	0,354	0,641	0,279	0,796	0,688	0,388	0,660
Lu	0,170	0,249	0,727	0,824	0,127	0,133	1,08	0,515	0,441	0,424
Hf	7,153	11,375	12,007	15,21	11,457	3,694	4,423	6,63	10,07	9,664
Th	15,1	25,7	4,74	7,40	18,1	13,0	6,52	3,82	34,1	29,5
U	3,51	4,45	0,913	1,14	3,66	2,78	10,3	2,19	8,10	6,66

() : intervalo ou valor semiquantitativo.

Tabela 19- Desvios Relativos da Análise Espectral (%)

	<i>A1.0</i>	<i>A1.1</i>	<i>A2.0</i>	<i>A2.1</i>	<i>A3.0</i>	<i>A4.1</i>	<i>A4.2</i>	<i>A4.3</i>	<i>alt1</i>	<i>alt2</i>
Na	3,04	4,00	12,0	3,59	3,70	3,40	13,9	7,96	8,74	3,50
Mg	4,91	4,57	19	24,2	7,82	4,65	4,09	3,34	4,36	4,17
Al	1,63	0,90			12,6	1,88	3,79	1,31	0,59	1,25
Fe	2,57	0,51	2,51	2,51	2,54	2,6	0,4	0,50	2,53	0,50
Ti	6,48	4,67	7,14	9,96	22,9	20	6,56	5,16	3,28	5,3
Mn	2,39	2,21	0,82	1,17	2,27	3,3	1,13	1,73	2,37	1,95
V	8,72	4,41	13	21	45	18,9	4,76	4,6	3,1	5,04
Ba	4,48	6,74	9,09	8,71	5,22	5,23		7,74	6,19	6,47
Cs	6,03	4,23	12,84	10,63	4,89	4,77	4,1	3,62	5,48	3,84
La	3,48	1,56	3,49	3,48	3,5	3,49	0,56	0,71	3,48	1,34
Ce	4,86	0,96	4,87	4,92	4,87	4,99	0,88	1,21	4,83	1,02
Sm	5,18	0,45	5,17	5,17	5,19	5,18	0,37	0,41	5,17	0,42
Eu	5,92	4,64	4,71	4,66	7,68	4,77	3,44	3,76	5,49	4,28
Dy	6,35	8,31	5,57	3,97	12,48	6,9	2,58	3,26	4,89	4,99
Sc	3,79	0,34	3,78	3,78	3,79	3,81	0,26	0,36	3,79	0,30
Cr	5,46	2,55	4,69	4,23	4,69		1,25	1,56	4,45	2,00
Co	3,4	2,13	2,99	3,05	3,78	4,33	1,43	1,86	3,56	2,10
Rb	5,46	4,40	9,43	7,78	5,17	4,99	4,41	4,18	5,65	4,34
Sb	5,86	3,51	9,96	7,58	2,75	2,69	3,64	3,23	4,59	3,49
Lu	8,14	4,25	6,95	6,94	8,67	7,17	2,3	2,70	7,08	3,11
Hf	2,10	2,17	1,97	1,87	1,71	1,88	3,81	2,54	1,91	2,30
Th	3,49	1,01	4,16	3,85	3,46	3,44	1,93	2,29	3,44	0,98
U	4,47	5,12	16,7	14,8	4,17	3,68	4,27	7,36	3,68	4,48

Figura 28 - Valores normalizados dos elementos traço das amostras de alteritas em relação aos valores médios crustais .

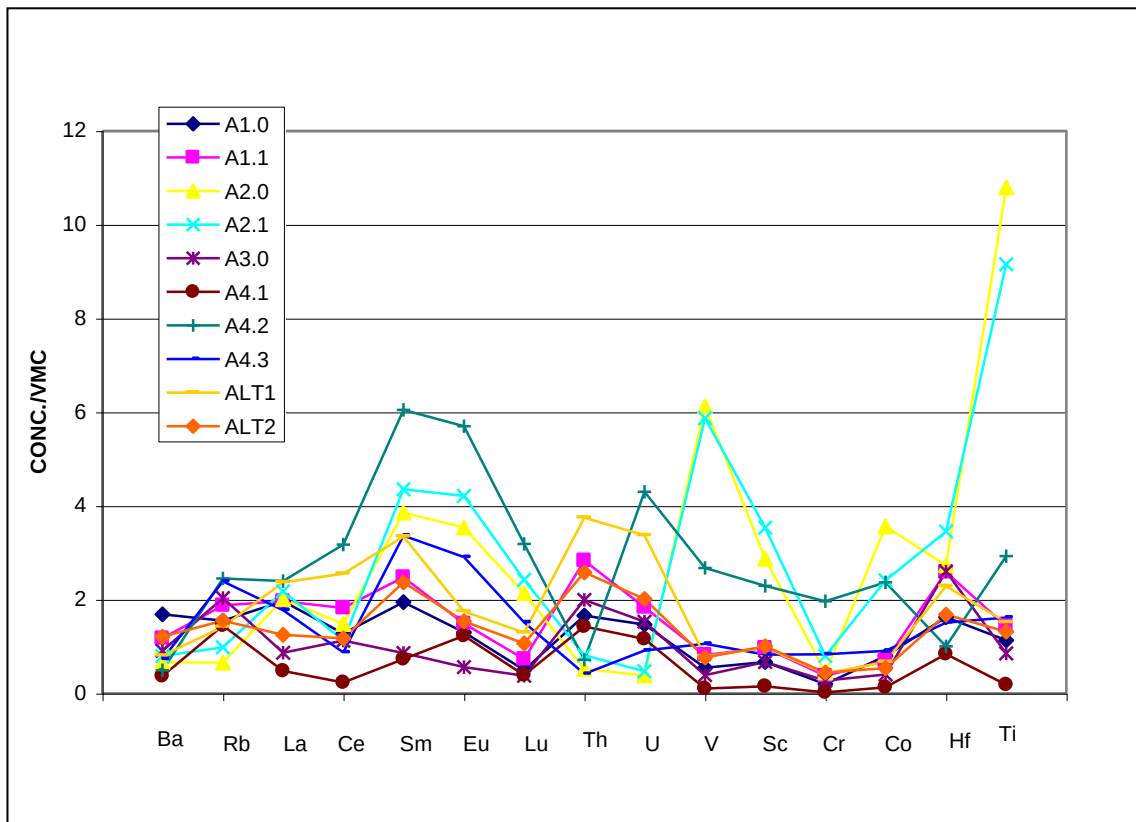


Figura 29 - Detalhes da figura 28 para ALT1, ALT2 e A3.0;

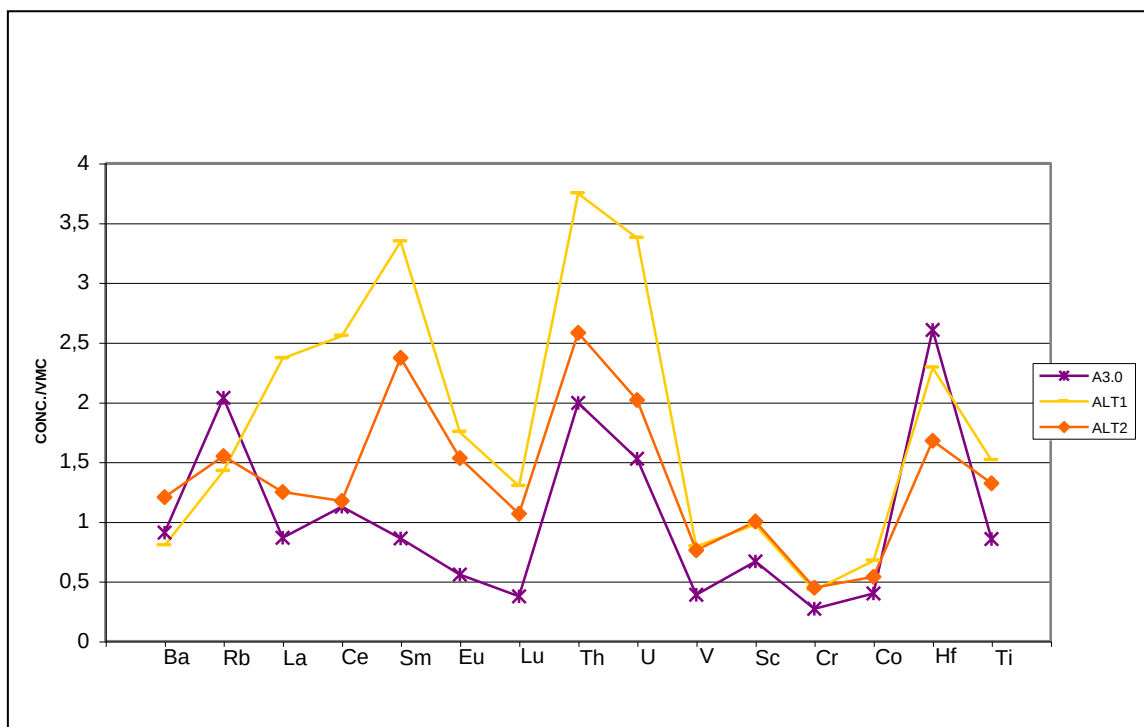


Figura 30 - Detalhes da figura 28 para A1.0 e A1.1

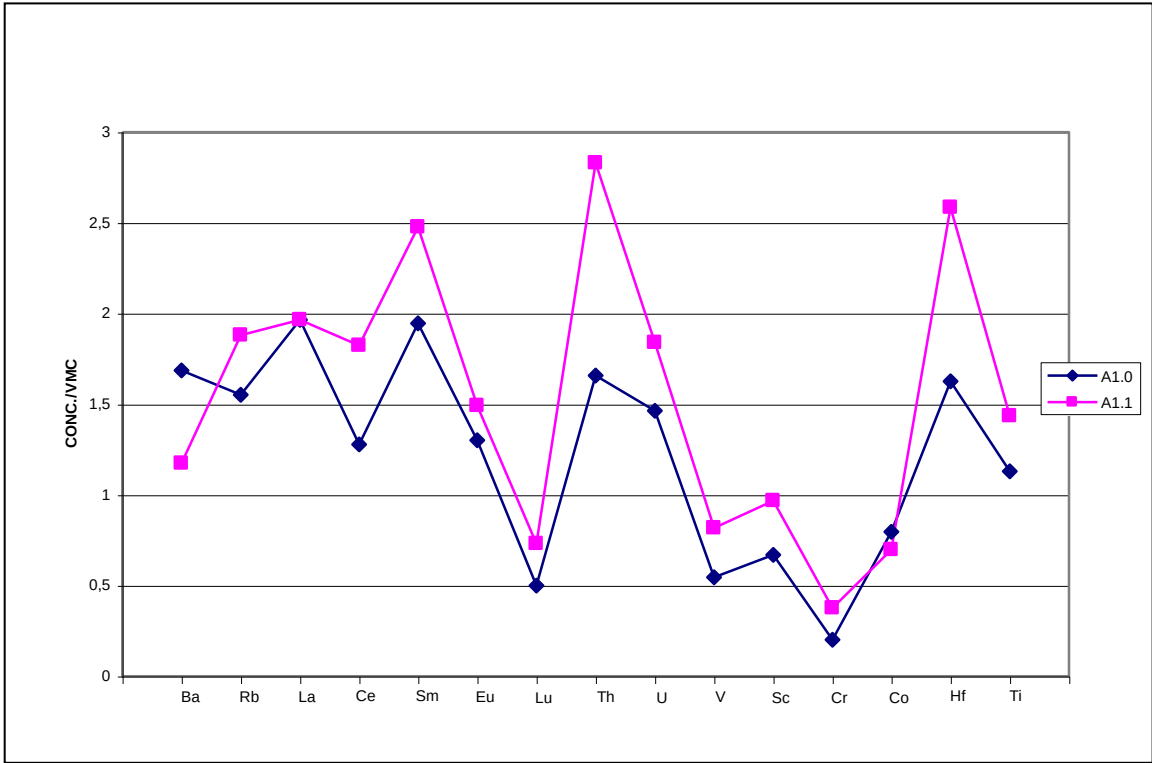


Figura 31 - Detalhes da figura 28 para A2.0, A2.1 e A4.2

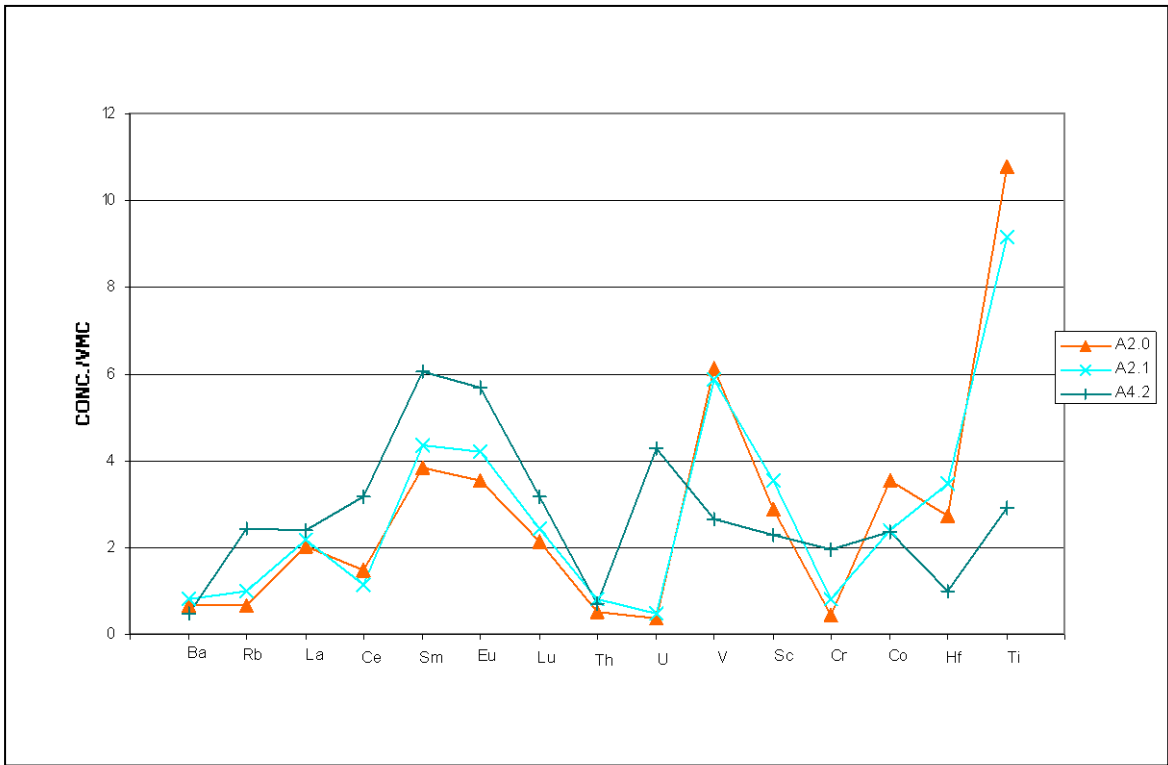
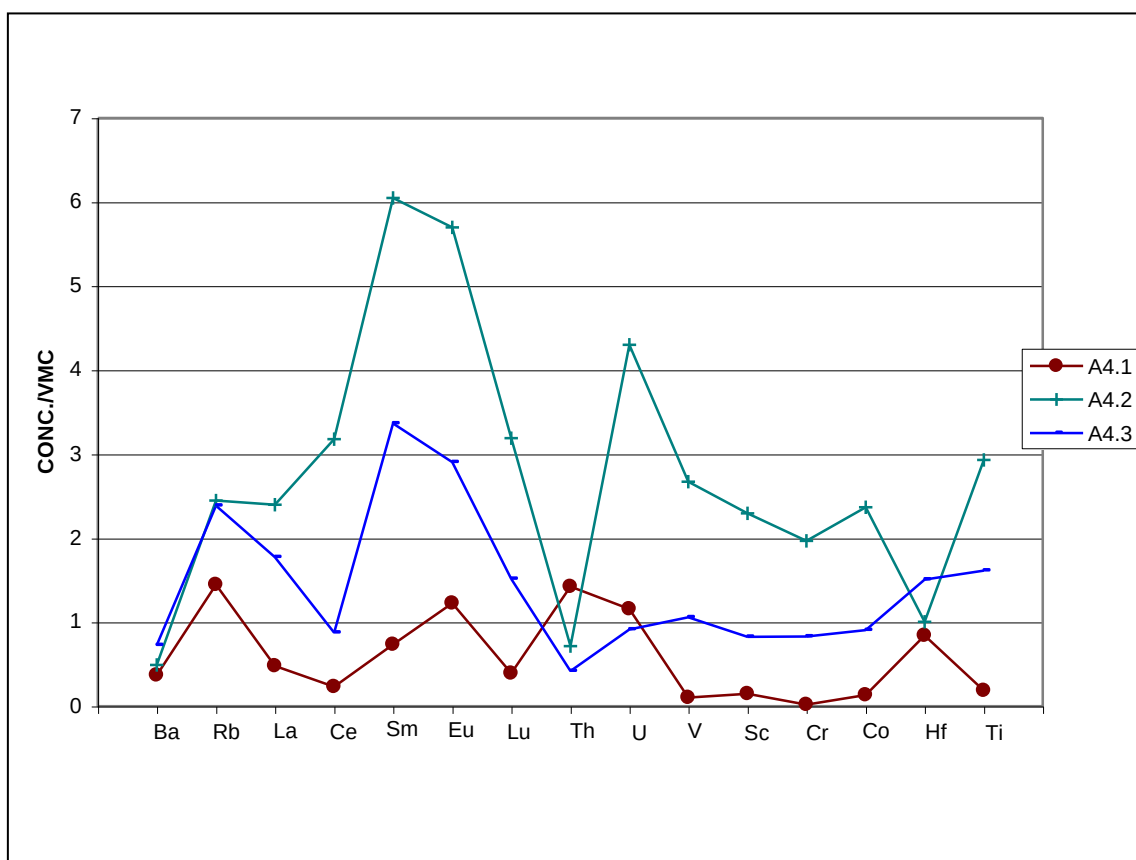


Figura 32 - Detalhes da figura 28 para A4,1, A4,2 e A4.3



5.3 SEDIMENTOS

A tabela 20 apresenta as concentrações médias dos perfis elementares de cada testemunho coletado no manguezal (Itingussú, floresta de Itacurussá e canal de maré), com seus respectivos desvios padrões absolutos (dp) e relativos (dp%). Foram mantidas tantas casas decimais levando-se em consideração a incerteza no valor das concentrações. O gráfico de normalização em relação aos valores médios crustais é apresentado na figura 33.

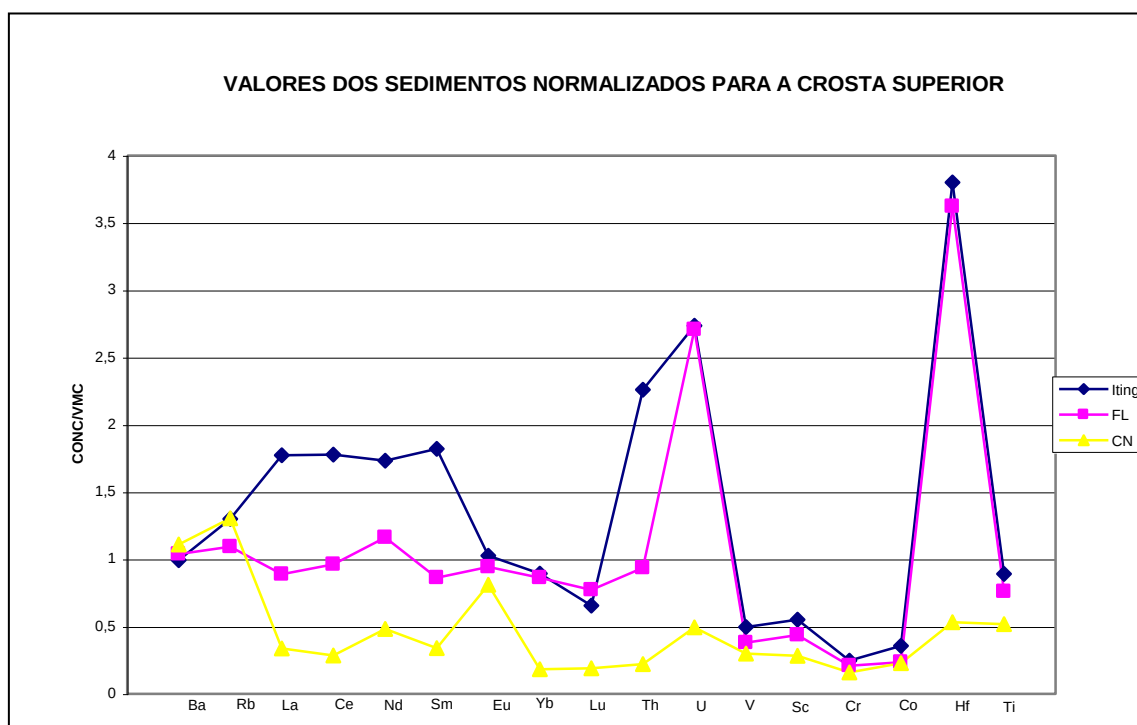
Convém observar que a média aritmética e a mediana apresentaram valores e gráficos de normalização similares, e portanto foi escolhida a média aritmética. No anexo da seção 10.1 estão registradas as medianas referentes estas informações.

Tabela 20 - Valores médios de concentrações, em mg.Kg^{-1} para os elementos analisados nas amostras de sedimentos e correspondentes desvios padrões

	Iting	dp	dp%	FL	dp	dp%	CN	dp	dp%
Na (%)	1,33	0,13	9	1,67	0,20	12	1,63	0,18	11
Mg (%)	0,976	0,158	16	0,684	0,126	18	0,893	0,202	23
Al (%)	5,68	0,73	13	5,552	0,624	11	6,23	0,72	12
Fe (%)	2,06	0,37	18	1,52	0,26	18	1,25	0,73	59
Ti (%)	0,288	0,801	28	0,246	0,060	25	0,167	0,090	54
Ca (%)	0,934	0,179	19	0,990	0,129	13	1,06	0,16	15
Mn	225	43	19	187	38	20	137	71	52
V	42,7	19,3	45	32,8	11,6	35	25,8	15,5	60
Ba	621	57	9	650	65	10	695	101	15
Cs	3,12	0,46	15	2,22	0,37	17	2,53	1,22	48
La	51,4	22,3	43	25,7	6,70	26	9,76	2,92	30
Ce	106	38	36	57,2	12,0	21	17,0	7,0	41
Sm	8,80	3,03	34	4,16	1,02	24	1,64	0,44	27
Eu	1,08	0,13	12	0,990	0,120	12	0,851	0,094	11
Dy	2,84	0,80	28	2,56	0,75	29	0,949	0,393	41
Sc	7,37	1,35	18	5,87	0,87	15	3,84	1,77	47
Cr	27,6	3,89	14	23,4	4,0	17	17,8	9,1	51
Co	6,41	1,01	16	4,26	0,69	16	4,09	2,50	61
Rb	113	9	8	95,2	9,5	10	113	23	20
Sb	0,804	0,130	16	0,749	0,198	26	0,952	0,360	38
Lu	0,223	0,080	35	0,263	0,075	29	0,0645	0,0264	41
Hf	16,7	7,5	45	15,9	3,8	24	2,34	0,57	24
Th	20,6	9,5	46	8,53	3,94	46	2,01	1,16	58
U	6,55	2,09	32	6,50	2,34	36	1,18	0,22	19
Nd	46,6	16,0	34	31,2	5,6	18	13,0	4,6	36
Yb	1,81	0,58	32	1,74	0,57	33	0,372	0,152	41

* Iting: testemunho do Itingussú; FL: testemunho da floresta; CN: testemunho do canal.

Figura 33- Valores normalizados dos elementos traço das amostras dos sedimentos do mangue.



O gráfico do sedimento do Itingussú (Iting) se mostra mais enriquecido em ETRLs e Th que o sedimento da Floresta de Itacurussá, talvez pela influência fluvial com aporte constante de detritos mineralógicos contendo alanita, apatita e zircão ou seus resíduos de alteração. Os demais elementos apresentam os mesmos valores para ambos os testemunhos, provavelmente por se encontrarem disseminados de forma mais homogênea nas fontes litológicas. Os elementos do testemunho do canal apresentam-se bastante diluídos na matriz arenosa, com exceção do bário e rubídio. Índices maiores que 1,5 de acumulação no sedimento da floresta são observados apenas para háfnio e urânio. Háfnio reflete sua concentração nos resíduos finais de intemperismo (quartzo), como se pode observar pela própria assinatura das alteritas. Processos de transporte de urânio precisariam ser mais investigados, para se concluir a respeito de sua pré-concentração através do zircão, ou acumulação por águas de percolação mais oxidadas. No entanto, a fonte marinha não é desprezível, conforme mostrado pelos valores de Ra acentuados em salinidades mais baixas da região estuarina, já que este elemento provavelmente é oriundo do decaimento do ^{238}U (MOORE, 1992).

Os resultados da tabela 20 podem ser comparados com alguns dos elementos quantificados por Wasserman et al (2001), e estão de acordo com os valores de ETR, Th, Sc,

Cr, Co, Fe, Ba e Rb. Para a região industrializada do trabalho de Wasserman, as concentrações destes elementos são bem maiores, exceção feita para Rb, Ba e U. As médias encontradas para U tanto da região industrializada quanto do manguezal de Coroa-Grande aproximam-se dos valores dos sedimentos do Itingussú e da floresta de manguezal de Itacurussá da tabela acima, o que demonstra a importância da contribuição das rochas para tais elementos. Canesin (2001) encontrou valores um pouco maiores para Al, Mn, Sc, Eu, Yb, e Lu, porém próximos. Os valores de Canesin foram bem maiores para Cr e menores para Hf e Sb.

Os perfis de variação dos elementos nas colunas dos sedimentos são apresentados em sua totalidade nos anexos das seções 10.2, 10.3 e 10.4.

6.3.1 Testemunho do Itingussú

O perfil do sedimento ITING parece complexo quando comparam-se o comportamento de todos os elementos. Porém, percebe-se na figura 34 uma similaridade entre o padrão do Th e os elementos La, Nd, Ce, Sm e Eu. A acumulação de Th foi expressiva sobretudo entre 20 e 15 cm. Num sedimento cuja influência litológica é predominante, os picos de um elemento tão imóvel como Th, devem estar refletindo detritos mineralógicos que contêm os ETRL e Th associados. Já os elementos Dy e Yb têm perfil variado dos ETRL, a não ser abaixo de 15 cm e podem estar refletindo fontes mineralógicas ou cinéticas de partição água/sedimento muito diferenciadas dos demais lantanídeos (figura 35). Rollinson (1993) comenta a maior concentração de Dy na hornblenda, e Goldschmidt (1958) fala sobre a concentração de ETRP no zircão, minerais encontrados na análise petrográfica das rochas da cabeceira do rio.

Nos primeiros 5 cm observa-se uma grande variação de comportamento para os elementos Al, Hf e Ti (figura 36). Al apresenta aumento de concentração e Hf diminui, apresentando um efeito de granulometria e a contribuição dos minerais associados aos mesmos. Ti aumenta, bem como manganês, apresentando a influência da apatita e da titanita. O efeito da granulometria (figura 37) parece mais importante acima de 12 cm do testemunho, ou seja, abaixo os perfis destes elementos são similares. O aumento de Al acompanha o aumento da fração fina e vice-versa para Hf e Ti. Neste ponto os lantanídeos, no entanto, diminuem. Dy diminui acompanhando o Al, mas infelizmente a determinação de Yb neste ponto não produziu resultado satisfatório.

Grande variação de concentração foi encontrada para o Mn, V e U, elementos de grande mobilidade, dependendo do estado de oxidação em que se encontram: Mn em sua

forma mais reduzida (Mn^{2+}); U e V em estado de oxidação maiores (VO_2^+ e UO_2^{2+}), capazes de formarem complexos solúveis (figura 39).

Figura 34 – Perfil Vertical de Distribuição do Tório e ETRLs no sedimento do Itingussú

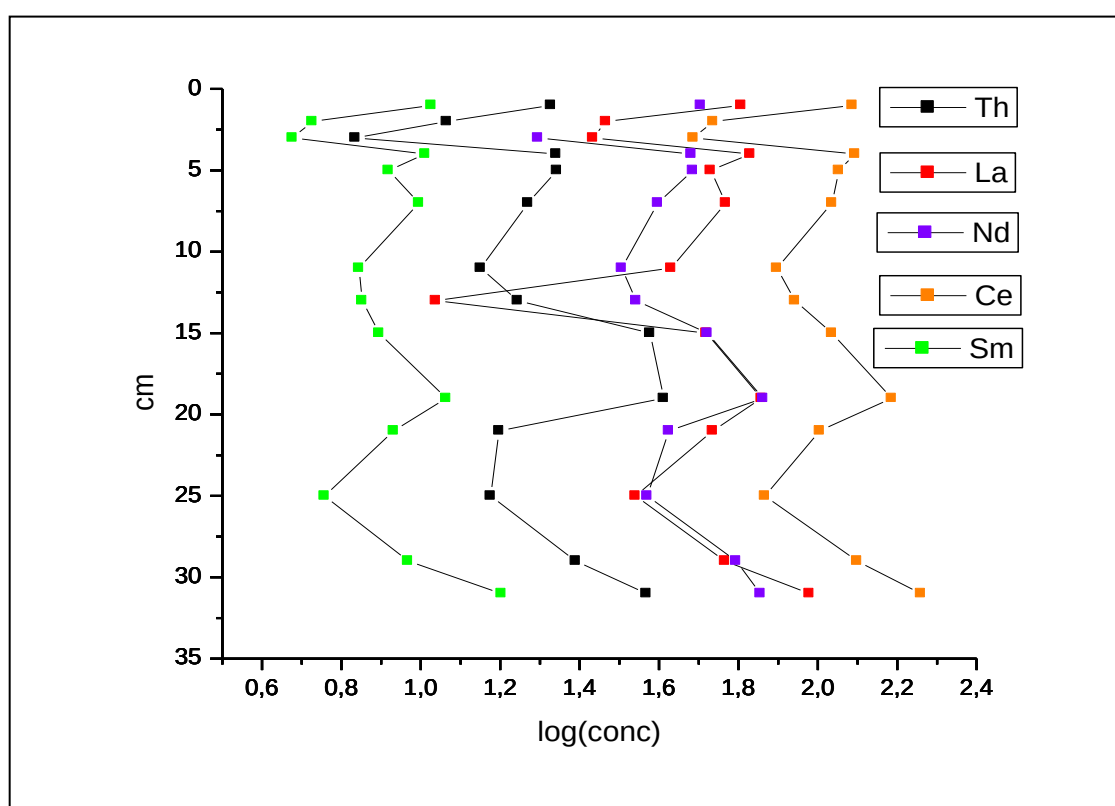


Figura 35 - Perfil Vertical de Distribuição do Dy e Yb no sedimento do Itingussú

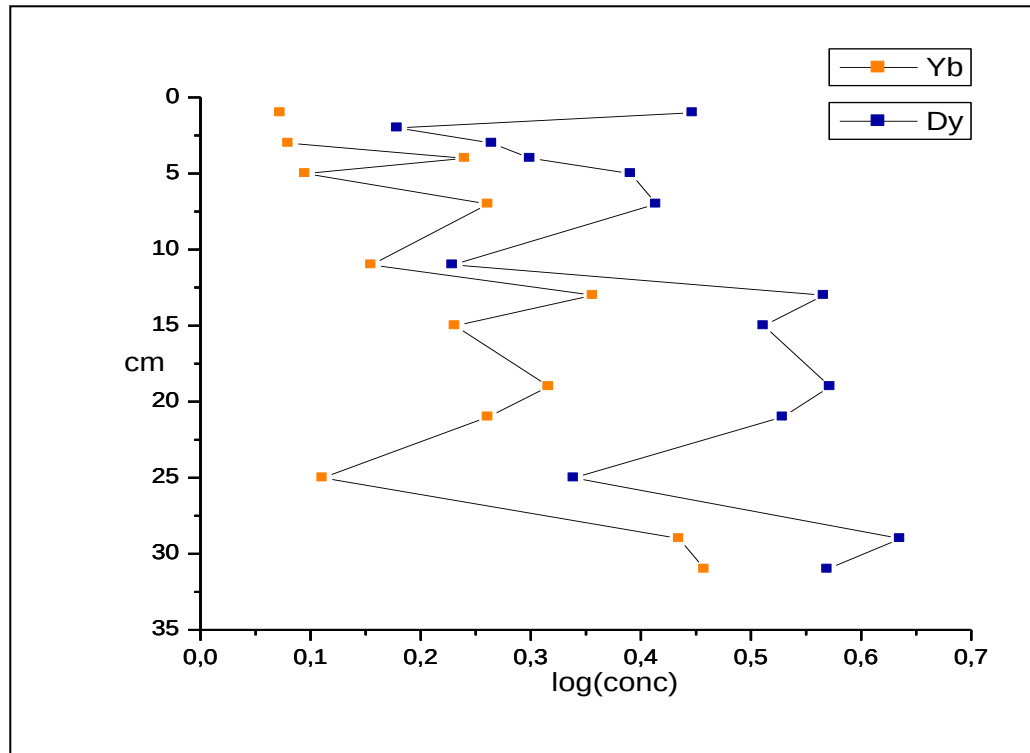


Figura 36 - Perfil Vertical de Distribuição dos elementos Al, Hf e Ti no sedimento do Itingussú

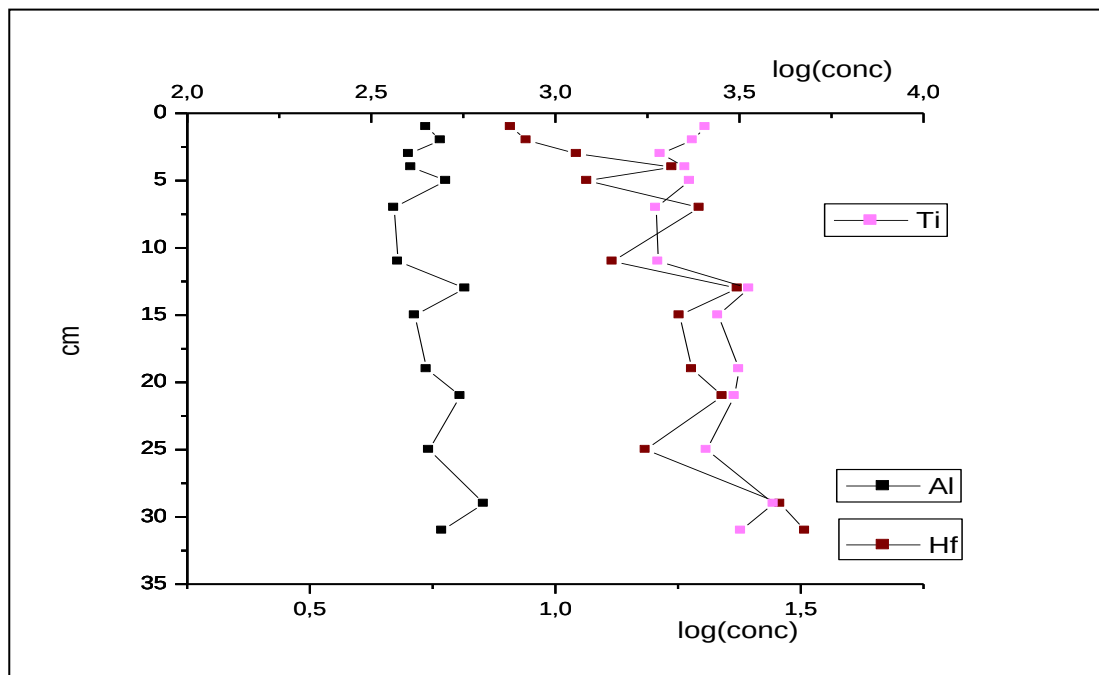


Figura 37 – Perfil Vertical de Distribuição da fração de finos no sedimento do Itingussú.

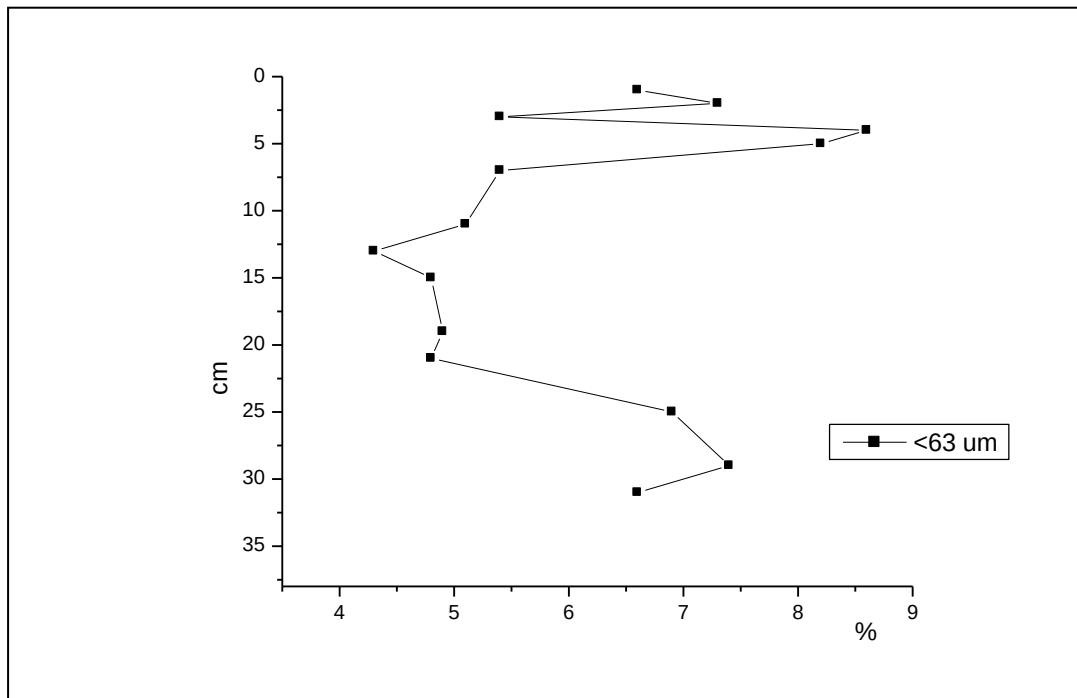
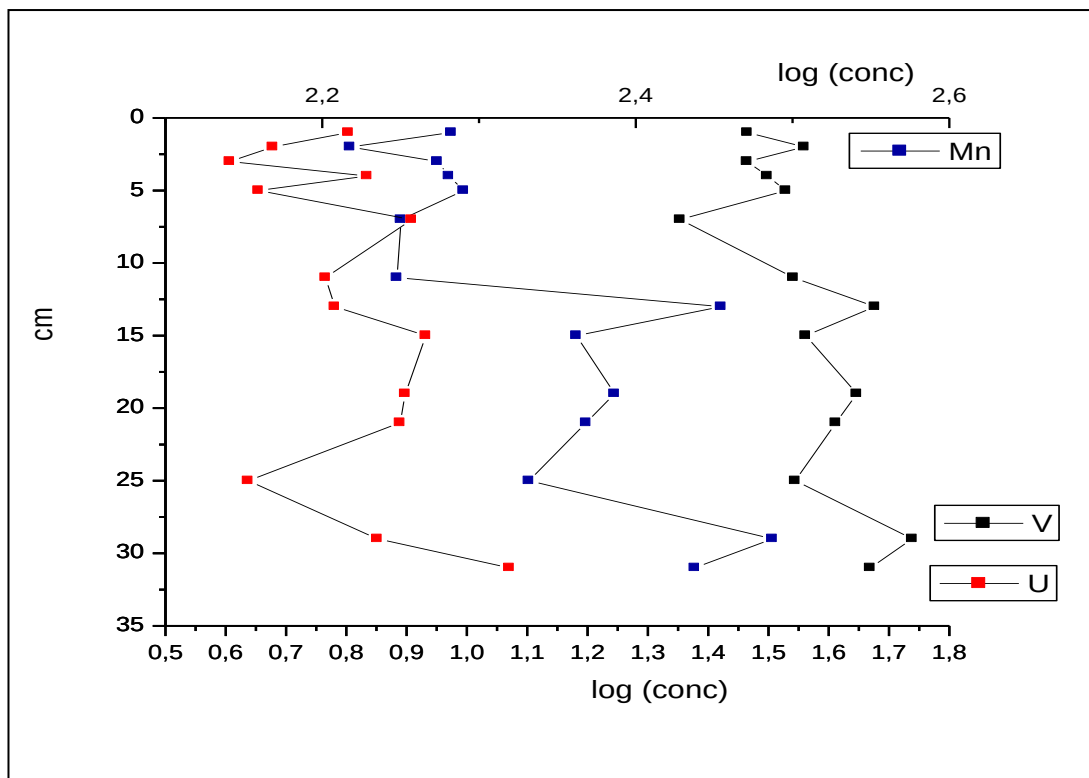


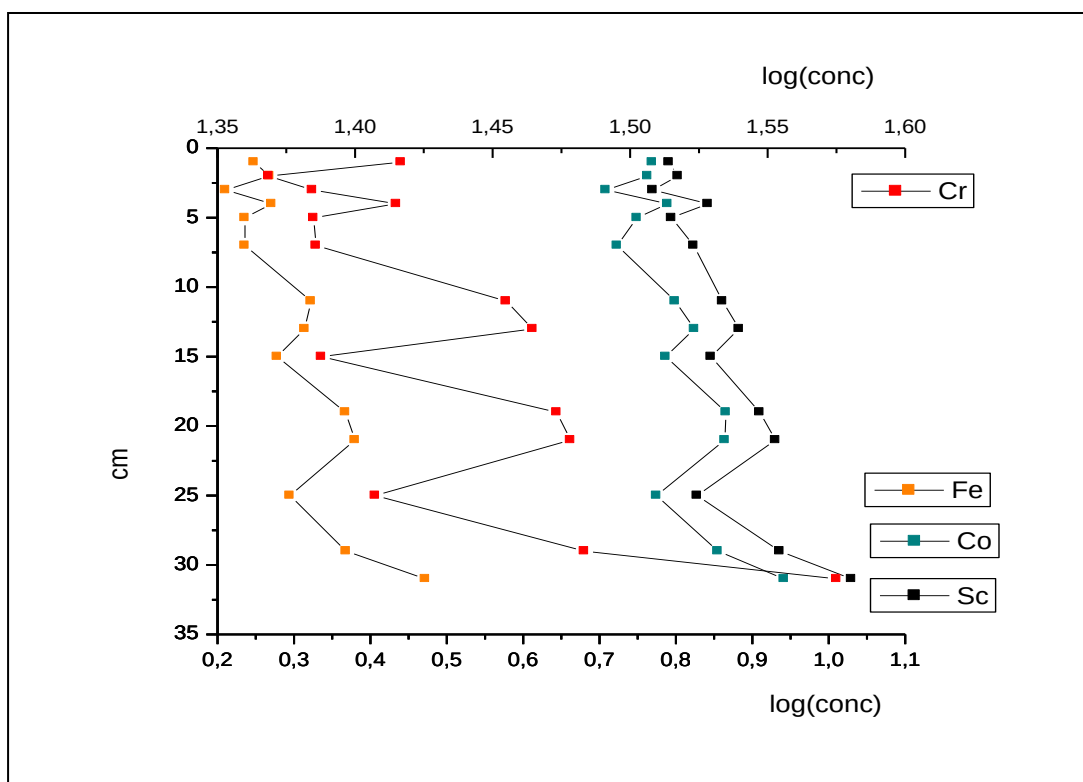
Figura 38 – Perfis dos elementos V, Mn e U no testemunho Itingussú



O perfil do Fe, Co, Sc e Cr são similares (figura 39). Tais elementos estão comumente associados em seus minerais, devido a seus raios iônicos pequenos e aproximados, e apresentam química similar em diversos ambientes reacionais, como precipitação de hidróxidos (Cr^{III} , Sc^{III}) e sulfetos insolúveis (Fe^{II} , Co^{II}).

Entre 25-30 cm há um acréscimo de todos os elementos, alguns com formação de picos, outros com o pico desenhado ainda pela metade, pela falta de amostragem de profundidades mais abaixo. Porém, comparando com os perfis de Coroa Grande de Wasserman et al. (opus cit), existem picos similares, para a maior parte dos elementos aqui referidos, em 30 cm e abaixo de 50 cm. Isto poderia refletir a importação destes elementos através de lençóis de água subterrânea, mas não explica os máximos para os elementos mais imóveis, como o Th.

Figura 39 - Perfil Vertical de Distribuição dos elementos Fe, Sc, Cr e Co no testemunho Itingussú



6.3.2 Testemunho da Floresta

O testemunho da floresta de mangue de Itacurussá, (FL), apresenta uma complexidade ainda maior que o sedimento do Itinguassú na distribuição de seus elementos.

Conforme se pode observar na figura 40, ocorre o aumento de tório e ETR no topo do testemunho, o que não é de se estranhar, pois que as ocorrências de inundação meteóricas trazem consigo os detritos aluviais com as fontes litológicas destes elementos. Adicionalmente, o perfil do tório apresenta ainda grandes dispersões, sugerindo aportes detríticos extremamente diferenciados sobre a região.

Os ETRs apresentam neste testemunho uma distribuição diferenciada do Th entre a região de 13 a 20 cm. Para La, Ce, Lu, Co, Cr, Sc, U, Fe, Ba, V, seus perfis tendem a um segundo padrão (figuras 41 e 42), com três máximos apenas. Eu e Dy mostram também neste testemunho, um comportamento singulares acima de 5 cm. Rb e Cs seguem de forma um pouco mais variada no topo (figura 43).

Figura 40 – Perfil Vertical de Distribuição dos ETR e Th no sedimento de Itacurussá

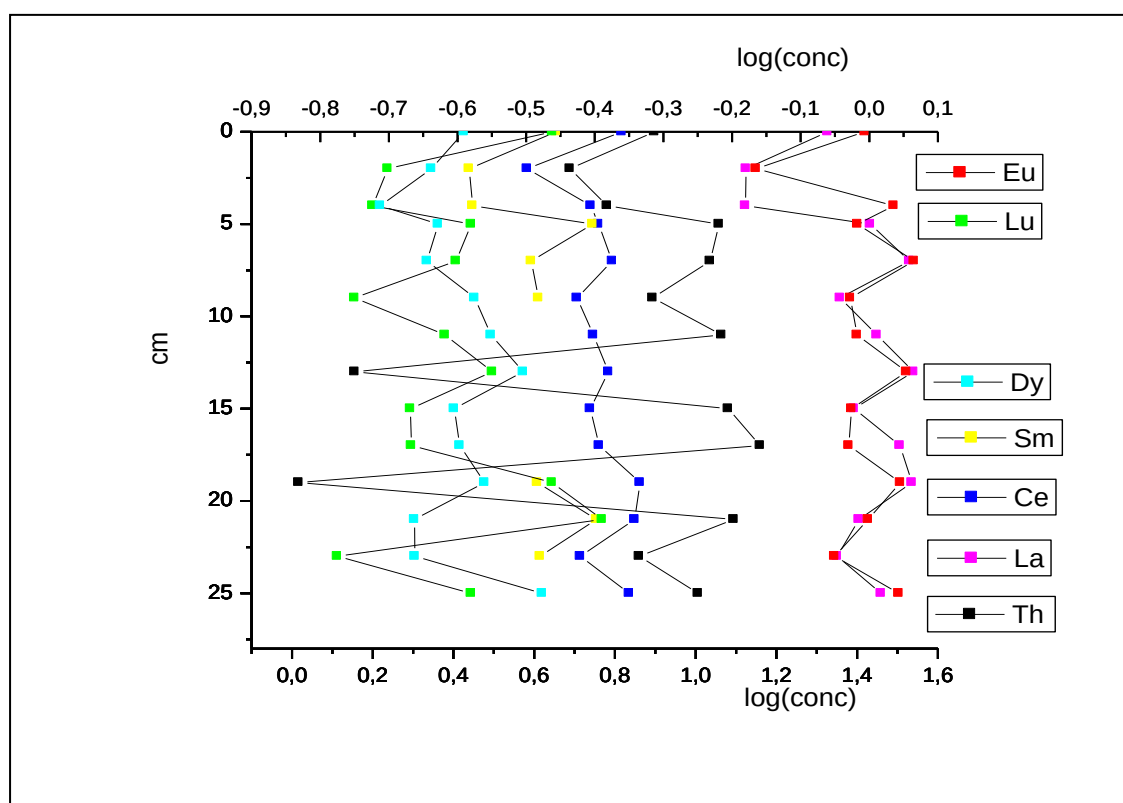


Figura 41 – Perfil Vertical de Distribuição do Fe, Sc, Cr e Co no sedimento de Itacurussá

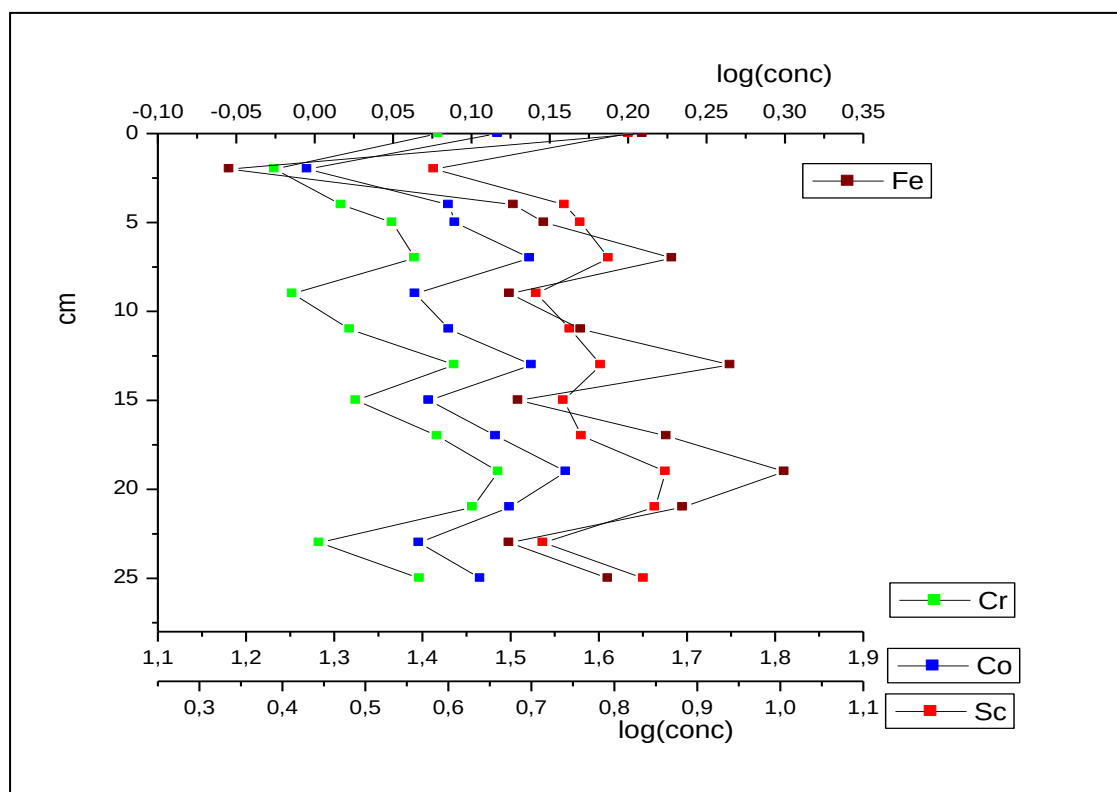


Figura 42– Perfil Vertical de Distribuição do U, Ba ,V e Mn no sedimento de Itacurussá

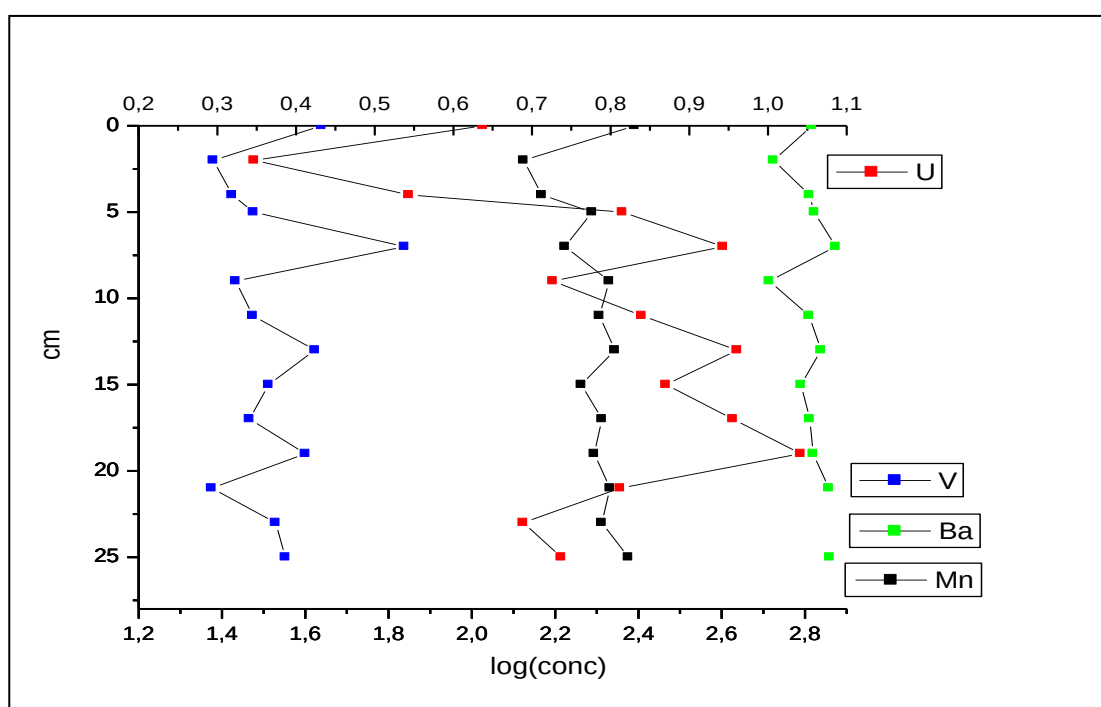
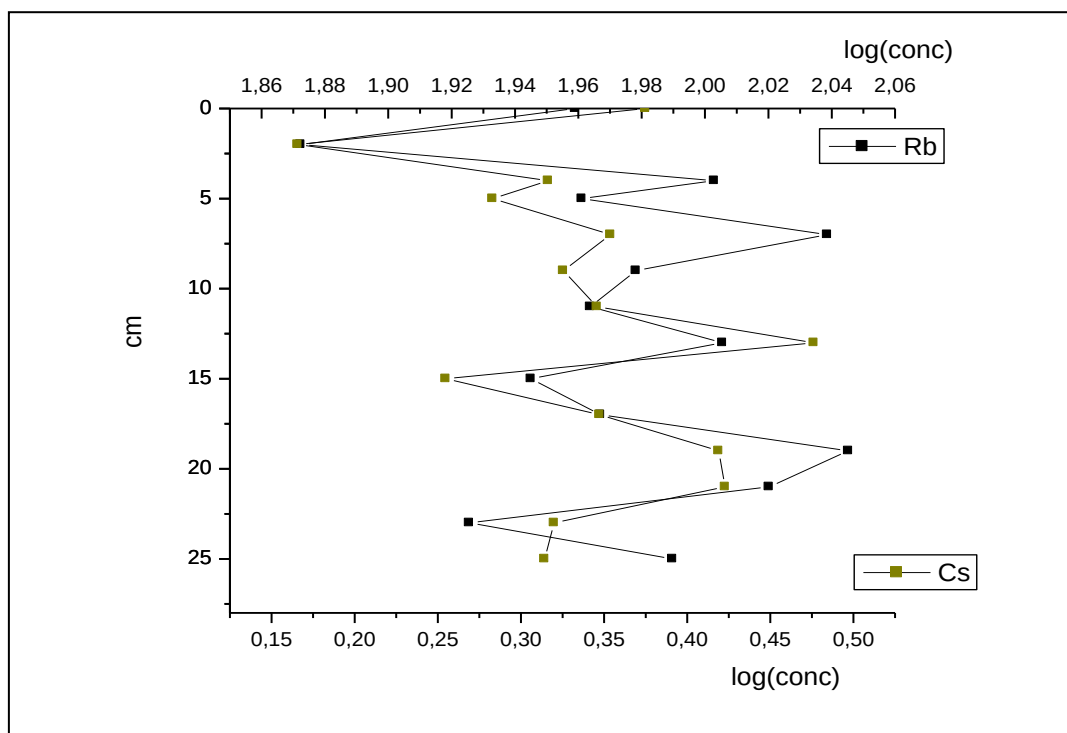


Figura 43 – Perfil Vertical de Distribuição do Rb e Cs no sedimento de Itacurussá



A acumulação de urânio e vanádio poderia estar sugerindo meio redutor nos processos de retenção destes metais, o que está de acordo com o perfil do Eu, que em 5 cm apresenta um decréscimo; Rb e Cs também sofrem diminuição neste ponto, porém o manganês apresenta aumento de sua concentração, o que é típico de meio oxidante. Ba também poderia precipitar como sulfato ou carbonato numa situação mais oxidante. Portanto, nesta faixa do testemunho, independentemente do potencial redox e dos complexantes que possam estar presentes, ocorre claramente a intervenção de uma acumulação detrítica de elementos de mobilidade e fontes tão diversas.

Os perfis do Hf e Ti discordam, como no sedimento do Itingussú, em alguns pontos ao longo do testemunho e tanto Al, como Ti e Hf possuem perfis que nem sempre acompanham as variações da granulometria (figura 44). Os perfis do Na, Mg e Ca não apresentam similaridade (figura 45), denotando a salinidade variada na água intersticial de cada fatia analisada, já que os sedimentos não foram lavados.

Portanto, este sedimento mostra uma gama variada de comportamento entre os metais, denotando diversos fatores de influência em sua distribuição e mobilização. Do ponto de vista químico trata-se de um compartimento confinado, e provavelmente mais redutor, no que se refere à aeração por aporte de água. No entanto, durante sua amostragem, o testemunho foi descrito como repleto de raízes finas e grossas, capazes de atuar na geração de zonas de maior

potencial de oxidação (CLARK et al., 1998); e continha conchas eventuais (fonte de carbonato), oclusas ao longo do mesmo. Sabe-se que a presença de carbonatos complexos pode fracionar os elementos de terras raras. As diferenças mínimas das propriedades químicas entre os diversos elementos, inclusive entre os próprios elementos terras raras parecem se acentuar neste ambiente reacional.

Figura 44– Perfil Vertical de Distribuição do Ti , Hf e Al no sedimento de Itacurussá

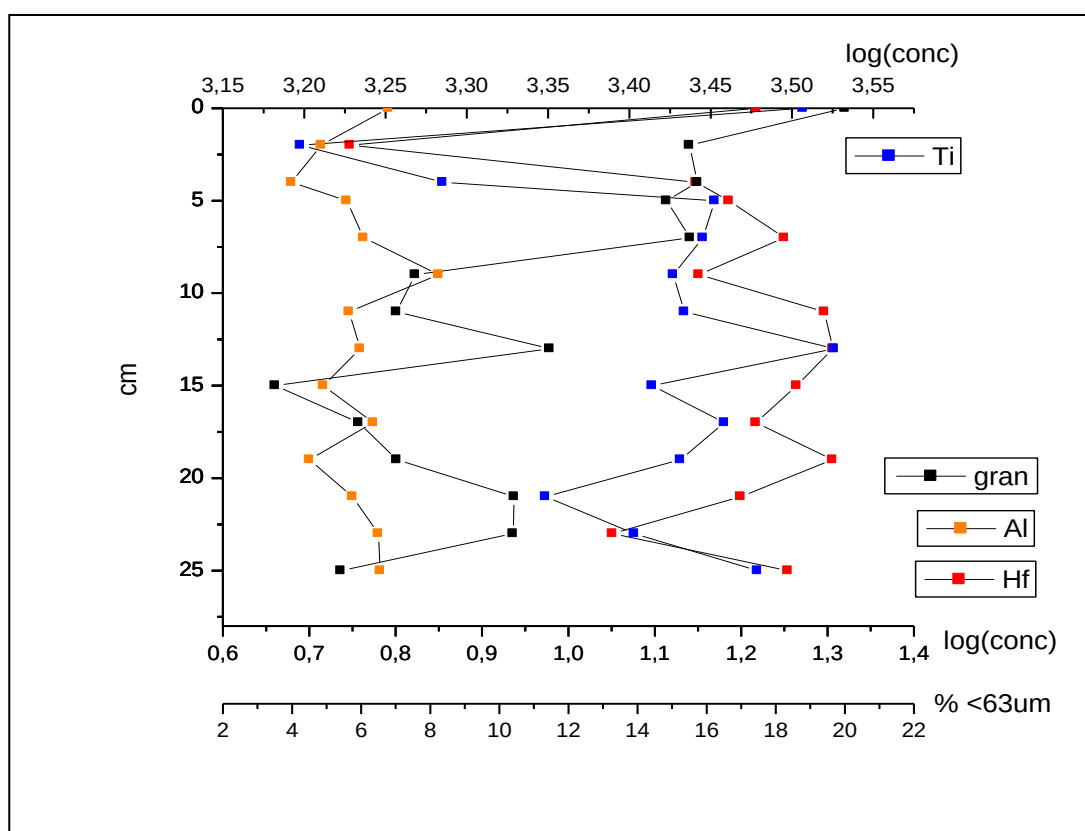
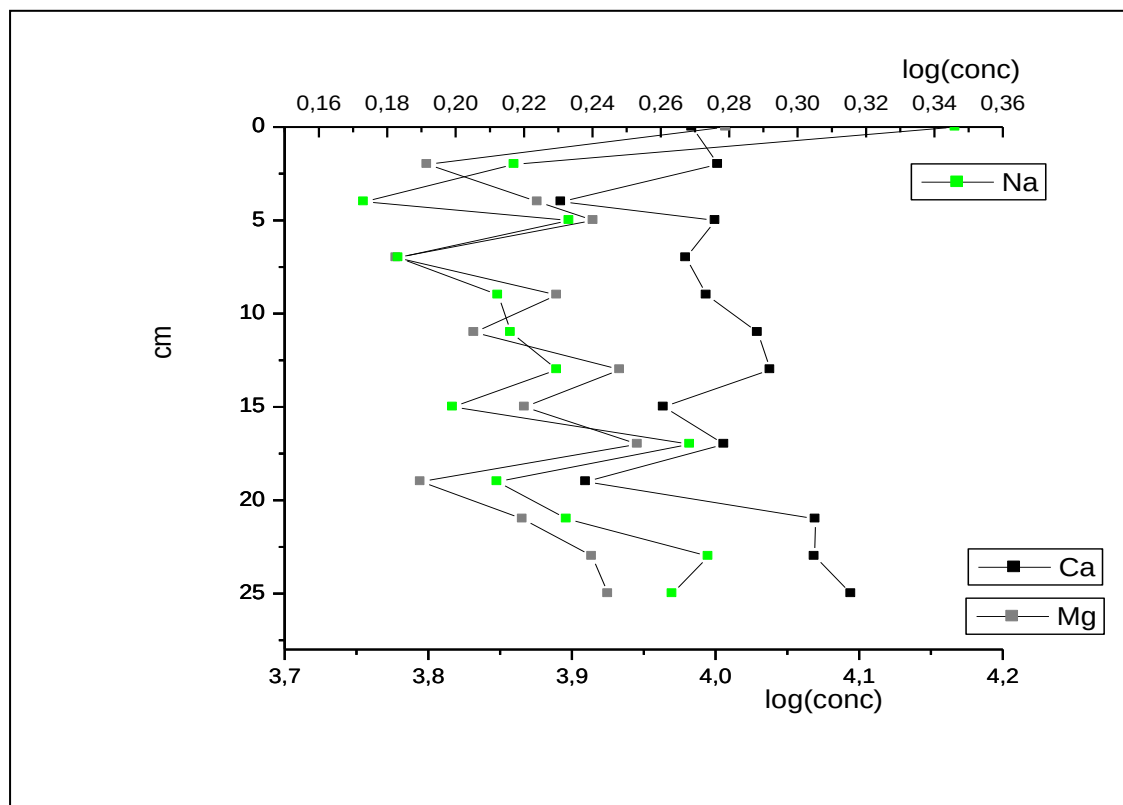


Figura 45– Perfil Vertical de Distribuição do Na, Ca e Mg no sedimento de Itacurussá



O testemunho coletado no canal de maré (CN) apresenta perfil mais simples no que diz respeito aos elementos terrígenos. O tório apresenta picos de acumulação em torno de 17 cm e 5 cm (figura 46) - picos comuns aos dois outros sedimentos. Muitos dos elementos seguem a acumulação terrígena (ETRL, Sc, Cr, Co, Rb, Cs e Fe) e Dy continua se destacando dos ETRs (figuras 47 a 50). Os perfis do Ti, V e Mn apresentam um segundo padrão (Figura 51).

Os elementos Al, Hf e U, bem Ca, Na, Mg e Ba apresentam distribuição variada e complexa, que nem sempre seguem a granulometria, dependendo da profundidade da fatia do testemunho (figuras 52 e 53); como os sedimentos não foram lavados, a contribuição marinha pode estar se refletindo na retenção dos íons da fase aquosa da água intersticial, que é o caso dos alcalinos e alcalinos terrosos e talvez de urânio. A influência marinha pode ser observada pelo acréscimo de Ca, Mg e U na fatia superior do sedimento, enquanto os demais elementos sofrem diluição.

O perfil da granulometria está na figura 54.

A contínua remobilização mecânica deste sedimento arenoso, diluição pelas marés e solubilização química de seus sedimentos, o pH mais tamponado e mais rico em carbonato, podem estar alterando o equilíbrio de partição sedimento/água dos elementos mais solúveis

aqui abordados, porém a tendência é de uma homogeneidade maior de comportamento dos elementos terrígenos, exceção feita para o háfnio, que espelha o incremento da granulometria.

Figura 46- Perfil Vertical de Distribuição do tório no sedimento do canal de maré

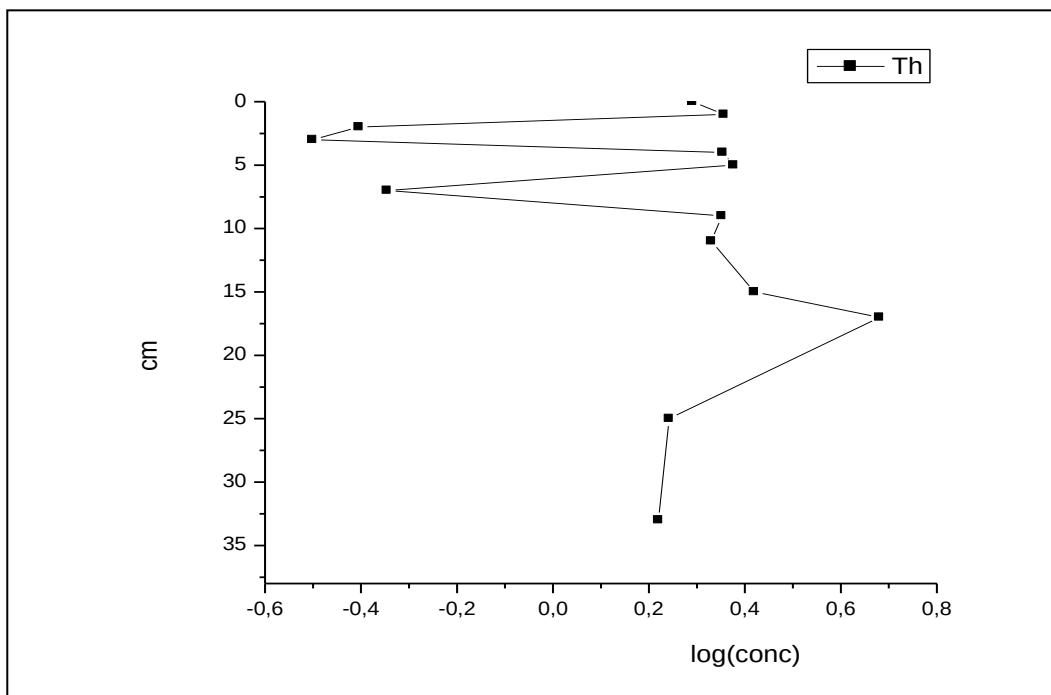


Figura 47 - Perfil Vertical de Distribuição de La,Ce e Sm no sedimento do canal de maré

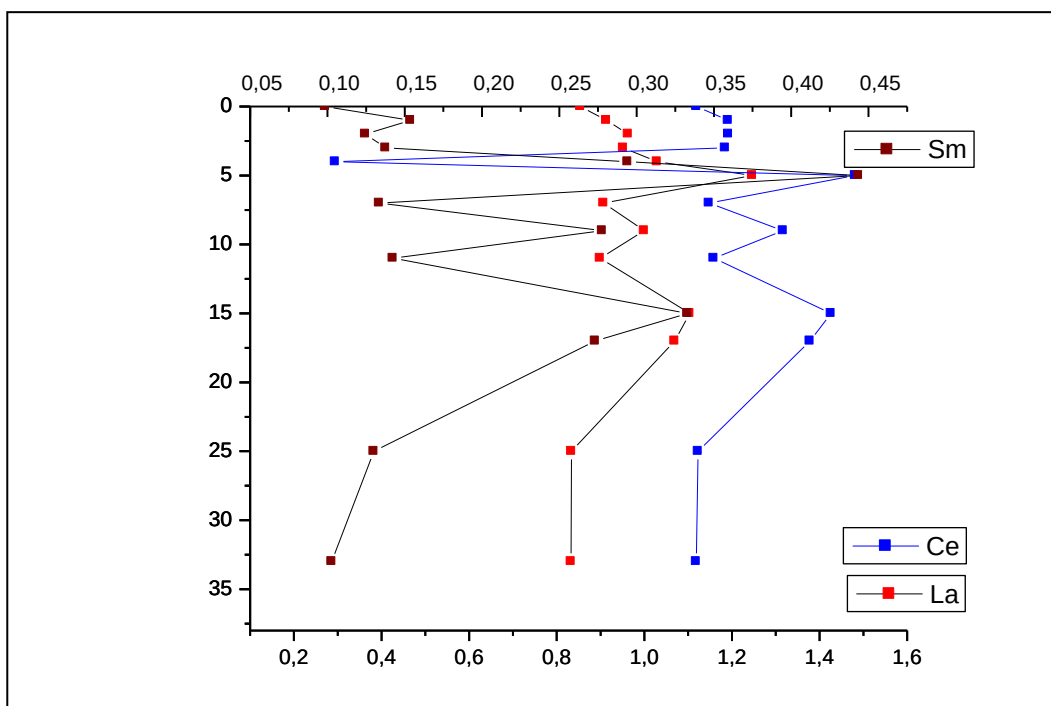


Figura 48 - Perfil Vertical de Distribuição de Fe, Sc, Co e Cr no sedimento do canal de maré

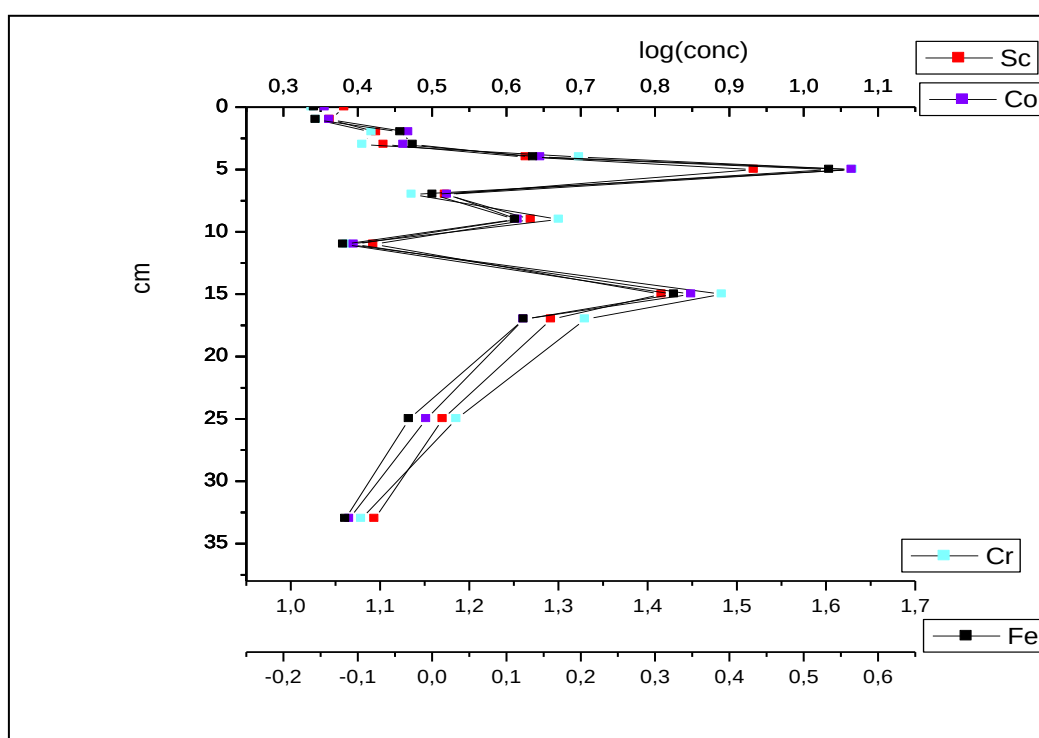


Figura 49- Perfil Vertical de Distribuição do Rb e Cs no sedimento do canal de maré

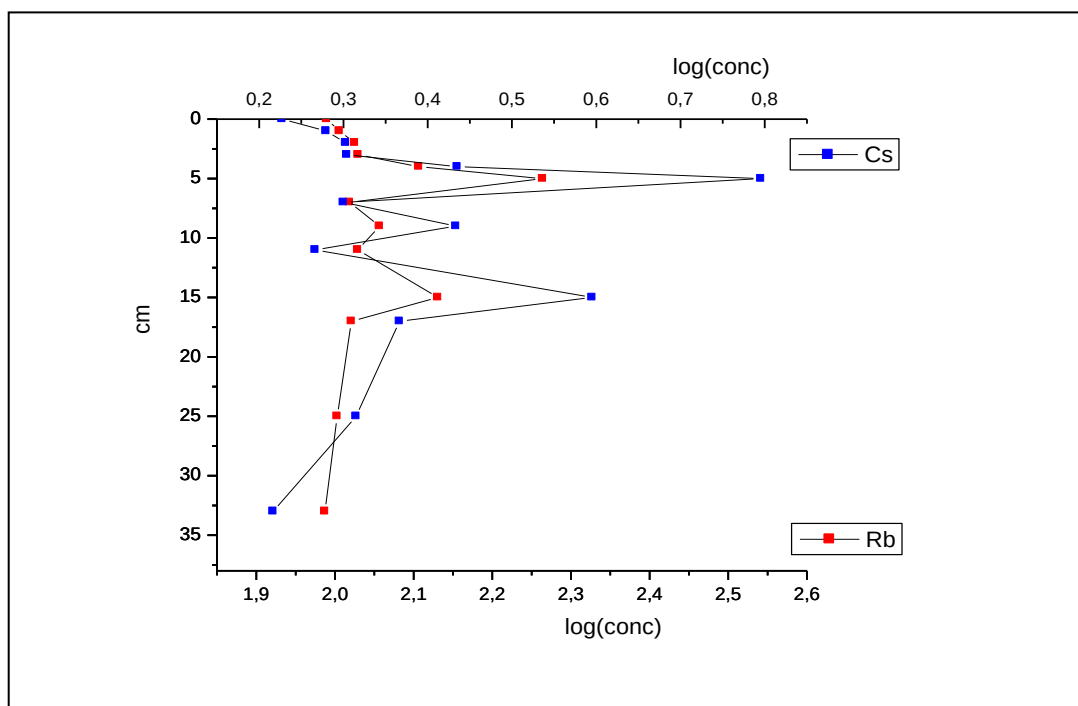


Figura 50 - Perfil Vertical de Distribuição de Eu, Dy, Yb e Lu no sedimento do canal de maré

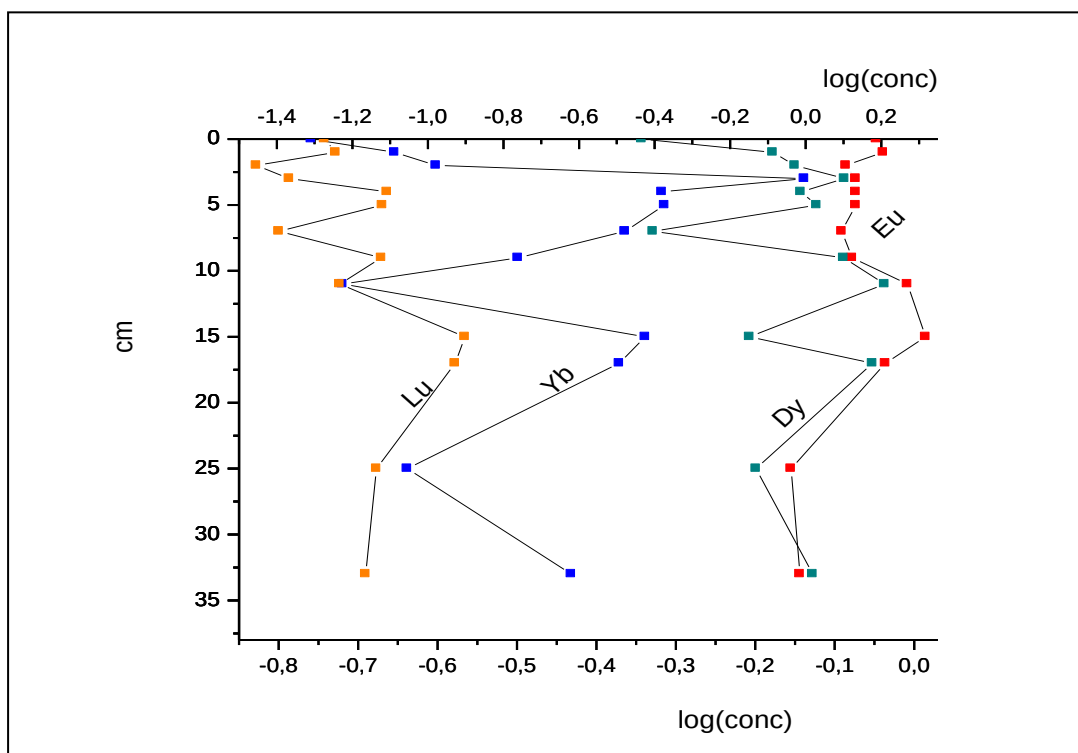


Figura 51 - Perfil Vertical de Distribuição de Ti, V e Mn no sedimento do canal de maré

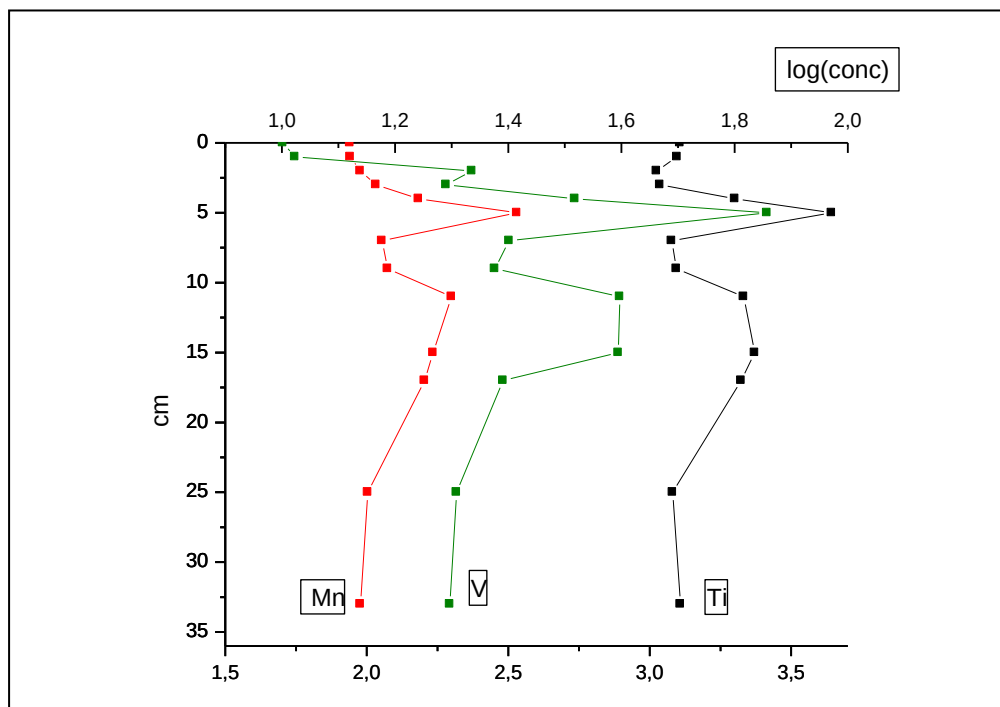


Figura 52- Perfil Vertical de Distribuição do U e Hf no sedimento do canal de maré

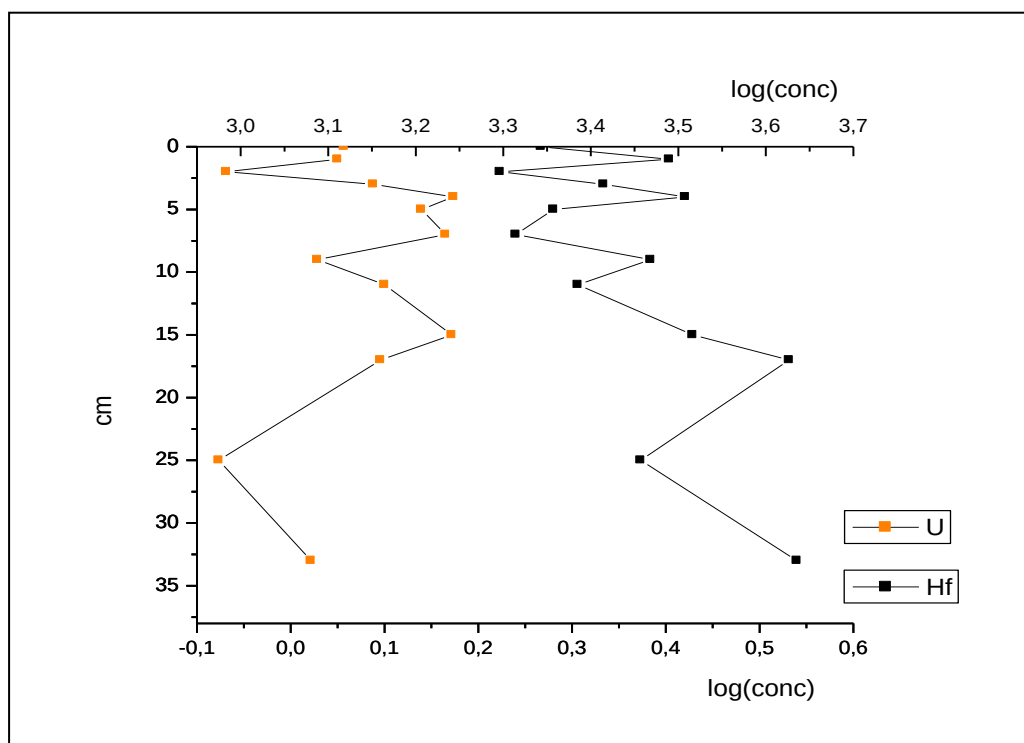


Figura 53- Perfil Vertical de Distribuição do Al e Ca no sedimento do canal de maré

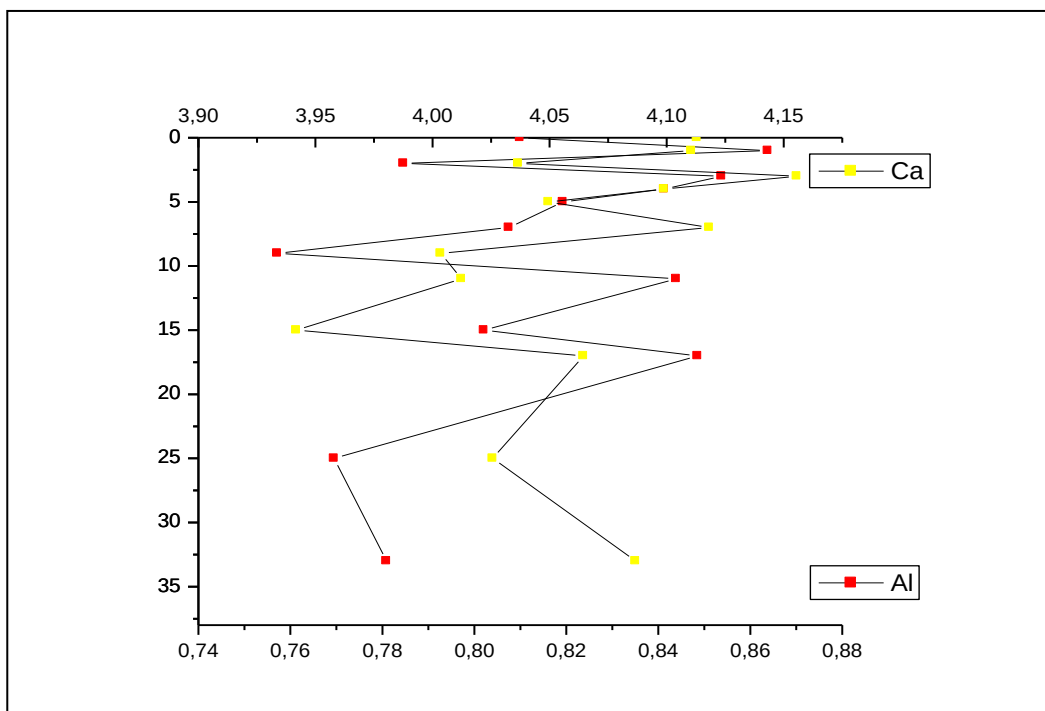
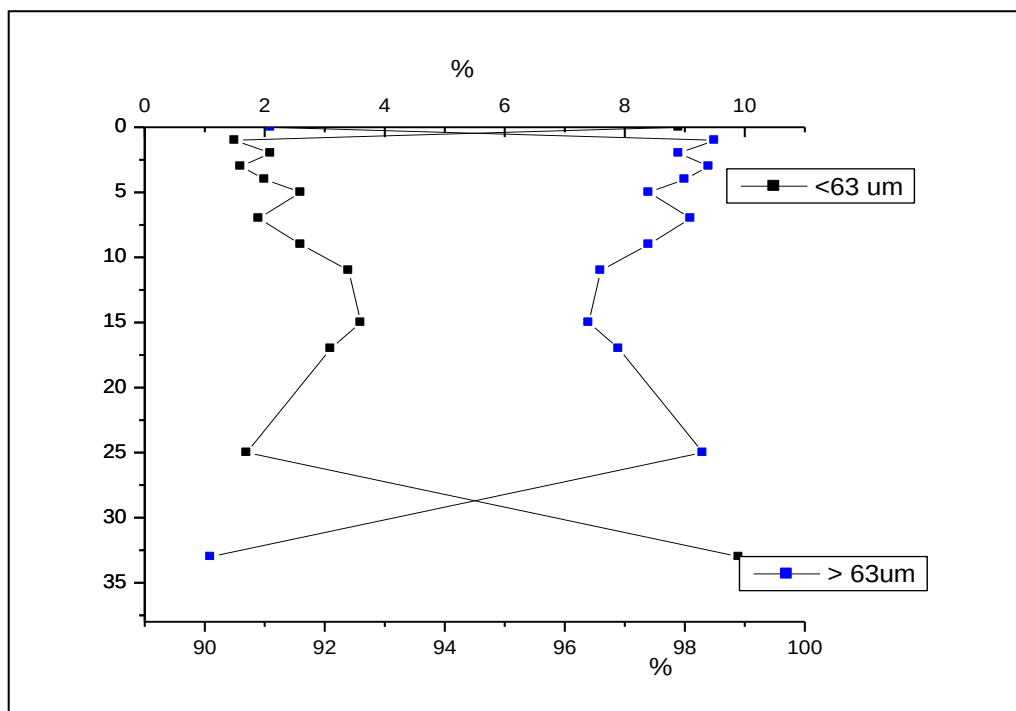


Figura 54 - Perfil Vertical de Distribuição da granulometria do sedimento do canal de maré

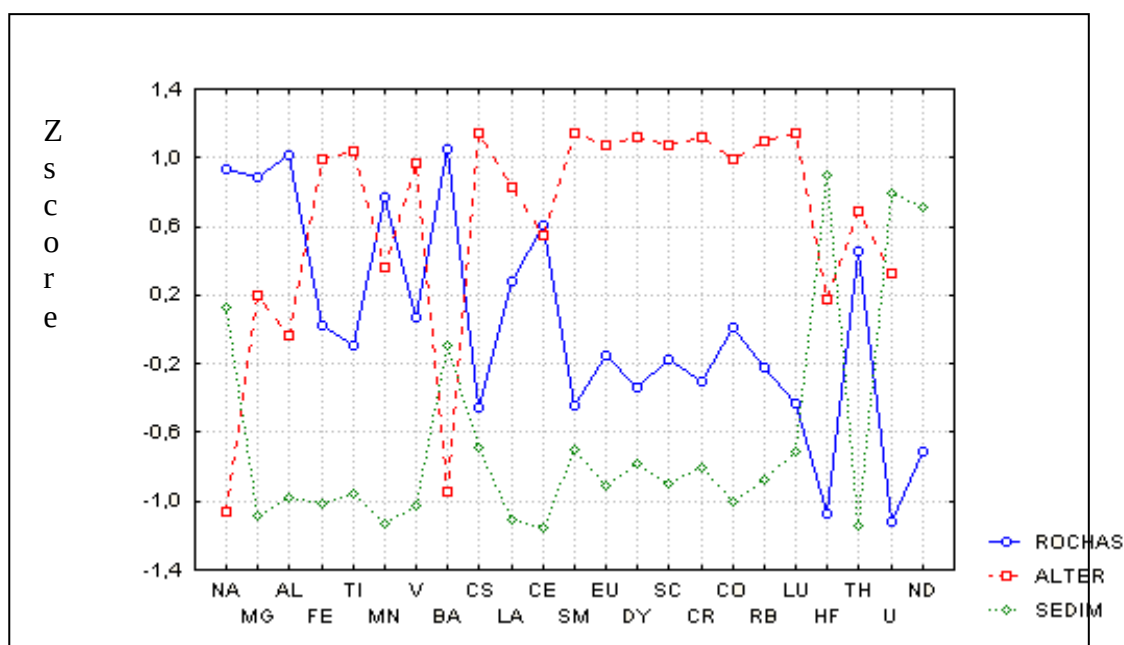


5.4 INTERPRETAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

5.4.1 Normalização dos dados

Para conferir a contribuição dos materiais investigados (rochas e solos) para os sedimentos foi construído o gráfico de normalização pelo z-score para a média aritmética dos três tipos de material. Obviamente, existem limitações neste tipo de procedimento, já que há grandes dispersões para cada tipo geológico de amostra, mas os resultados foram coerentes, como se pode observar no gráfico seguinte (figura 55).

Figura 55 – Gráfico de diluição para dados normalizados para as médias dos elementos nos três tipos de amostras
(normalização pelo z-score)



O gráfico mostra a diluição para os elementos mais solúveis, entre as amostras de rochas e alteritas, como o Na, Mg, Ba e Mn. Nos sedimentos há influência do quartzo na diluição dos elementos traço, mesmo os mais imóveis (como Ti e Th) neste tipo de matriz residual.

Os elementos Fe, Ti, V, Cs, La, Sm, Eu, Dy, Sc, Cr, Co, Rb, Lu, Hf e Th estão mais concentrados no solo (alter) quando comparados à média das rochas, porém nem todos seguem sua assinatura, o que pode ser gerado pela natureza diferente das amostras que contribuíram na construção do gráfico.

As rochas contrastam com as alteritas para os valores de Eu, empobrecido nestas provavelmente devido à sua maior solubilidade como Eu^{2+} . O elemento Ce não mostra

enriquecimento, podendo interpretar-se que talvez haja uma compensação entre a pré-concentração por formação de CeO_2 e a lixiviação do mesmo pela água de percolação. O Nd não pode ser quantificado, pois o padrão de Red-clay, utilizado para as alteritas não possuía valor certificado para este elemento. Este padrão de argila foi utilizado para o solo vermelho, para evitar diferenças de matriz durante a comparação realizada na espectrometria gama.

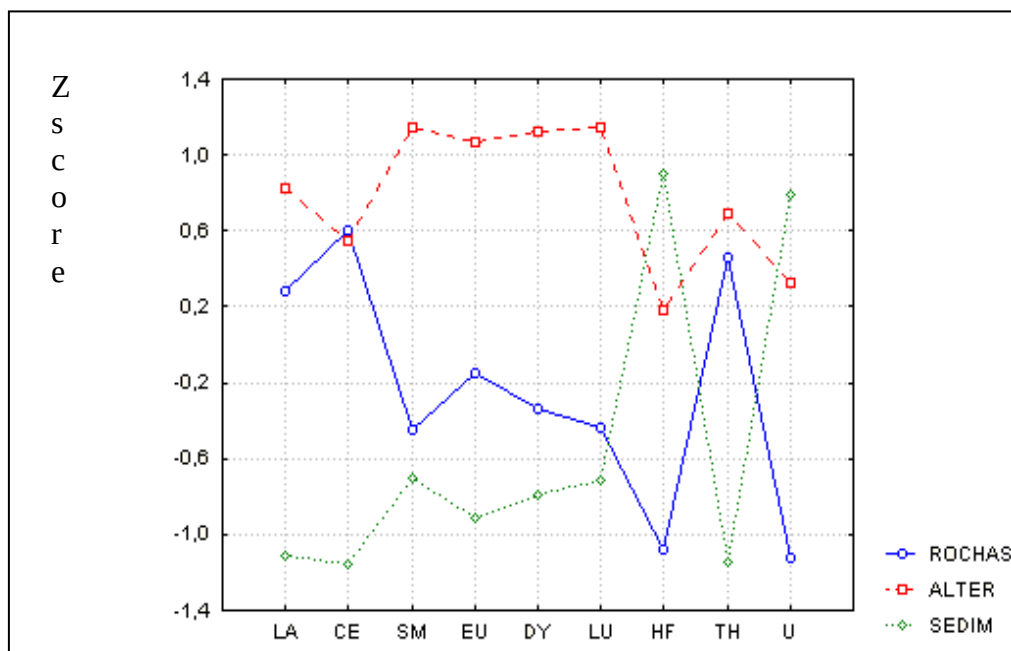
O perfil dos sedimentos apresenta diluição para todos os elementos, com exceção do Na, Ba, Hf e U e apontam a assinatura geral das alteritas para os ETR (figura 56).

O Na pode estar presente na água intersticial, em quantidades suficientes para gerar uma pré-concentração artificial durante a secagem das amostras analisadas. O Ba segue a assinatura das rochas e parece não se fixar nas alteritas.

Nota-se que os sedimentos tem o perfil exatamente contrário ao da rocha, no que se refere aos ETR, Hf, U, e Th. As alteritas apresentam este contraste apenas para ETR. A concentração de Hf e U parece denotar um processo de transporte de partículas de zircão, enriquecido nestes elementos. Portanto, parece que a velocidade de transporte de partículas contendo Hf, U e Th é maior que as partículas contendo ETR.

Em relação ao U, no entanto, não se pode descartar o aporte marinho, que é expressivo em relação aos elementos das terras raras, por exemplo (a concentração do urânio no mar é em torno de $3\text{-}4 \text{ ng L}^{-1}$, segundo RILEY, 1971).

Figura 56- Gráfico de diluição para dados normalizados para as médias dos ETR e elementos associados, nos três tipos de amostras (*normalização pelo z-score*)



5.4.2 Correlações

As variáveis utilizadas nos gráficos anteriores apresentaram valores de assimetria bem diferenciados de zero (Snedecor e Cochran, 1989, p.79), indicativo da distribuição não-normal para tais dados (anexo da seção 10.5). Portanto foi aplicado o teste não paramétrico de *Spearman* para os dados das amostras de rochas, alteritas e sedimentos (anexo da seção 10.6 e apêndice da seção 9.3). Os resultados mostram as seguintes correlações estatísticas:

Correlações negativas entre Na e os elementos Mg, Cs, Sm, Dy, Cr, Lu e Hf, configurando a perda deste elemento mais solúvel e acréscimo destes elementos no material residual. O Hf é o indicador maior deste resíduo de intemperismo, apresentando o maior índice de correlação inversa para este grupo.

Os elementos Mg, Fe, Ti, Mn, V, Sc, Cr e Co apresentaram fortes correlações entre si. A presença do magnésio indica o componente máfico das rochas analisadas. A alta correlação de vanádio e ferro tem sido registrada nos estudos de geoquímica e intemperismo. Vanádio é comumente presente como V(III) nas rochas, principalmente como elementos traço em minerais contendo ferro. Durante seu intemperismo químico, segue a mobilização e imobilização do Fe(III). Entretanto é possível que a associação entre V e Fe seja preservada pela adsorção do V(IV) e V(V) nos oxi-hidróxidos precipitados da solução.

O $Mn^{(II)}$ pode ser lixiviado dos minerais como Mn^{2+} e conseqüentemente é adsorvido eventualmente em óxidos de Fe(III) ou pode ser precipitado como óxido de Mn(III,IV),

insolúvel em águas oxigenadas. A cinética de precipitação do Mn(IV) é um pouco mais lenta que o Fe^{2+} , nas mesmas condições. Por isto é esperado que o Mn seja mais móvel que o Fe durante o intemperismo.

Devido à insolubilidade dos óxidos de Fe, sobretudo em águas percolantes oxigenadas, é considerado o transporte do Fe como complexo orgânico, embora em menor extensão talvez que o próprio intemperismo físico de desagregação das partículas.

O Cr(III) é análogo ao Fe, pelo raio iônico semelhante ao do Fe e Al estão no seu estado trivalente, permitindo substituições isomórficas (GOLDSCHMIDT,1958), sendo considerado pouco solúvel no intemperismo químico, a não ser em ambientes singularmente oxidantes. Em muitos casos, possui comportamento inverso ao do Mn, por ser sua espécie Cr(VI) mais solúvel. No entanto, quando Fe, Mn e Cr estão proximamente associados, como na biotita, é plausível que produtos de oxidação do Mn possam oxidar o Cr(III). Quando isto ocorre, Mn(II) e Cr(VI) serão produzidos, e estas espécies podem conseqüentemente coexistir. Portanto, a perda de manganês precederia a perda de Cr (van der WEIJDEN; van der WEIJDEN,1995). Os vários estágios de oxidação do cromo podem ser afetados por compostos orgânicos, ou ainda microorganismos redutores. Cr pode ser concentrado de águas marinhas em sedimentos redutores, porém em baixa extensão. A titanita pode conter em sua estrutura o elemento Mn, entre outros, como ferro, ítrio e bário.

Mg, Fe, Cr, Co, Sc, Sm, Eu, Dy, Lu, bem como Rb e U apresentam correlação com cério. Al e Th apresentam correlação com Rb. Isto indica a influência dos minerais feldspatóides, onde tais elementos são capazes de se alojar em sua estrutura cristalina. O K, Na, Ca, Ba e, em menor quantidade, Fe, Rb e o Cs podem ocupar o único tipo de posição catiônica, existindo, em certo grau, substituição iônica entre todos eles. Vanádio apresenta correlação inversa com Rb, talvez devido a questões mineralógicas, já que as alteritas mais ricas em vanádio são derivadas das rochas mais máficas.

Háfnio apresenta correlação com La, Ce, Sm, Dy, Cr, Th e Rb, indicando sua imobilidade e concentração em minerais alcalinos feldspatóides, além de sua provável presença no zircão.

A correlação de Spearman para os lantanídeos é bastante variada. Fe, Ti e V apresentam correlação com todos os ETR determinados (com exceção de Nd). Th apresenta correlação com La, Ce, Nd e Sm, provavelmente devido ao mineral alanita. Mn e Cs apresentam correlação com os intermediários e pesados (Sm, Eu, Dy e Lu), indicando talvez a preferência retenção destes oxihidróxidos de manganês.

Os ETRs apresentam boa correlação entre si, e com o Th, com exceção de Eu que só apresenta correlação com Sm, Dy e Lu, além dos elementos Sc, Cr e Co. Estes últimos apresentam correlação com todos os ETRs, com exceção do Ce.

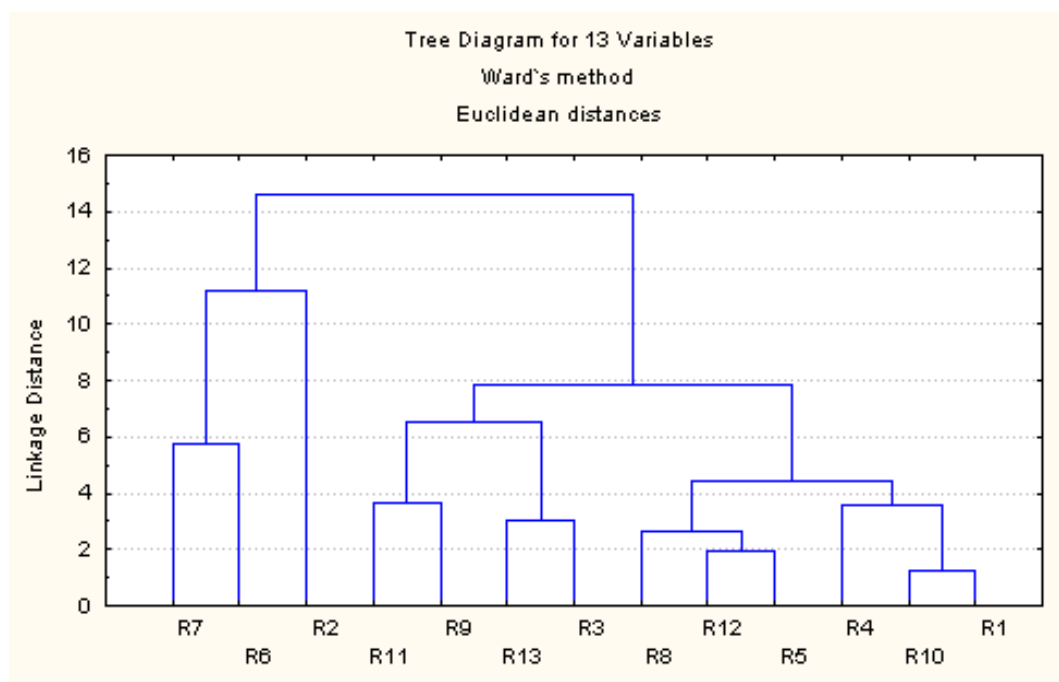
O U apresenta correlação com Mg e Th, talvez devido à eventual associação na biotita, bem como alguma contribuição marinha no que diz respeito ao Mg.

5.4.3 Análise Estatística de Multivariáveis

A análise estatística de multivariáveis foi aplicada, em separado para cada tipo de amostra, e em conjunto, ao final, para todas as amostras (rochas, alteritas e sedimentos). Selecionou-se a técnica de análise de conglomerados para a hierarquização dos objetos de estudo.

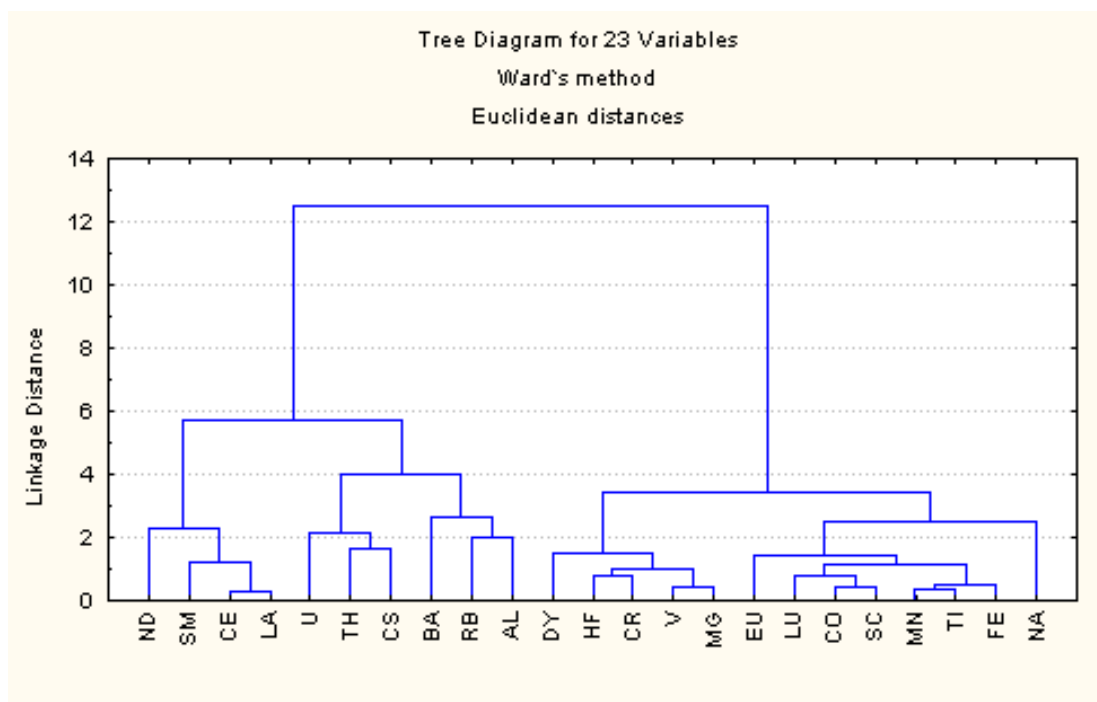
A figura 57 mostra o dendograma de classificação das rochas, após a normalização dos dados, utilizando a distância euclidiana e a sub-rotina Ward. Embora não exista qualquer entrada de parâmetros pré-classificatórios, o dendograma mostra uma classificação dos três grandes grupos das rochas, já previstas pela análise petrográfica: os diabásios (R6 e R7); as rochas hololeucocráticas (R3 e R9), junto às quais se associaram a rocha lixiviada R11 e o saprolito R13. Os gnaisses e o quartzo diorítico se associaram, subdividindo no entanto as rochas leucocráticas (R5, R8 incluindo R12) e as rochas mesocráticas (R1, R4 e R10). A rocha R2 se diferenciou de todos os grupos, se colocando como um *outlier*.

Figura 57 – Dendograma para as amostras de rochas, com os dados normalizados pelo *z-score*.



O dendograma da figura 58 mostra o agrupamento dos elementos nas rochas. Ele agrupa dois grandes grupos, de acordo com suas concentrações nos silicatos (GILL, 1989, p.182; HENDERSON, 1982, cap.V). Os ETRs se agruparam junto a um conjunto maior que contém Th, U, Cs, Ba, Rb, e Al, indicando coexistência da alanita e feldspatos. Dy se colocou como outlier de um grupo consistindo de Hf, Cr, V, e Mg. O Eu se classificou no grupo dos elementos de raio iônico menores, onde parece que a biotita e a titanita têm influência na associação.

Figura 58 – Dendograma para os elementos das rochas, com os dados normalizados pelo *z-score*.



A figura 59 apresenta o dendograma de agrupamento das alteritas. O dendograma das alteritas classifica as amostras em dois grandes grupos, onde coloca as alteritas dos diabásios em um primeiro grupo, junto ao xisto enriquecido, A4.2. As alteritas A4.1 e A4.3 estão em subgrupos separados, mas encontram correspondência entre si. Alt1 e alt2 também estão separadas, bem como A1.1 e A1.0. Talvez a diferença entre a granulometria das alterações esteja fazendo diferença na classificação dos grupos. Talvez por isso a amostra A3.0 (onde rochas e argilas remanejadas se misturavam) esteja numa posição intermediária deste grupo.

Os elementos (figura 60) começam a refletir algumas associações existentes nos perfis dos sedimentos analisados, sugerindo a influência litogênica dos argilo-minerais e oxihidróxidos de manganês e ferro na disponibilização dos elementos aqui relacionados.

Figura 59– Dendograma para alteritas, com dados normalizados.

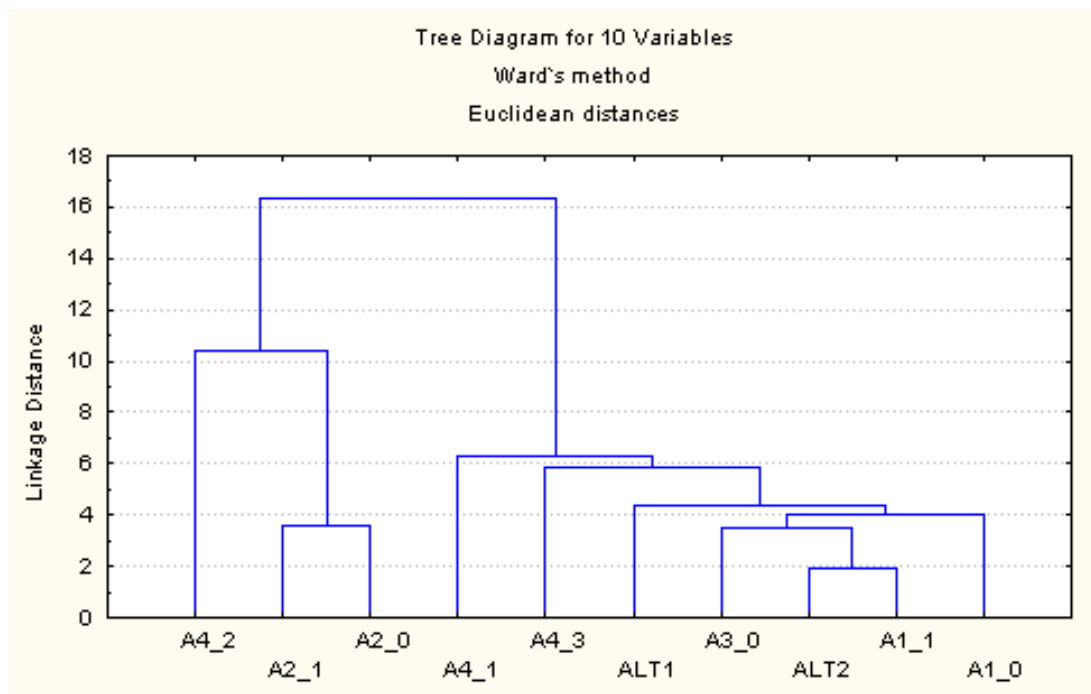
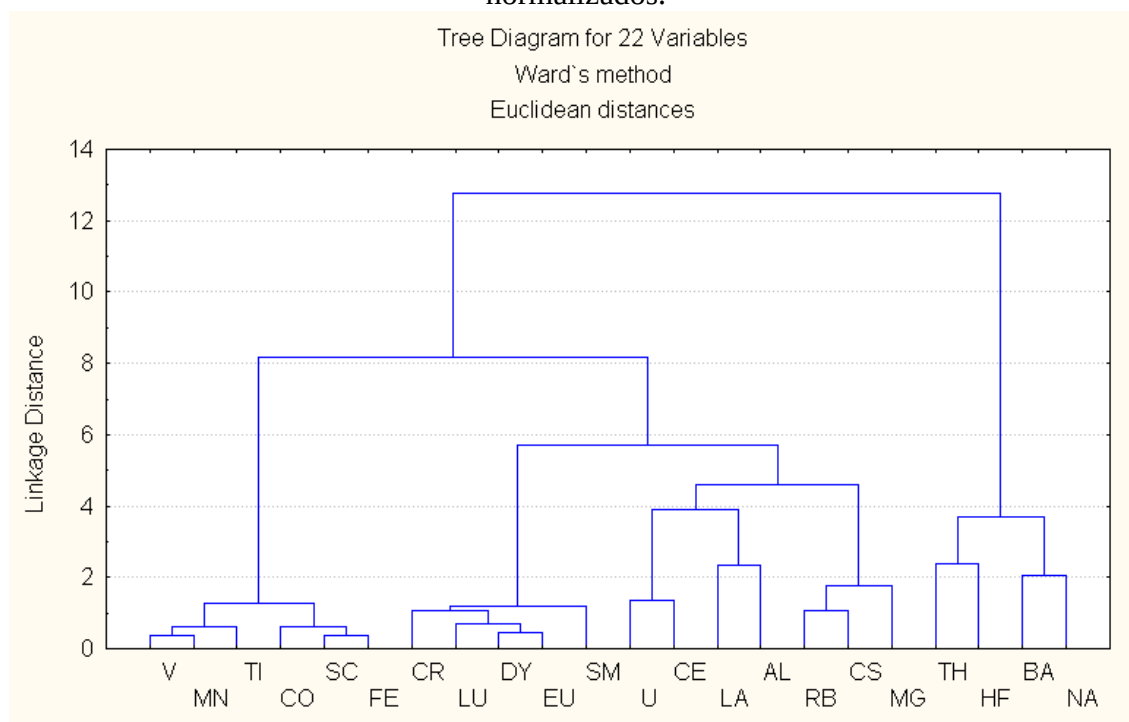
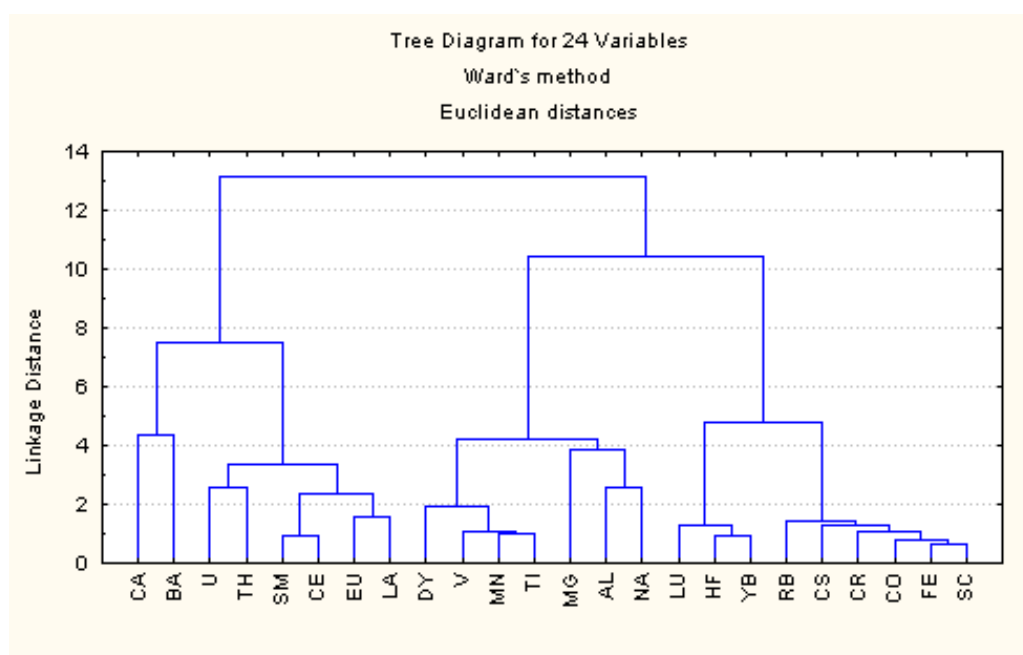


Figura 60 – Dendograma para elementos das alteritas, com dados normalizados.



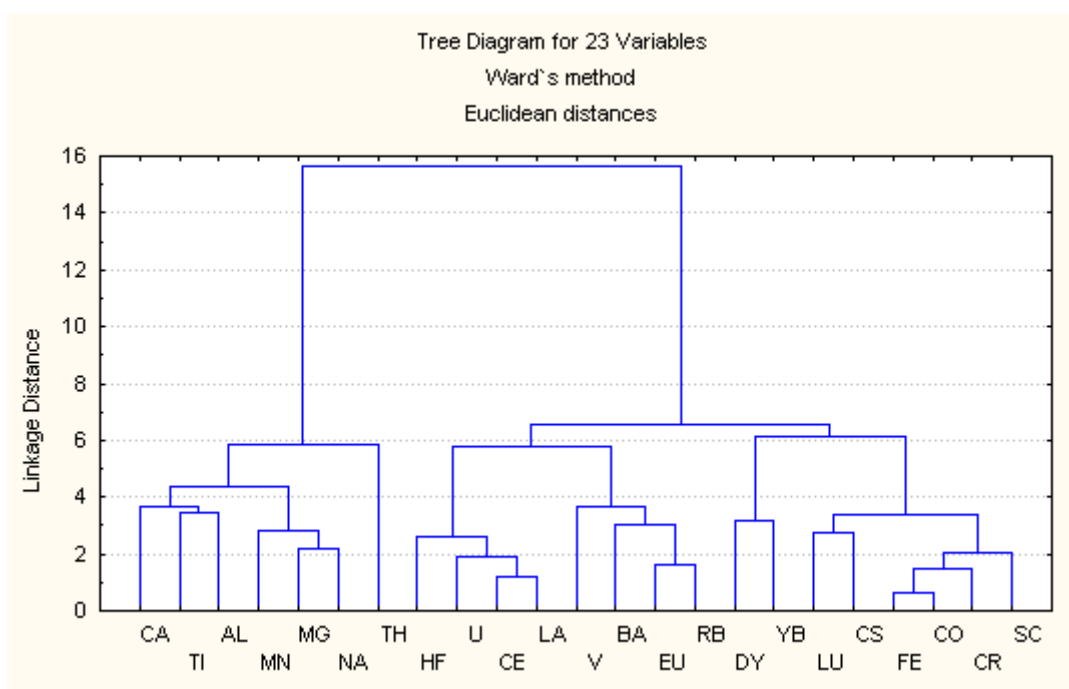
Os dendogramas dos sedimentos, em separado, são apresentados nas figuras 61, 62 e 63. No sedimento do Itingussú foram classificados dois grandes grupos, subdivididos em três menores: o grupo do Lu ao Sc, que inclui os mais máficos, formadores de sulfetos e oxido-hidróxidos de Fe ou adsorvidos à sua superfície, onde é possível encontrar-se o Lu, Hf e Yb, devido ao raio iônico próximo. É um grupo de origem litogênica, e é interessante notar que Hf e Ti ficam em subgrupos totalmente separados, conforme já aponta o perfil descritivo deste sedimento, em um grupo intermediário próximo do Mg, Al e Na. Al, Na e Mg são os componentes maiores da amostra, e talvez o dendograma apenas os esteja classificando como elementos maiores em relação aos elementos-traço, mas o titânio parece descrever a influência da titanita. Outro grupo de influência litogênica consiste nos ETRLs, U e Th, bem como Ca e Ba de origem comum na alanita e apatitas.

Figura 61 – Dendograma para os elementos do sedimento Iting



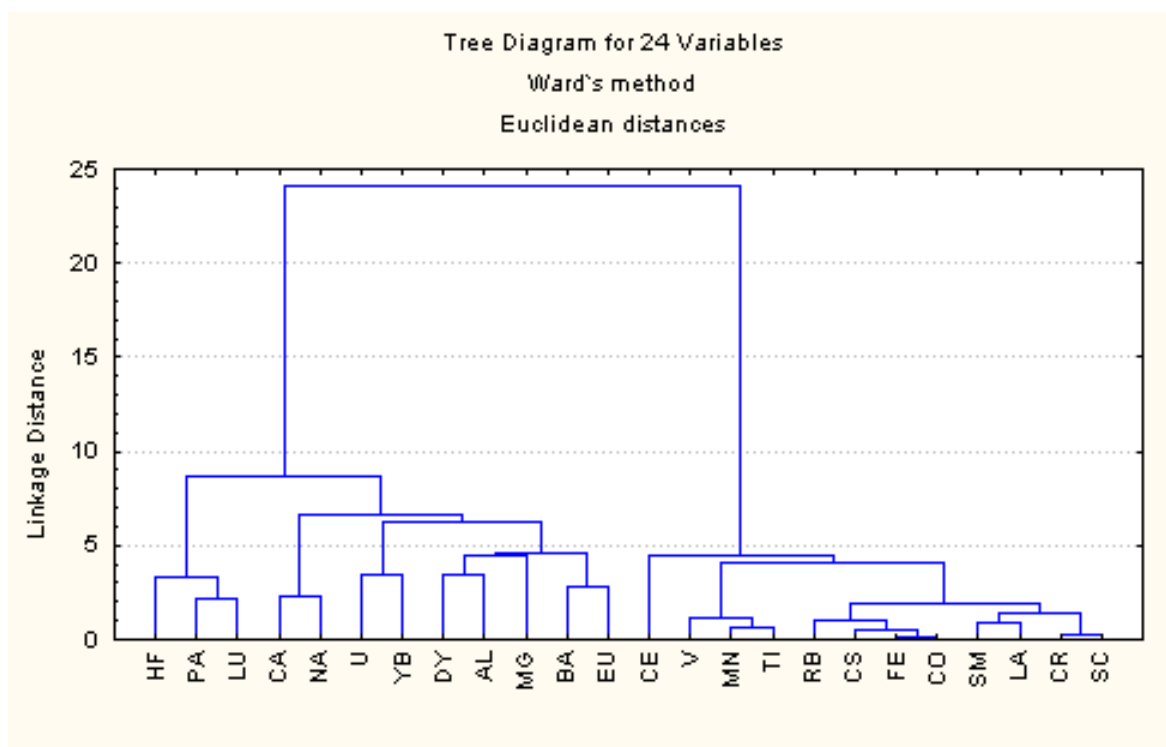
O sedimento da floresta apresentou dendograma complexo e de difícil análise. Ca, Ti e Al juntos parecem indicar tanto a titanita como a apatita como fonte de tais elementos; Mn, Mg e Na se unem num grupo, cuja maior solubilidade talvez seja o critério de classificação; de qualquer forma, são os elementos em maiores proporções entre todos aqui comparados, e talvez por isso o dendograma talvez os esteja colocando juntos. O Tório é *outlier* o que é coerente com as descrições anteriores do testemunho da floresta. O Hf também é *outlier* de um grupo maior, de elementos litogênicos, com influência de feldspato, onde La, Ce e U se agrupam. Em agrupamentos mais distantes, juntam-se o Dy e Yb, bem como os já conhecidamente associados Cs, Fe, Co, Cr, Sc onde o Lu foi classificado.

Figura 62 – Dendograma para os elementos do sedimento FL



O dendograma do canal também permite aventar algumas considerações: La, Ce e Sm foram colocados no grupo sempre dos associados de Fe, num grupo maior onde se classificaram o V, Mn, Ti, Cs e Rb, mas Hf, Th (representado pelo seu radionuclídeo de medida, o Pa) e Lu ficam juntos como um grupo destacado. Portanto, a influência dos ligantes marinhos e pH permite perceber um fracionamento, do ponto de vista estatístico, dos ETRs aqui abordados. Ce não se associou a nenhum grupo; Ca e Na apontam influência marinha. Próximo a estes estão Mg, Ba e U, bem como Yb, Dy, Al, e Eu que parece ser um grupo extremamente influenciado pela dinâmica dos fatores diagenéticos.

Figura 63 – Dendograma para os elementos do sedimento CN



A figura 64 apresenta o dendograma para os dados normalizados dos sedimentos (média aritmética). Detalhando este dendograma foi possível definir o local do Fe próximo do Co e Cs; o Dy no grupo do Lu e, finalmente, o Th no grupo dos ETRLs (figuras 65, 66 e 67). Portanto, a classificação litológica, associada aos processos de formação das argilas e colóides ficou evidenciada neste fracionamento. Os ETRs pesados, junto ao Hf e U, parecem sugerir influência do zircão, ou fosfatos na mobilização e reprecipitação deste grupo. Th junto aos ETRLs aponta a influência da alanita, e sobre algumas associações não se pode dizer exatamente se são de origem mineralógicas ou se apontam cinética mais lenta de precipitação, como as que ocorrem na superfície dos oxihidróxidos de Mn, que precisariam ainda ser investigadas em mais colunas de sedimento.

Figura 64– Dendograma para elementos dos sedimentos, com dados normalizados

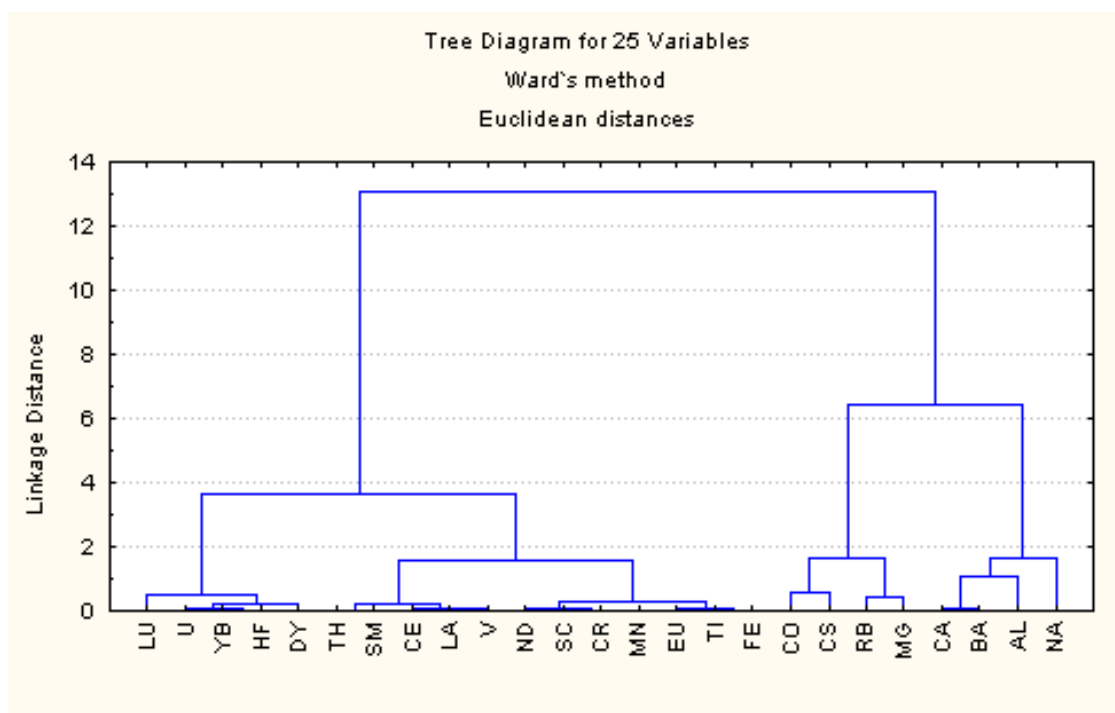


Figura 65 – Detalhe do dendograma da figura 64, para identificação da classificação do elemento ferro. Nota-se sua posição no grupo menor

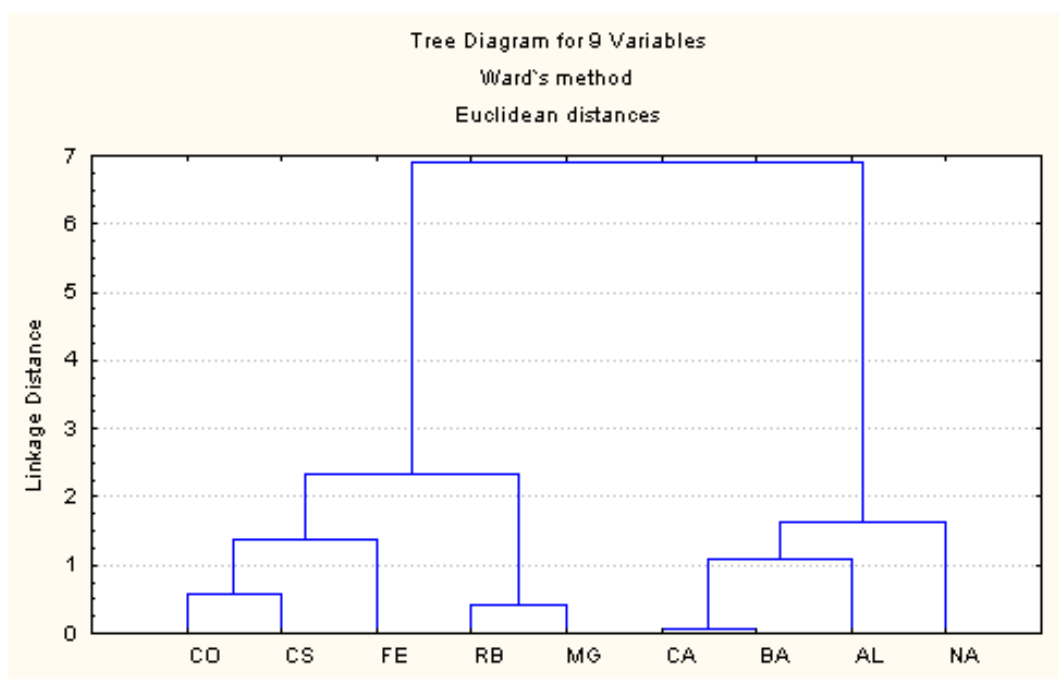


Figura 66 – Detalhe do dendograma da figura 64

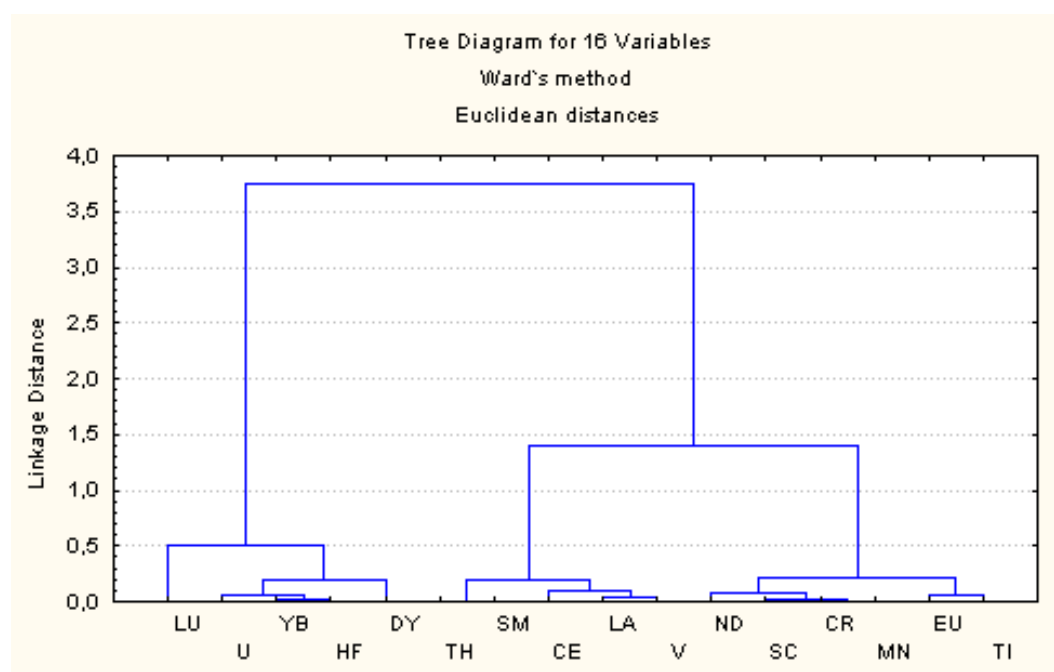
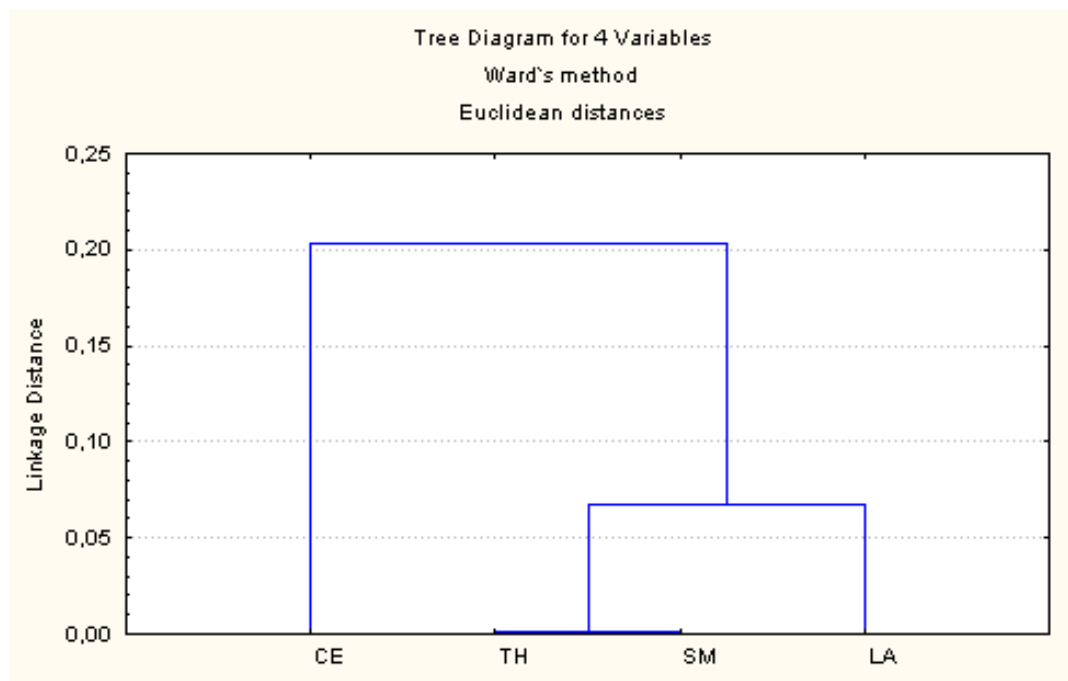
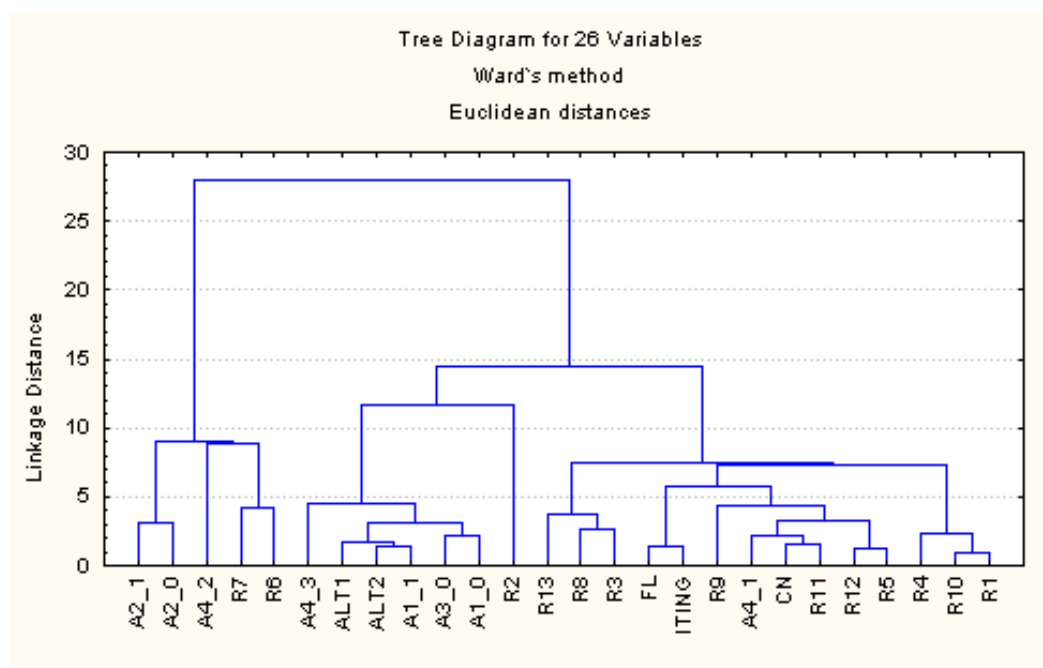


Figura 67 – Detalhe do dendograma da figura 64, para os ETRLs



Enfim, a figura 68 apresenta a classificação de todas as amostras rochas, alteritas e sedimentos, após o cálculo da média das mesmas. Os diques máficos continuam associados num grande grupo, junto ao xisto A4.2. As alterações do park Albano Reis, do condomínio Pontal das Ilhas e do solo desabado na estrada de subida do Itingussú e os solos correspondentes ficaram num grupo intermediário junto à alterita A4.3. As rochas leucocráticas R3, R8 e R13 ficaram numa posição próxima de R2, o leuco tonalito enriquecido em tório e ETRLs, que ficou entre este grupo e as alteritas, denotando a influência deste tipo litológico no desenvolvimento do solo local. O sedimentos do Itingussú e da floresta se ajustaram entre as rochas leucocráticas e o grupo das rochas intemperizadas e o sedimento CN, no qual a alteração A4.1 e as rochas de composição mais granítica foram alocadas. Enfim, distantes das alteritas se organizaram o grupo das rochas mesocráticas (R1, R10 e R4) apresentando menor influência no desenvolvimento dos sedimentos terrígenos, apesar de serem tipos litológicos em bastante evidência na drenagem do Itingussú.

Figura 68 – Dendograma geral de classificação das amostras, com dados normalizados



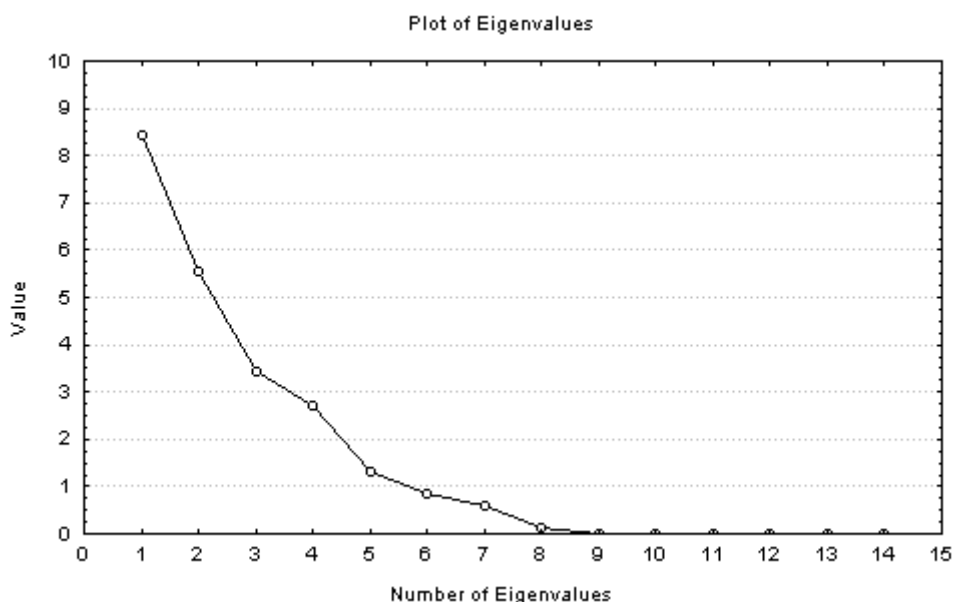
contabilizado neste fator e o perfil de diluição entre os três tipos de rocha aponta fonte marinha de bário e magnésio .

O quarto fator, explicando 12% da variância total, inclui o sódio e o urânio. Este quarto fator fortalece a influência marinha no sedimento, hipótese aventada anteriormente pelo perfil de diluição.

Enfim, o quinto fator, responsável por 6% da variância total, coloca o cromo em seu conjunto de componentes. Como o cromo está abaixo dos VMC para a média dos sedimentos, não podemos responsabilizar contaminação antropogênica a este fator, mas talvez um mecanismo diferenciado (cinética mais lenta) de transporte e diagênese, incluindo especiação e absorção por microorganismos.

Existem ainda mais três fatores que podem explicar o restante da variância total. Entre esses é possível especular o transporte pela matéria coloidal, influência da matéria orgânica, bem como a produtividade biológica dentro do processo de diagênese no ambiente do manguezal. Deve-se recordar também da influência do embasamento de rochas formadoras das argilas em contato com água subterrânea, que neste trabalho não pode ser avaliada quantitativamente.

Figura 70 – Gráfico do número de fatores extraídos por ACP e valor associado a cada um.



A figura 71 apresenta um gráfico bidimensional dos fatores 1 e 2 de ordenação, agrupando os casos de amostras estudados. Observa-se que a rocha 2 se destaca no eixo do segundo fator. No eixo do primeiro fator, destacam-se as alteritas do diabásio A2.0, A2.1 e a alteração A4.2, bem como as rochas de diabásio R6 e R7 e A4.3. A figura 72 apresenta a inclusão dos pesos (*loadings*) das variáveis em relação às amostras para os componentes (fatores) 1 e 2. Percebe-se uma aproximação dos vetores do Cr, Sc, Co, Lu e Eu na direção do eixo 1. O Th, Ce e La se aproximam do eixo 2. Algumas variáveis ficam totalmente isoladas, como Al, Ba e Na, embora o primeiro siga o eixo 2 e os demais sigam o eixo 1. Outras variáveis não foram inseridas no gráfico.

Figura 71 - Apresentação gráfica bidimensional da análise dos componentes principais das amostras geológicas

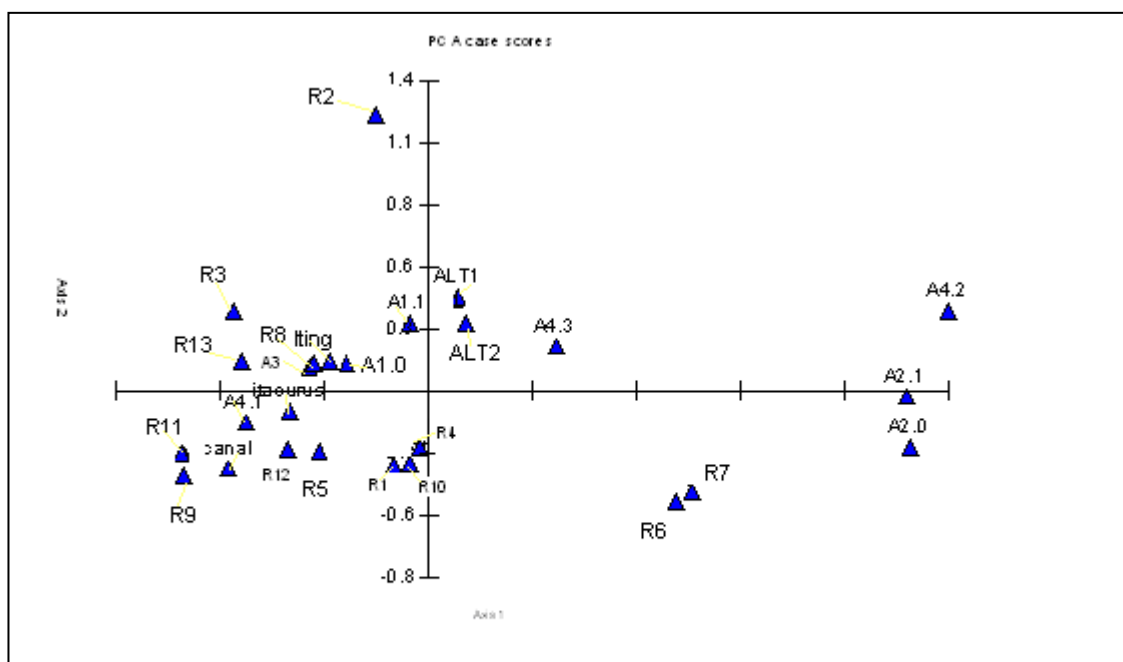
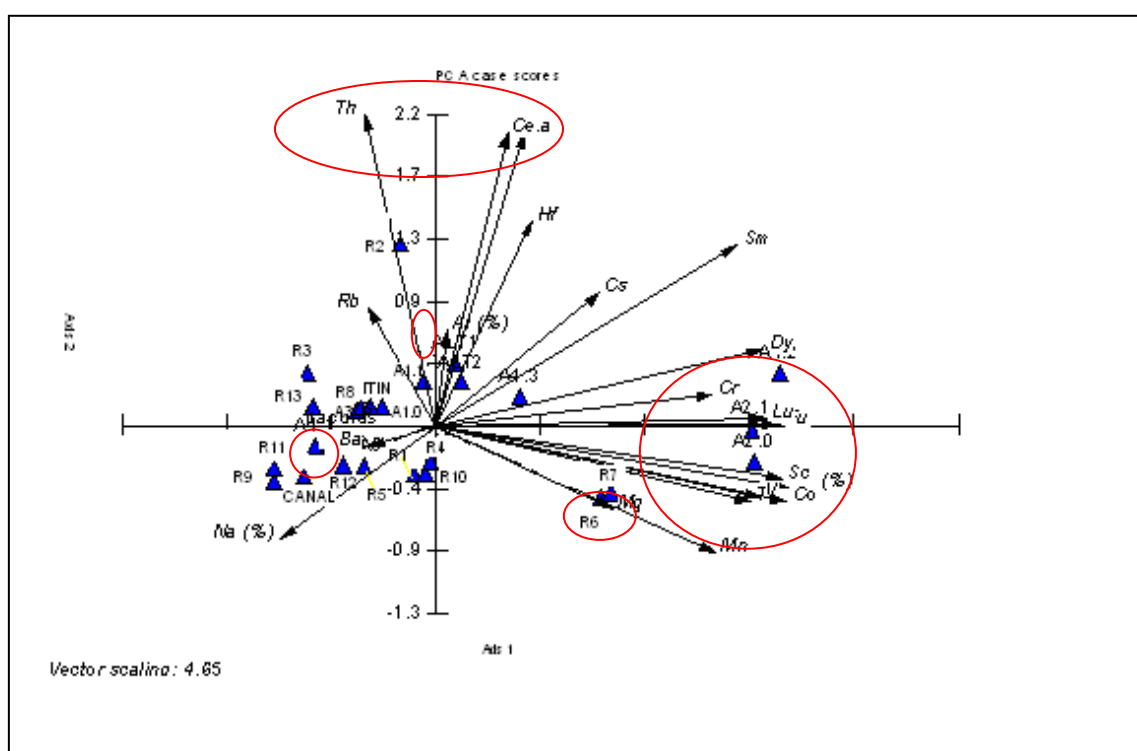


Figura 72 - Apresentação gráfica da análise dos componentes principais das amostras geológicas e das variáveis.



6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Este trabalho procurou quantificar os elementos terras raras, tório e urânio , em três compartimentos geológicos: rochas, solo e sedimentos do manguezal da bacia de drenagem do rio Itingussú. Procurou-se estabelecer a influência da litologia sobre os sedimentos costeiros, no que se refere a estes elementos, entre outros elementos traço, capazes de serem determinados pela técnica multielementar de ativação com nêutrons. A técnica de AAN se mostrou bastante adequada para a determinação de alguns elementos maiores e traço com precisão e exatidão, nas amostras de rochas, solos e sedimentos.

As observações de campo e as descrições petrográficas permitiram classificar oito tipos litológicos, a saber: o Quartzo-diorítico, Gnaiss tonalítico, Leuco-granito, Gnaiss quartzo-diorítico, Gnaiss granodiorítico, Diabásio, e Leuco tonalito (constituindo o pegmatito, que corta todos os litotipos).

A análise petrográfica faz referência à alanita, titanita, apatita, zircão e opacos como minerais acessórios. Os minerais secundários são em geral produtos de alteração do plagiocásio. Os minerais constituintes principais são em geral quartzo, biotita, hornblenda e plagioclásio, surgindo referências à microclina e clinopiroxênio e feldspato potássico. Nos diabásios encontram-se referências à augita titanífera, plagiocásio, e minerais secundários, como a sericita.

As análises químicas mostraram enriquecimento de ETRL, Hf e Th na amostra do Gnaiss tonalítico, em até 5 a 8 vezes o valor médio crustal, dependendo do elemento. O Leuco-granito e o Gnaiss granodiorítico alterado também apresentaram enriquecimento de ETRLs e Th entre 2 a 3 vezes o VMC . As rochas, exceção feita a ao gnaiss tonalítico, leuco-granito e gnaiss granodiorítico alterado (R2,R3 e R8) sugerem uma anomalia positiva de Eu .

O solo da região está representado por saprolitos e haloalteritas (solo vermelho), por se tratar de um solo pouco desenvolvido, de acordo com as observações morfológicas de campo.

O solo vermelho se mostrou mais enriquecido que os saprolitos correspondentes, apresentando sua assinatura química e enriquecimento de ETRs, U e Th. O saprolito R13 mostrou-se bastante enriquecido nos elementos urânio e tório.

Os sedimentos do mangue não mostraram contaminação antrópica para os elementos determinados, quando comparados aos valores médios crustais de Condie. Índices altos de acumulação nos sedimentos são observados para háfnio, que representa maior contribuição de resíduos finais de lixiviação de zircão. No entanto, deve-se ainda considerar os resultados isolados sobre os sedimentos como preliminares, havendo necessidade de maior número de amostras, levando-se em conta a sazonalidade, maré e compartimentação do mangue.

O sedimento de manguezal do Itingussú coletado para esta pesquisa apresentou-se mais enriquecido nos elementos-traço que o sedimento da Floresta de Itacuruçá. O sedimento retirado do canal apresenta-se, com exceção de enriquecimento de elementos que somam fonte marinha e processos de transporte - bário, rubídio, urânio e háfnio, bastante diluído.

O perfil de distribuição dos elementos investigados ao longo da coluna dos sedimentos apresenta grau de complexidade decrescente no seguinte sentido: Floresta de Itacuruçá > Itingussú > Canal de maré.

O perfil do sedimento Itingussú parece complexo, quando intercomparados todos os elementos determinados na amostra. No entanto, La, Ce, Sm, Eu e Nd seguem um padrão similar ao Th, que neste compartimento fluvial aberto, deve estar refletindo detritos mineralógicos; os elementos Yb e Dy apresentam perfis variados.

O testemunho da floresta de mangue de Itacurussá apresenta uma complexidade ainda maior de distribuição de seus elementos. Ocorre o aumento de tório e ETR nos primeiros centímetros do testemunho refletindo as ocorrências de inundação meteóricas. E o perfil do tório apresenta ainda grandes dispersões, sugerindo aportes detríticos extremamente diferenciados sobre a região. Os ETR apresentam neste testemunho uma mobilidade diferenciada do Th.

Do ponto de vista geoquímico o sedimento da floresta pode ser considerado um compartimento confinado, e provavelmente mais redutor; porém a presença de raízes e detritos oclusos pode causar mudanças em sua fisiologia capazes de gerar microcompartimentos de zonas de maior ou menor potencial de oxidação. As diferenças mínimas das propriedades químicas entre os diversos elementos, inclusive entre os próprios elementos terras raras parecem se acentuar neste ambiente reacional.

O testemunho do canal de maré apresentou menor complexidade. Os elementos de fonte terrígena apresentaram perfis bastante similares. A contínua remobilização mecânica de

seus sedimentos, onde a influência marinha maior, e o pH mais tamponado e mais rico em carbonato, diminui as diferenças das propriedades químicas, permitindo acentuação da *coerência geoquímica* dos ETR.

O gráfico de normalização de z-score apresenta diluição para os elementos mais solúveis, entre as amostras de rochas e alteritas, e uma pré-concentração geral, em relação à rocha, de elementos menos móveis. Para os elementos mais imóveis como tório e háfnio e ETR, a alterita segue a assinatura das rochas, com exceção de uma aparente anomalia positiva de Eu para estas. Os sedimentos apontam a assinatura das alteritas no que se refere aos ETR.

A classificação de todos os tipos de amostras através da Análise de Conglomerados mostra, com a matriz de elementos desenvolvida neste trabalho, que o solo tem sido desenvolvido sobre alterações com características mais félsicas, bem disseminadas, que expressam o enriquecimento de ETRLs, Hf, Th, U, e aparentemente, anomalias negativas de Eu. Os litotipos responsáveis por tais características químicas seriam as rochas leucocráticas, em especial o Gnaiss tonalítico, o Leuco granito e o Gnaiss granodiorítico. Os sedimentos dos manguezais analisados foram classificados junto a tais rochas, confirmando a influência das mesmas na importação de suas características para os mesmos.

De acordo com a análise de conglomerados, os diques máficos parecem apresentar cogeneticidade, porém são mais pontuais no que se refere ao solo, o que está de acordo com as observações de campo. Tais veios, no entanto, constituem importante litotipo da cachoeira do Itingussú, e provavelmente contribui para a natureza química destas águas fluviais, bem como para os sedimentos diretamente influenciados pelas mesmas.

A análise fatorial permitiu extrair cinco fatores de influência na ordenação dos elementos, a seguir na ordem de importância: a associação dos elementos que compõem os minerais ferrosos, junto aos quais encontra-se Lu e Eu – provavelmente a biotita; presença da alanita e apatita (minerais contendo ETRL); efeito de granulometria, evidenciado pelo Hf; a influência marinha no sedimento; mecanismo diferenciado (cinética mais lenta) de transporte e diagênese.

O gráfico do número de fatores aponta mais três fatores explicando o restante da variância total. Entre esses é possível especular o transporte pela matéria coloidal, influência da matéria orgânica, bem como a produtividade biológica dentro do processo de diagênese no ambiente do manguezal. Deve-se recordar também da influência do embasamento de rochas formadoras das argilas em contato com água subterrânea, que neste trabalho não pode ser avaliada quantitativamente.

O trabalho apresentado conseguiu classificar as rochas leucocráticas como principais contribuintes dos sedimentos da bacia de drenagem do Itingussú, e os ETRLs como componentes oriundos das mesmas. Provavelmente estas rochas apresentam fracionamento do processo de mistura de magmas de zonas de subducção, mais ricos em ETRLs. Alguns veios de rochas máficas, no entanto, podem influenciar a migração de elementos de menor raio iônico, através de águas superficiais e de percolação, mas os veios são pontuais como na formação dos saltos na bacia de drenagem do Itingussú. Para observar esta influência, seria importante fazer a análise das águas fluviais e subterrâneas desta bacia de drenagem. Seria importante também estabelecer a natureza do particulado e da fração dissolvida, e investigar melhor o fracionamento dos elementos terras raras, através de filtração seqüencial.

Os elementos Dy e Yb se destacaram dos demais ETR quando comparados seus perfis nos três sedimentos investigados. Seria interessante aplicar métodos de extração seqüencial para as amostras de solo e sedimentos de manguezal a fim de tentar elucidar qual a forma química em que estão sendo retidos, bem como os fatores de mobilização e transporte destes elementos.

O estabelecimento de um modelo para sedimentos que explique o processo de mobilização dos elementos exige um maior número de amostras, controle dos parâmetros Eh, pH, salinidade e granulometria e aplicação de técnicas de extração seqüencial para especiação dos elementos aqui abordados.

Enfim, o conhecimento do embasamento litológico do manguezal, e a contribuição pelas águas marinhas permitiria fechar um balanço de massa para os elementos investigados neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

- ABD EL-NABY,H.H.; SALEH,G.M. Radioelement distributions in the Proterozoic granites and associated pegmatites of Gabal El Fereyid and Southeastern Desert, Egypt. **Applied Radiation and Isotopes**, v.54, n.4, p289-299, 2003.
- ALLARD, B.; OIOFSSON,U.; TORSTENFELT,B. Environmental Actinide Chemistry, **Inorganica Chimica Acta**, v.94, p.205-221, 1984.
- ANJOS,R.M.; VEIGA,R.; SOARES,T., SANTOS,A.M.A.; AGUIAR,J.G.; FRASCÁ,M.H.B.O.; BRAGE,J.A.P.; UZÊDA,D.; MANGIA,L.; FACURE,A.; MOSQUERA,B.; CARVALHO,C.; GOMES,P.R.S. Natural Radionuclide distribution in Brazilian commercial granites. **Radiation Measurements**, n.39, p.245-253, 2005.
- ARARIPE,D.R. Separação dos lantanídeos por extração cromatográfica no sistema ácido bis-2 etil-hexil fosfórico/sílica-gel. Rio de Janeiro, 1990. 169f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química Analítica)- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,1990.
- ARAÚJO,M.F.; JOUANENEAU,J.-M.; VALÉRIO,P.; BARBOSA,A.; GOUVEIA,A.; WEBER,O.; OLIVEIRA, A.; RODRIGUES,A.; DIAS,J.M.A. Geochemical Tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf. **Progress in Oceanography**, n.52, p.277-297, 2002.
- BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D.; CERADINI, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay – an approach based on multielemental analysis. **Environmental Geology**, v. 32, p. 203,1997.
- BARTH,M.G.; McDONOUGH,W.F.; RUDNICK,R.L. Tracking the budget of Nb and Ta in the Continental Crust. **Chemical Geology**, n.165, p.197-213, 2000.
- BASTOS DE ANDRADE,R.C. Distribuição de Metais-traço associados à pirita diagenética em sedimentos da Costa do Amapá. Niterói,1988. 94f. Dissertação (Mestrado em

Geociências - Geoquímica Ambiental) - Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1988.

BERNEDO, A.V.B. Nêutron Activation Analysis of Ancient Egyptian Pottery. England, 1989. 324f. Thesis. Department of Chemistry, University of Manchester, England. 1989, 324p.

BEVINGTON, P.R. **Data reduction and error analysis for the Physical Sciences**. New York: Mc.Graw-Hill Book Company, 1969, 336p.

BRAUN, J.J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B.; POLVE, M.; NDAM, J.; MULLER, J-P.; **Geoch. Cosmochim. Acta**, v.62, n.2, p.273-299, 1998.

BROWNLOW, A.H. **Geochemistry**, 2nd, New Jersey: Prentice Hall Inc., 1996, 580p.

CANESIN, F.P.; BELLIDO, L.F.; BELLIDO, A.V.; Comportamento Cinético do Manganês numa Floresta de Manguezal - Itacuruçá, RJ. In: ENAN – INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE INAC 2002. Rio de Janeiro, Resumo. Rio de Janeiro, 2002. p.11-16

CANESIN, F.P. Comportamento cinético do manganês numa floresta de manguezal, Itacuruçá, R.J. Niterói, 2000. 140f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental)- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.

CASTRO, H.O.; QUEIROZ, M.A. Geologia das Folhas Piraí, Paracambi e Itaguaí / Marambaia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, 1984, p. 2368-2377.

CHAPMAN, N.A.; SMELLIE, J.A.T., Introduction and summary of the workshop: natural analogues to the conditions around a final repository for the high-level radioactive waste. **Chemical Geology**, v.55, n.3, 167-173.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, n.149, p.147-171, 1998.

COELHO, G.M.A. Análise de misturas por cromatografia de troca iônica e fotolorimetria contínua com arsenazo III. Rio de Janeiro, 1990. 179f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química Analítica)- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

CONDIE, K. *Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales*. **Chemical Geology**, n.104, p 1-37, 1996.

CONDIE, K. Behaviour of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in Front Range, Colorado, USA. **Geoch. Cosmochim. Acta**, v. 59, n. 2, p.275-294, 1995.

- COPPIN,F.; BERGER,G.; BAUER, A.; CASTET,S.; LOUBET,M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geology**,182, p.57-68, 2002.
- COTTON,F.A.; WILKINSON,G. **Basic Inorganic Chemistry**, New York, John Wiley and Sons,Inc., 1976, 579p.
- DE FIGUEIREDO, A.M.R. Determinação de terras raras em águas do Morro do Ferro (MG) por espectroscopia de emissão em plasma (DCP) após pré-concentração cromatográfica. Rio de Janeiro, 1987. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química Analítica)- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,1987.
- DE MELLO, W.Z. Elemental Input-output mass budgets in the Itinguassú River Watershed,RJ. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PERSPECTIVES FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, 1993, Niterói. Proceedings...Niterói, 1993, p.165-169.
- DE SOETE,D.; GIDBELS,R.; HOSTE,J. **Nêutron Activation Analysis**. London:Wiley-Interscience,1972.
- DEER,W.A. MOWIE,R.A. ZUSMAN,J. **Rocking-Forming Minerals**, London: Longman Group LTDA, v.1, p.211-220, 1962.
- DIA,A.; GRUAU,G.; OLIVIÉ-LAUQUET,G.; RIOU,C.; MOLÉNAT,J.; CURMI,P.; The distribution of rare earth elements in groundwaters assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. **Geoch. Cosmochim. Acta**, v.64, n.24, p.4131-4135, 2000.
- DILLON,W.R.; GOLDSTEIN, M. **Multivariate Analysis, Methods and Application**, New York : John Wiley and Sons, 1984. 587p.
- DOSSIN,T.M.; DOSSIN, J. A.; DARDENNE,M.A. Geoquímica dos Elementos Terras Raras das Formações Ferríferas da Serra Serpentina, Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais, **Geochimica Brasiliensis**, v.1, n.2, p.151-160,1987.
- DUPRÉ,B.; GAILLARDERT,J.; ROSSEAU,D.; ALLÉGRE,C.J. Major and traces elements of River Borne Material: The Congo Basin. **Geoch. Cosmochim. Acta**, v.60, n.8, p.1301-1321, 1996.
- EDERFIELD,H.; UPSTILL-GODDARD,R.; SHOLKOVITZ,E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries , and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. **Geoch. Cosmochim. Acta**, 54, p.971-991, 1990.
- EMBRAPA. Disponível em:<<http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br/rj>> Acesso em 04 Janeiro 2005.
- FAURE,G. **Principles of Isotope Geology**, 2nd ., NY: John-Wiley and Sons, 1986.

- FERNANDES,N.H.; CARVALHO,S.G.; VERÍSSIMO,C.U.V.; e PARENTE,C.V. Geoquímica das formações ferríferas bandadas na região de PIUM-HI, sudoeste de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, 2003, Belém, Pará. Anais... Belém, 2003, p.590-591.
- FIGUEIREDO,A.M.G.; MORAES,N.M.P.; SHIHOMATSU,H.; A comparision of instrumental neutron activation analysis and high performance liquid chromatography for the determination of rare earth elements in geological materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v.244, n.3, 2000.
- FIGUEIREDO,A.M.G. et al, *Aplicação das Técnicas de INAA e HPLC na Determinação de Elementos de Terras Raras em Materiais Geológicos de Referência*, In:4TH MEETING ON NUCLEAR APPLICATION, 1997, MG, Brasil, Proceedings...
- FONSECA, M.J.G. e colaboradores. **Carta geológica do Brasil ao Milionésimo**, Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, Brasília ,1998.
- FRANZ, Bárbara. Comportamento dos metais Cd, Zn, Pb no material particulado em suspensão na zona de mistura do canal São Francisco (Baía de Sepetiba,RJ). Niterói, 2004. 103f . Dissertação (Mestrado em Geociências, Geoquímica Ambiental)- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.
- GIJBELS, R. Determination of Lanthanides and of U and Th in Geological samples. **Inorg. Chim. Acta**, n.140, p.215-230, 1987.
- GILL,R. **Chemical Fundamentals of Geology**, 1st. London: Unwin Hyman Inc., 1989, 301p.
- GILMORE,G.R. Technical report. England: Universities Research Reactor, University of Manchester, 1983.
- GOLDSCHMIDT,V.M. **Geochemistry**, London: Oxford University Press, 1958. 730 p.
- GOUVEIA,M.A.; ARAÚJO, M.D.F.; DIAS,J.M.A. Rare earth element distribution in sediments from the Minho river and estuary (Portugal) – a preliminary study. **Chemical Geology**, 107, p.379-383, 1993.
- GOVINDARAJU,K. Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards. **Geostandards Newsletter**, v.18, Special Issue, p1-158,1994.
- GREENLAND,D.J.; HAYES,M.H.B. **The Chemistry of Soil Constituents**, 1983, Wiley-Interscience Publication, New York.
- HALL,G.E.M.; VAIVE,J.E.; MCCONNELL,J.W. Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare earth elements in surface waters. **Chemical Geology**, v.120 ,p. 91-109, 1995

- HARAGUCHI,-H; ITOH,-A; KIMATA,-C; MIWA,-H Speciation of yttrium and lanthanides in natural water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration by ultrafiltration and with a chelating resin. **Analyst.**, v.5,n.123, p.773-778,1998.
- HENDERSON,P. The Rare Earth Elements: Introduction and Review. In: JONES,A.P., WALL,F., WILLIAMS, C.T. (ed) **Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits.** ,c.1; NY: Chapman and Hall, 1996.
- HENDERSON, P., **Inorganic Geochemistry**, 1st., Oxford: Pergamon Press, 1982, 353p., p.51.
- HEYDORN, K. INAA – Application and limitation. **Fresenius J. Anal.Chemistry**, n.502, p. 337-498, 1990.
- HUHEEY, J.E. **Inorganic Chemistry, principles of structure and reactivity**, 3th, New York: Harper International SI Edition, 1983, c.16.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), AQCS, Catalogue 2002/2003.
- IVANOVICH, M.; MURRAY, A. Spectroscopic Methods. In: IVANOVICH,M.; HARMON, R.S. (ed) **Uranium-Series Disequilibrium; applications to earth, marine and environmental Science**, 2nd, Oxford: Oxford University Press, 1992. c.5.
- JOHANNESSON, K.H.; TANG, J.; DANIELS,J.M.; BOUNDS, W.J.; BURDIGE, D.J. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters or the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. **Chemical Geology**, v.209, n.3-4, 27, p.271-294, 2004.
- KABATA-PENDIAS,A.; PENDIAS,H. **Trace Elements in Soils and Plants** , p.19, Florida: CRC Press Inc, 1984, 315p.
- KALIN, M.; WHEELER, W. N.; MEINHARTH, G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. **Journal of Environmental Radioactivity**, n.78, p.151-177, 2005.
- KLEIN,C.; Jr.HURLBUR,C.S. **Manual of Mineralogy, after J.D.Dana**. 21st. NY.:John-Wiley and Sons, Inc., 1993.
- KONHAUSER,K.O.; FYFE,W.S.; KRONBERG,B.J. Multielement chemistry of some Amazonian waters and soils. **Chemical Geology**, v.111,p.155-175, 1994.
- KOPPI, A.J.; EDIS,R.; FIELD,D.J.; GEERING,H.; KLESSA,D.A.; COCKAYNE,O.J.H.; Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koogarra, Northern Territory, Australia. **Geoch. Chim. Acta** , v.60, n.10,p.1695-1770, 1996.

- LACERDA, L.D. Biogeochemistry of trace metals and diffuse pollution in mangrove ecosystems. In: **International Society for Mangrove Ecosystems**, Okinawa, 1998(a), Proceedings...65p.
- LACERDA, L.D. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. In: ISME, 1998(b), **Mangrove Ecosystems Occasional Papers**, nº 2.
- LACERDA,L.D.; MARTINELLI,L.A.; REZENDE,C.A.; MOZETTO,A.A.; OVALLE,A.C.R.; VICTORIA,R.R.; SILVA,C.A.; NOGUEIRA,F.B. The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. **Science of Total Environment**, 75, p.169-180, 1988.
- LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, SE Brazil **Science of the Total Environment**, v. 65, p. 163–173, 1987.
- LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; ARAGON, G.T.; OVALLE, A.R. Iron and chromium transport and accumulation in a mangrove ecosystem. **Water, Air and Soil Pollution**, p. 513–520, 1991.
- LATINI,R.M. Caracterização , Análise e Datação de Cerâmicas Arqueológicas da Bacia Amazônica através de Técnicas Nucleares, Niterói,1998, 162f. Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental)- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1998.
- LATINI,R.M.; BELLIDO Jr.,A.B.;VASCONCELOS,M.B.A.; DIAS Jr,O.F. Classificação de Cerâmicas Arqueológicas da Bacia Amazônica . **Química Nova**,v.24, n.6, 724-729, 2001.
- LEE,J.D. **Química Inorgânica, um novo texto conciso**. Trad: Juergen Heinrich Maar, 3ªedição, 1980, S.P.: Edgard Blücher ed., 580p.
- LIMA, N.R.W. Importância da Gramínea *Spartina Alterniflora* na Ciclagem de Cd, Cr, Zn, Mn e Fe para cadeias alimentares da Baía de Sepetiba. Rio de Janeiro, 1987. Dissertação (Instituto de Biofísica)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,1987.
- LIU,-C-Y; LEE,-N-M; WANG,-T-H, Chelation ion chromatography as a technique for trace elemental analysis in complex matrix samples. **Anal-Chim-Acta.**, n.2, v.337, p.173-182, 1997.
- MACHADO, E.C.; BELLIDO A.V.; BELLIDO,L.F. Iodine speciation induced by photochemical reactions in mangrove seawater. In: INTERNATIONAL MEETING ON ENVIRONMENTAL RADIOCHEMICAL ANALYSIS,9 - ERA 2002, Kent, UK, 2002. Proceedings...Kent, September, 2002, p.18-20.

- MACHADO, E.C.; MACHADO W.; SANDERS C.J.; BELLIDO, L.F.; PATCHINEELAM S.R.; BELLIDO A.V. Retenção e distribuição de iodo em sedimentos do canal de maré do manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, sudeste do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, 2003, Belém, Pará. Anais... Belém, 2003a, p541-543.
- MACHADO, E.C.; MACHADO W.; SANDERS C.J.; BELLIDO, L.F.; PATCHINEELAM S.R.; BELLIDO A.V. Retention and distribution of iodine in mangrove sediments. INTERNATIONAL CONFERENCE ON METHODS AND APPLICATIONS OF RADIOANALYTICAL CHEMISTRY, 6. MARC VI. Kailua-Kona, Hawaii, 2003. Proceedings...Hawaii, 2003.
- MACHADO, W.; SILVA FILHO, E.V.; OLIVEIRA, R.R.; LACERDA, L.D. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 1277–1280, 2002a.
- MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G.; LACERDA, L.D. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 120, p. 455–461, 2002b.
- MELO, L. M. Comportamento de poluente metálicos dissolvidos nas águas da Baía de Sepetiba. 1996, Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- MISSANA, T.; GARCIA-GUTIÉRREZ, M.; ALONSO, Ú. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. **Applied Clay Science**, v.26, n.14, p.137-150, 2004.
- MORTEANI, G.; PREINFALK, C. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). In: JONES, A.P., WALL, F., WILLIAMS, C.T. (ed) **Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits**. New York: Chapman and Hall, 1996.
- MOORE, W.S. Radionuclides of the uranium and thorium decay series in the estuarine environment. In: IVANOVICH, M.; MURRAY, A. Spectroscopic Methods. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. (ed) **Uranium-Series Disequilibrium; applications to earth, marine and environmental Science**, 2nd, 1992, Oxford: Oxford University Press, c.11.
- NESBITT, H.W.; MARKOVICS, G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.61, n.8, p.1653-1670, 1997.

- NÍCOLI, I.G. Estudo de cerâmicas de sítios arqueológicos circulares da Bacia Amazônica por meio de métodos geoquímicos: datação e caracterização. 2000. Tese (Doutorado em Geociências, Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2000.
- NIST (National Institute of Standards & Thecnology), USA, 1990. Certificate of Analysis. Disponível em: <<http://www.nist.gov/srd/>> ou <http://ts.nist.gov/ts/htdocs/230/232/232.htm>>. Acesso em Jul 2005.
- NOZAKI, Y.; LERCHE, D.; ALIBO, D.S.; SNIDVONGS, A. The estuarine geochemistry or rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.64, n.23, p.3983-3994, 2000.
- OLÍAS, M.; CERÓN, J.C.; FERNÁNDEZ, I.; DE LA ROSA, J. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW-Spain), **Environmental Pollution**, n.135, p.53-64, 2005.
- OLIVEIRA, L.D.; CONCEIÇÃO, R.V.; SCHENATO, F.; KOESTER, E.; KAYSER, V.T.; TREVISAN, L.F.; CANDAUDAP, F. Comportamento de ETRs, e outros elementos menores em perfil de solo desenvolvidos em rochas básicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, 2003. Belém, Pará. Anais... Belém,, p257-259.
- ORVINI, E.; SPEZIALI, M.; SALVINI, A.; HERBORG, C. Rare earth elements determination in environmental matrices by INAA. **Microchemical Journal**, n.67, p.97-104, 2000.
- ORVINI, E.; SPEZIALI, M.; HERBORG, C.; SALVINI, A. Trace element characterization by INAA of three sediments to be certified as standard reference materials. **Microchemical Journal**, 79, p.239-242, 2005.
- OVALLE, A.R.C. Dinâmica hidroquímica de canal de maré em um ecossistema de manguezal, Itacuruçá, Baía de Sepetiba, R.J. São Carlos, 1992. **nf???**. Tese (Doutorado em Geociências)- **Departamento???** Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1992.
- OWEN, R.M.; OLIVAREZ, A.M. Geochemistry of ree in pacific hydrothermal Sediments. **Marine Chemistry**, 25, p183-196, 1988.
- PATCHNEELAM, S.R.; BEZERRA, H.C.; SOUZA, S.R.A.; PIRES, V.S.; AZEVEDO, F.V. Composição Química de Sedimentos superficiais de Manguezais da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasilliensis**, v.1, n.2, p.177-186, 1987.
- PELLEGATI, F. Determinação de Metais pesados e outros elementos em sedimentos da Baía de Sepetiba (RJ), por ativação neutrônica. São Paulom, 2000. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
- PELLEGATI, F.; FIGUEIREDO, A.M.G.; WASSERMAN, J.C. Estudo de alguns metais pesados e outros elementos de interesse em testemunhos de sedimento na Baía de Sepetiba,

- RJ (Brasil) por Ativação Neutrônica. _In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA,5. / CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA,7. 1999, Porto Seguro, Bahia, Brasil. Anais...Porto Seguro,1999, p.226.
- PEARSON,R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I. Fundamentals Principles. **Journal of Chemical Education**, v.45,n.9. September 1968, p.581-587.
- PERROUD,P., *AthenaMineralogy*. Disponível em: <www.mineral.galleries.com/minerals>. Acesso em 2001.
- PIN, -C.; JOANNON,-S. Low-Level analysis of lanthanides in eleven silicate rock reference materials by ICP MS after group separation using cation-exchange chromatography. **Geostand-Newsletter**, v.21,n.1, p.43-50, 1997.
- PIRES,L.C. Estudo de biofilme em área de mangue. Itaguaí, Distrito de Coroa-Grande, Baía de Sepetiba, RJ. Niterói, 1999, 150f. Tese (Doutorado em Geociências- Geoquímica Ambiental), Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- PROJETO FUNDREM, 1996. Fotos Aéreas, n^{os}.555/56/557/558/584/585/586. Disponível em: <www.cide2.rj.gov.br/mapas_labGeo.php> . Acesso em Jul2005.
- PROGER (PROGRAMA DE GERÊNCIA DE REJEITOS RADIOATIVOS EM PESQUISA), Manual, 1998, 1ªedição. Comissão Nacional de Energia Nuclear, Superintendência de Licenciamento e Controle, Coordenação de Rejeitos Radioativos.
- QUEIROZ,A. F. DE S. Estudos geoquímicos e sedimentológicos no manguezal do estuário do rio Jacuípe , Camaçari-Bahía. Salvador, 1989.Tese (Doutorado em Geoquímica) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1989.
- RAMESH,R.; RAMANATHAN,A.L.; JAMES,R.A.; SUBRAMANIAN,V.; JACOBSEN,S.B.; HOLLAND,H.D. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. **Hydrobiologia**, n.397, p. 89-99 , 1999.
- RAVICHADRAN, M. Distribution of Rare Earth Elements in Sediments Cores of Sabine-Neches Estuary, **Marine Pollution Bulletin**, v.32, n.10, p.719-726, 1996.
- REDDY,M.L.P.; VARMA,R.L.; RAMAMOHAN,T.R.; SAHU,S.K.; CHAKRAVORTTY,V. Cyanex 923 as an extractant for trivalent lanthanides and yttrium. **Solvent Extr. Ion Exch.**, v.16, n.3, p. 795-812, 1998
- RILEY,J.P.; CHESTER,R. **Introduction to Marine Chemistry**, Academic Press, London, 1971, 465p.
- ROLLINSON,H. **Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation**. Essex: Longman Group, 1993. 352p.

- SEN-GUPTA,-JG; BERTRAND,-NB. Direct ICP MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. I. Quantitation of yttrium, thorium, uranium and the lanthanides. **Talanta**, v.42, n.11, p. 1595-1607, 1995.
- SHABANI,M.B.; AKAGI,T.; SHIMIZU,H.; MASUDA,A. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction. **Analytical Chemistry** , v. 62 n. 24 , p.2709-2714, 1990.
- SHAW,D.M.; CRAMER,J.J.; HIGGINES,M.D. Composition of the Canadian Precambrian Shield and the continental crust of the earth. **Geol. Soc. London,Spec. Pub.**,n.24,p.275-288,1986.
- SHINOTSUKA,-K; HIDAKA,-H; EBIHARA,-M; NAKAHARA,-H; ICP MS analysis of geological standard rocks for yttrium, lanthanoids, thorium and uranium. **Analytical Science** v.12,n.6, p. 917-922, 1996.
- SHOLKOVITZ,E.R.. The Geochemistry of rare earths elements in the Amazon river estuary. **Geoch. Chim. Acta** ,v. 57, n.10, p.2181-2190, 1993.
- SHORT,S.A.; LOWSON,R.T. $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. **Geoch. Chim. Acta**, v. 52, n.11, p. 2555-2563, 1988.
- SIEGEL,S.; CASTELAN Jr.,N.J. **Non parametric Statistics for Behavioral Sciences**. 2nd, Boston: McGraw Hill, 1988, 399p.
- SILVA,L.F.F.DA, Dinâmica de macrodetritos em um ecossistema de manguezal na Baía de Sepetiba, R.J. Niterói, 1994, 58f. Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental)- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1994.
- SILVA,P.S.C.DA ; MAZILLI B.P.; FÁVARO,D.I.T. Estudos dos Elementos Terras Raras em Sedimentos do Estuário de Santos e São Vicente., In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, I SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL,8, 2001. Curitiba, Paraná, Brasil. *Anais...*Curitiba, 2001.
- SNEDECOR,G.W.; COCHRAN,W.G. **Statistical Methods**. 8th, Ames: The Iowa University Press, 1989, 503p.
- TAYLOR,S.R.; MCLENNAN, S.M. **The continental crust: it's composition and evolution.**, Palo Alto: Blackwell Scientific, 1985.
- VALENTIN,J.L. **Ecologia Numérica: uma introdução à Análise Multivariada de Dados Ecológicos**; Rio de Janeiro: Interciência, 1994. 123 p.

Van BREEMEN,N. Genesis and Solution Chemistry of Acid Sulfate soils in Thailand. In: **Wageningen. Pudoc. centre for Agricultural Publishing and Documentation**, 1976, 263p.

Van der WEIJDEN,C.H. ; van der WEIJDEN,R.D. Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in Central Portugal. **Chemical Geology**, n.125, p.149-167, 1995.

VERÍSSIMO,C.U.V.; HASUI,Y.; ZANARDO,A.; PARENTE,C.V.; NOGUEIRA NETO,J.A.; FERNANDES,N.H. Distribuição dos elementos terras raras nos minérios de ferro de Alegria, quadrilátero ferífero (MG), In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA,9, 2003, Belém, Pará. Anais... Belém, p.626-628,

WASSERMAN,J.C.; FIGUEIREDO,A.M.G.; PELLEGATTI,F.; SILVA-FILHO,E. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, 72,p.129-146,2001.

8 GLOSSÁRIO

Alterita - rocha alterada móvel- perdeu elementos (matéria). com minerais resistentes (quartzo) e minerais secundários (argilas); são alterações das rochas, que ainda mantém, mesmo após certo grau de intemperismo químico, uma consistência mais próxima do material original que das argilas (isoalteritas). Quando não são chamadas haloalteritas.

ETR - elementos terras raras (do inglês rare earth elements);

ETRL- elementos terras raras leves (LREE light rare earth elements);

ETRM - elementos terras raras intermediários ou médios (MREE: medium rare earth elements)

ETRP - elementos terras raras pesados (HREE: heavy rare earth elements)

LOZ - do inglês *Lower Oxidation Zone*, ou seja, zona de oxidação inferior.

NASC : North American Shales Composite

Shales – folhelhos.

Sedimentos continentais : aluviões, colúviões;

Sedimentos : neste trabalho refere-se aos continentais marinhos (manguezais).

Saprolito in situ ; fácies basal procedente da alteração in situ de uma rocha, apresentando ainda a estrutura e textura aproximada da rocha mãe – suscetível de desagregar;

UOZ – do inglês *Upper Oxidation Zone*, ou seja, zona de oxidação superior.

VMC - valores médios crustais (UCC, do inglês upper continental composition)

9 APÊNDICES

9.1 TRATAMENTO DAS ROCHAS DO LPGO/UERJ

As rochas são cortadas com serra dimantada, envolvidas em papel e levadas para serem britadas através de martelo e bigorna. Eventual contaminação com ferro ou papel é retirada com pinça . As britas têm granulometria de $\frac{1}{4}$ de polegada. Elas são lavadas com álcool e água para retirada de contaminação grossa, e moídas em moinhos de ágata.

9.2 PETROGRAFIA DAS AMOSTRAS DE ROCHA

R-01

Plagioclásio (Andesina).....~ 60%	Opacos
Quartzo ~ 7%	Titanita
Hornblenda ~ 17%	Apatita
Biotita ~ 12%	Allanita
	Sericita
	Carbonato

Trata-se de uma rocha de granulação fina a média, foliada, constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo, hornblenda e biotita.

Os minerais opacos, titanita, apatita e allanita são os acessórios presentes, atingem no máximo 3% do volume da rocha.

Sericita e carbonato são secundários, produtos de alteração do plagioclásio.

Rocha: Quartzo-biotita-hornblenda-plagioclásio gnaiss (Quartzo diorítico)

R-02

Plagioclásio (Andesina) ~ 30%	Clorita
Quartzo ~ 30%	Muscovita
Biotita ~ 17%	Sericita
Allanita	Carbonato
Opacos	
Apatita	
Zircão	

Rocha de granulação fina a média, foliada, constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo e biotita. Alanita e zircão são os minerais acessórios mais abundantes; opacos e apatita mais raros, atingem no máximo 3 % do volume da rocha. .

Clorita, muscovita, sericita e carbonato são secundários, os dois primeiros são produtos de alteração da biotita e os dois últimos do plagioclásio.

Rocha: Biotita-quartzo-plagioclásio Gnaiss (Tonalítico)

R-03

Microclina ~70%	Muscovita
Quartzo ~17%	Clorita
Plagioclásio ~7%	Sericita
Biotita ~5%	Argilominerais
Apatita	
Opacos	

Leuco granito de granulação média, constituído essencialmente por microclina, quartzo, plagioclásio e biotita, recortado por muita microfraturas.

Raros minerais acessórios presentes são apatita, zircão e opacos.

Clorita, muscovita, sericita e argilominerais são os minerais secundários presentes.

Rocha: Biotita Leuco Sienogranito

R-04

Plagioclásio (Andesina)	~50%	Apatita
Quartzo	~7%	Allanita
Hornblenda	~18%	Zircão
Biotita	~15%	Sericita
Clinopiroxênio	~5%	Clorita
Opacos		Carbonatos
Titanita		

Trata-se de uma rocha foliada, de granulação fina a média, constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo, hornblenda, biotita e clinopiroxênio.

Opacos, titanita, apatita, allanita e zircão são os minerais acessórios presentes, atingem no máximo 3% do volume da rocha.

Sericita e carbonato são produtos de alteração do plagioclásio; e clorita da biotita.

Rocha: Clinopiroxênio-Quartzo-biotita-hornblenda-plagioclásio Gnaiss (Quartzo-Diorítico)

R-05

Plagioclásio	~50%	Zircão
Quartzo	~15%	Allanita
Feldspato potássico	~10%	Opacos
Biotita	~15%	Clorita
Hornblenda	~7%	Sericita
Titanita		Carbonato
Apatita		

Rocha foliada, de granulação fina a média, constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo, feldspato potássico, biotita e hornblenda.

Titanita, apatita e zircão são os acessórios mais freqüentes; allanita e opacos os mais raros. Atingem no máximo 2% do volume da rocha.

Sericita, clorita e carbonato são minerais secundários.

Rocha: Hornblenda-K feldspato-quartzo-biotita-plagioclásio Gnaiss (Granodiorítico)

R-06

Plagioclásio	~50%	Opacos + Apatita	~5%
Augita titanífera	~45%		

Diabásio mostrando textura ofítica, granulação muito fina.

Rocha: Diabásio

R-07

Plagioclásio ~42%		Opaco + Apatita	~5%
Augita titanífera + Uralita	~40%	Carbonato+serpentina(?)	~7%
Biotita	~5%		

Diabásio mostrando textura ofítica, granulação muito fina. Apresenta vesículas preenchidas por carbonato e outras por serpentina(?).

Rocha: Diabásio

R-08

Plagioclásio (Olig/And)	~55%	Allanita
Quartzo	~18%	Zircão
Microclina pertítica	~12%	Muscovita
Biotita ~13%		Sericita
Apatita		Clorita
Opaco		Carbonato

Trata-se de uma rocha foliada, de granulação fina a média, constituída essencialmente por plagioclásio, quartzo, microclina pertítica e biotita. Contem microfraturas.

Acessórios presentes são apatita, opaco, allanita e zircão, perfazendo cerca de 2% do volume total da rocha.

Sericita, clorita e carbonato são secundários.

Rocha: Microclina-biotita-quartzo-plagioclásio Gnaiss (Granodiorítico)

R-09

Plagioclásio	~65%	Muscovita
Quartzo	~25%	Opacos
Microclina pertítica	~5%	Sericita
Biotita	~5%	

Rocha de granulação grosseira, textura granular, constitída essencialmente por plagioclásio, quartzo, microclina e biotita. Muscovita é rara. Apresenta poucas microfraturas.

Rocha: Leuco Tonalito

9.3 COEFICIENTES DE SPEARMAN (SIGELL, 1988)

TABLE Q
Critical values of r_s , the Spearman rank-order correlation coefficient

	α	.25	.10	.05	.025	.01	.005	.0025	.001	.0005
N	α	.50	.20	.10	.05	.02	.01	.005	.002	.001
4		.600	1.000	1.000						
5		.500	.800	.900	1.000	1.000				
6		.371	.657	.829	.886	.943	1.000	1.000		
7		.321	.571	.714	.786	.893	.929	.964	1.000	1.000
8		.310	.524	.643	.738	.833	.881	.905	.952	.976
9		.267	.483	.600	.700	.783	.833	.867	.917	.933
10		.248	.455	.564	.648	.745	.794	.830	.879	.903
11		.236	.427	.536	.618	.709	.755	.800	.845	.873
12		.224	.406	.503	.587	.671	.727	.776	.825	.860
13		.209	.385	.484	.560	.648	.703	.747	.802	.835
14		.200	.367	.464	.538	.622	.675	.723	.776	.811
15		.189	.354	.443	.521	.604	.654	.700	.754	.786
16		.182	.341	.429	.503	.582	.635	.679	.732	.765
17		.176	.328	.414	.485	.566	.615	.662	.713	.748
18		.170	.317	.401	.472	.550	.600	.643	.695	.728
19		.165	.309	.391	.460	.535	.584	.628	.677	.712
20		.161	.299	.380	.447	.520	.570	.612	.662	.696
21		.156	.292	.370	.435	.508	.556	.599	.648	.681
22		.152	.284	.361	.425	.496	.544	.586	.634	.667
23		.148	.278	.353	.415	.486	.532	.573	.622	.654
24		.144	.271	.344	.406	.476	.521	.562	.610	.642
25		.142	.265	.337	.398	.466	.511	.551	.598	.630

TABLE Q (continued)

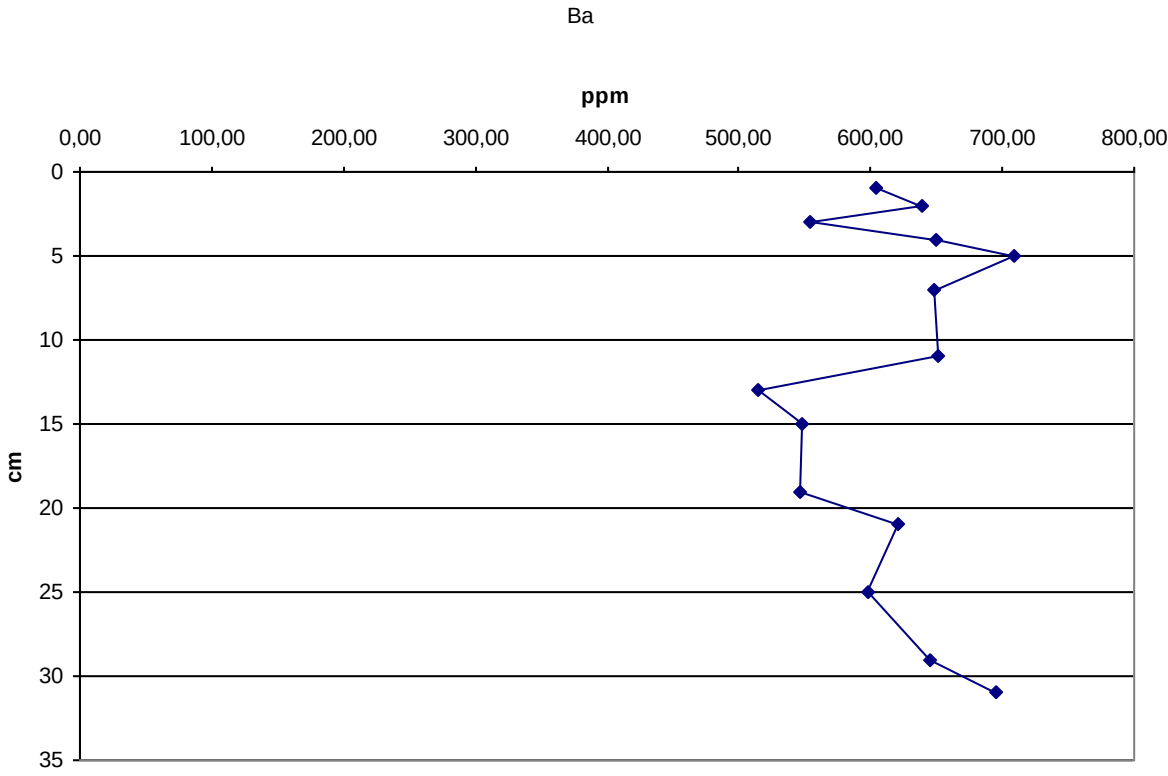
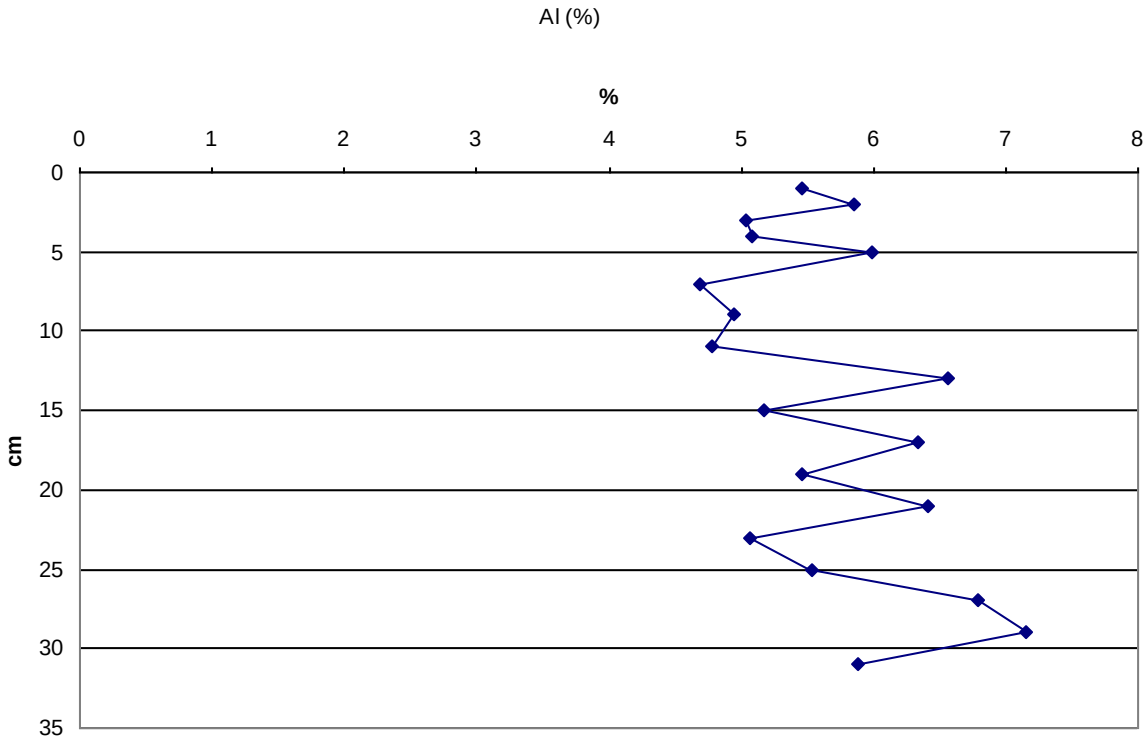
	α	.25	.10	.05	.025	.01	.005	.0025	.001	.0005
N	α	.50	.20	.10	.05	.02	.01	.005	.002	.001
26		.138	.259	.331	.390	.457	.501	.541	.587	.619
27		.136	.255	.324	.382	.448	.491	.531	.577	.608
28		.133	.250	.317	.375	.440	.483	.522	.567	.598
29		.130	.245	.312	.368	.433	.475	.513	.558	.589
30		.128	.240	.306	.362	.425	.467	.504	.549	.580
31		.126	.236	.301	.356	.418	.459	.496	.541	.571
32		.124	.232	.296	.350	.412	.452	.489	.533	.563
33		.121	.229	.291	.345	.405	.446	.482	.525	.554
34		.120	.225	.287	.340	.399	.439	.475	.517	.547
35		.118	.222	.283	.335	.394	.433	.468	.510	.539
36		.116	.219	.279	.330	.388	.427	.462	.504	.533
37		.114	.216	.275	.325	.383	.421	.456	.497	.526
38		.113	.212	.271	.321	.378	.415	.450	.491	.519
39		.111	.210	.267	.317	.373	.410	.444	.485	.513
40		.110	.207	.264	.313	.368	.405	.439	.479	.507
41		.108	.204	.261	.309	.364	.400	.433	.473	.501
42		.107	.202	.257	.305	.359	.395	.428	.468	.495
43		.105	.199	.254	.301	.355	.391	.423	.463	.490
44		.104	.197	.251	.298	.351	.386	.419	.458	.484
45		.103	.194	.248	.294	.347	.382	.414	.453	.479
46		.102	.192	.246	.291	.343	.378	.410	.448	.474
47		.101	.190	.243	.288	.340	.374	.405	.443	.469
48		.100	.188	.240	.285	.336	.370	.401	.439	.465

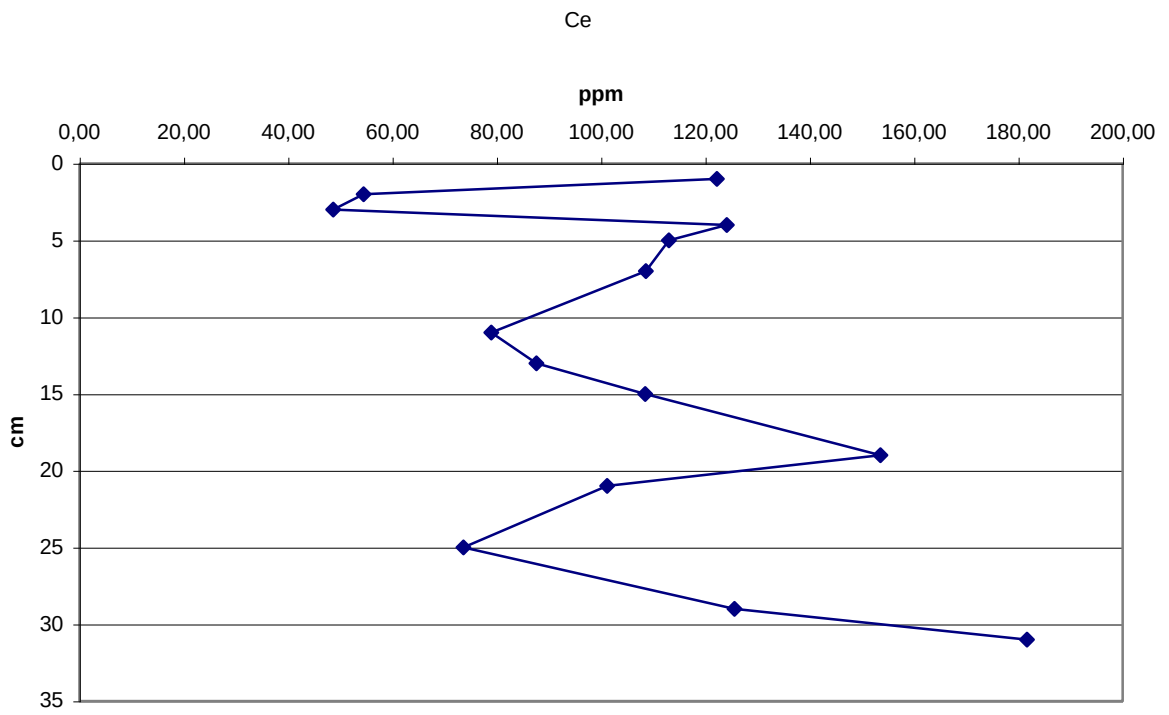
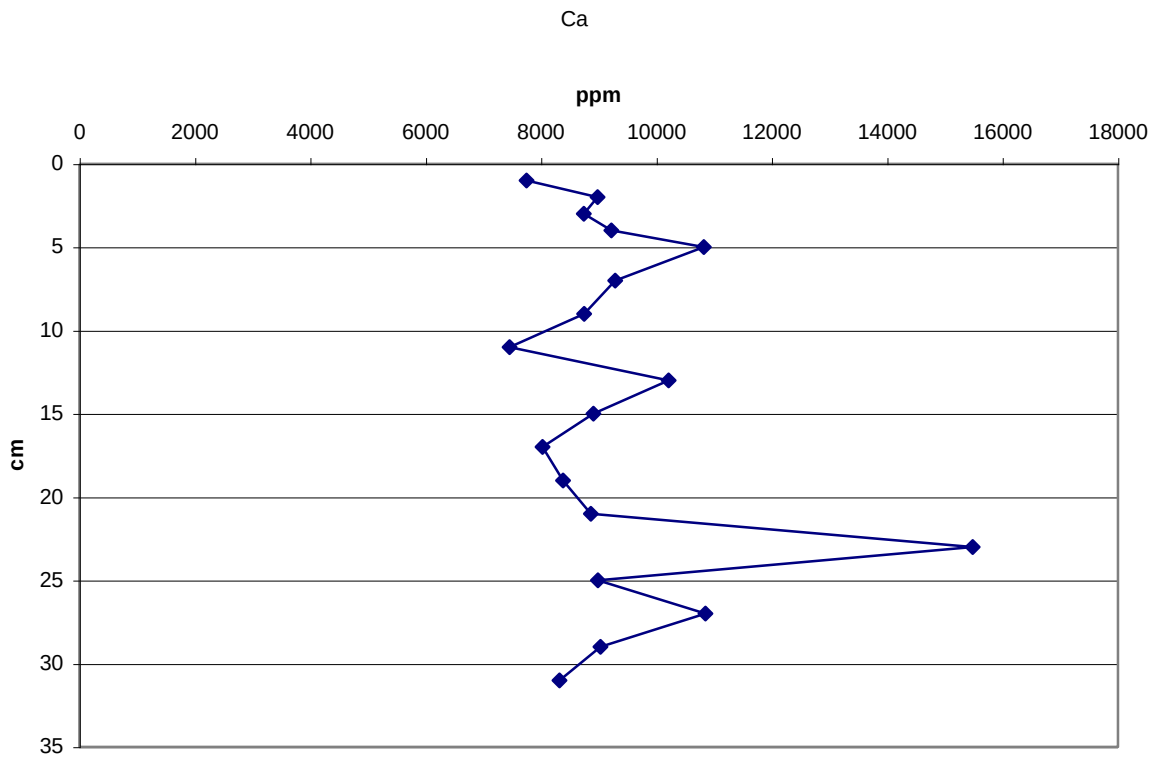
10 ANEXOS

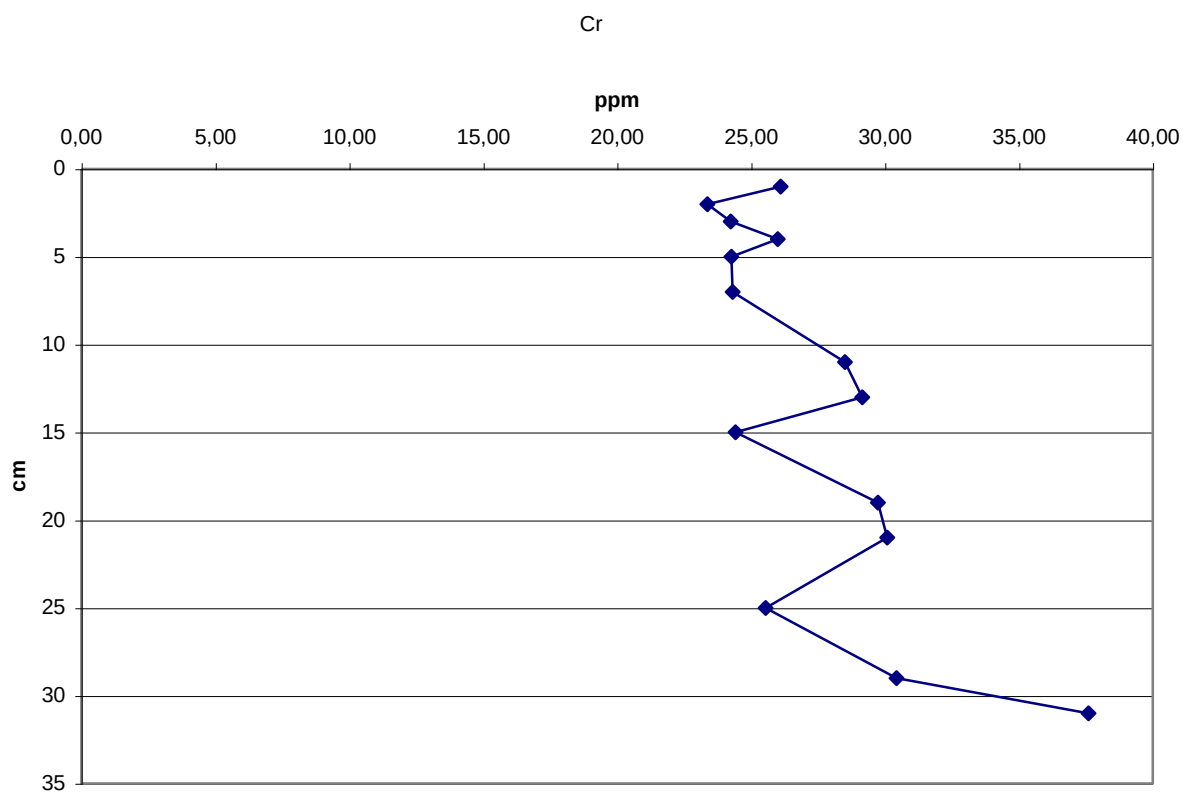
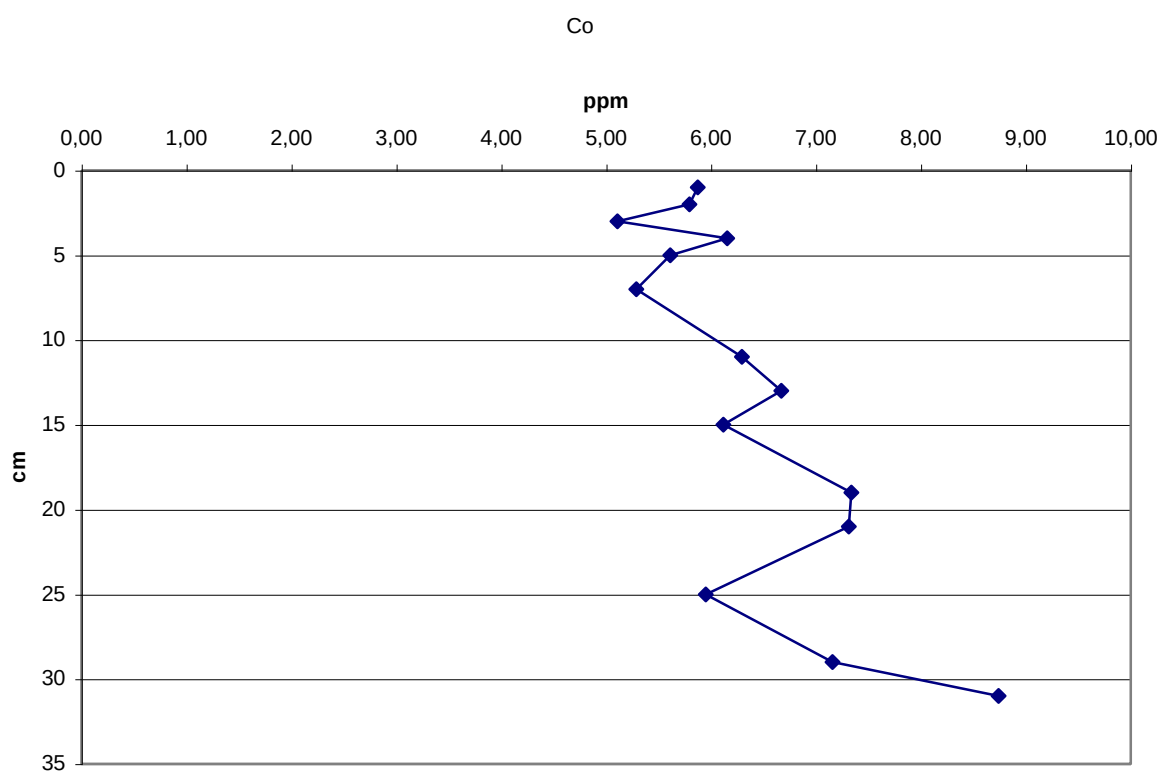
10.1 MEDIANAS DOS SEDIMENTOS DO MANGUEZAL

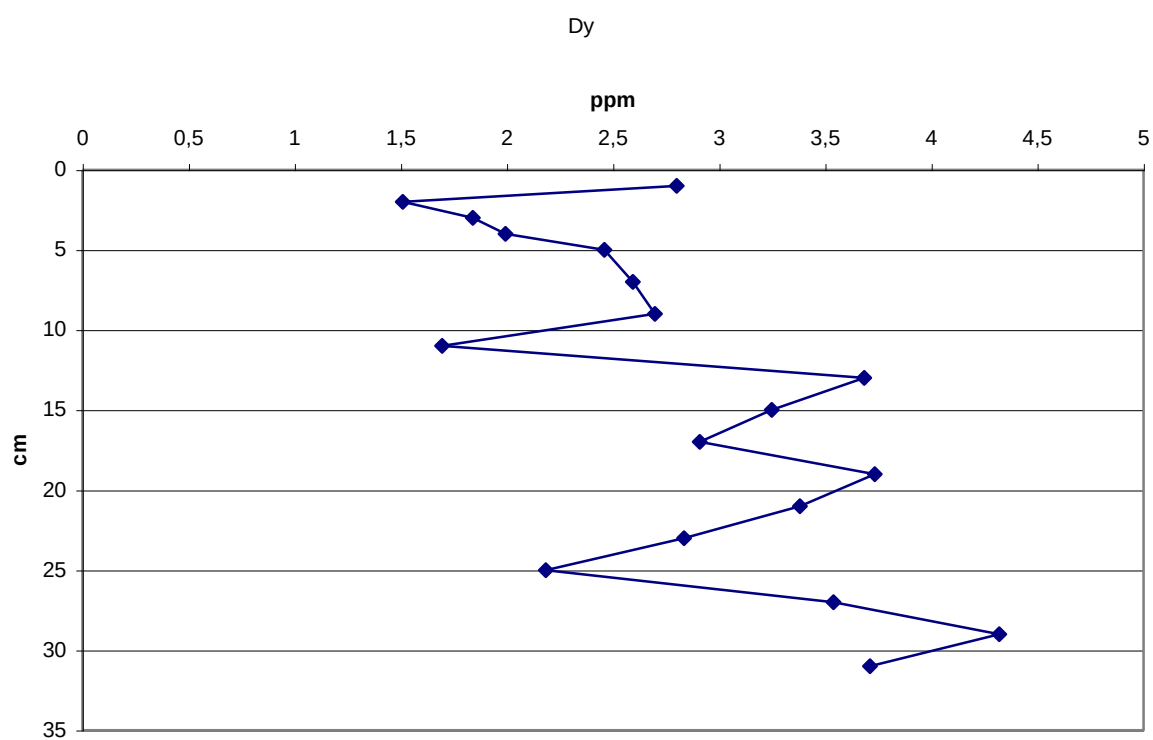
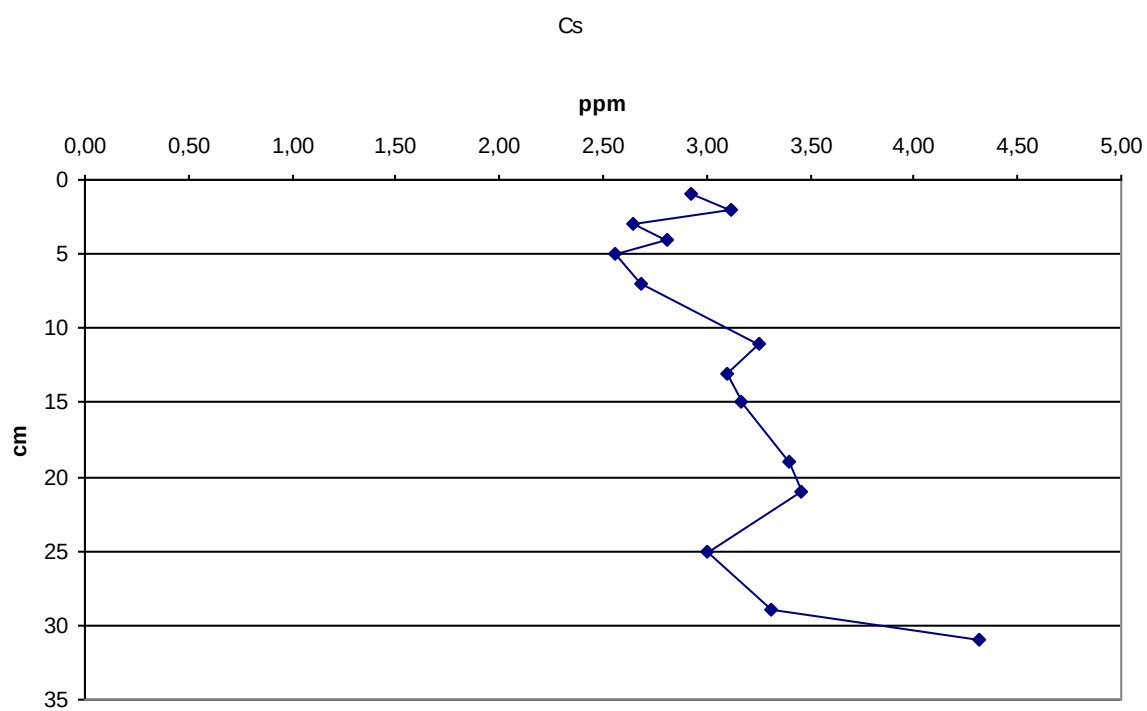
	MEDIANAS		
	ITING	FL	CN
Al (%)	5,50	5,57	6,31
Ca (%)	0,895	0,986	1,12
Fe (%)	1,93	1,54	1,08
Na (%)	1,34	1,65	1,642
Mg (%)	0,959	0,752	0,869
Ti (%)	0,268	0,267	0,128
Ba	630	654	663
Ce	109	60,6	15,5
Cs	3,11	2,22	2,17
Cr	26,0	24,3	15,5
Co	6,14	4,32	3,67
Dy	2,82	2,52	0,936
Eu	1,08	0,965	0,828
Hf	17,6	16,5	2,31
La	54,0	26,24	9,59
Lu	0,198	0,263	0,0708
Mn	222	197	107
Nd	48,0	29,0	11,7
Rb	111	93,5	106
Sb	0,807	0,736	0,879
Sc	6,98	5,79	3,41
Sm	8,42	4,30	1,51
Th	19,9	9,37	2,22
U	6,60	6,51	1,06
V	36,4	29,8	21,0
Yb	1,74	1,68	0,384

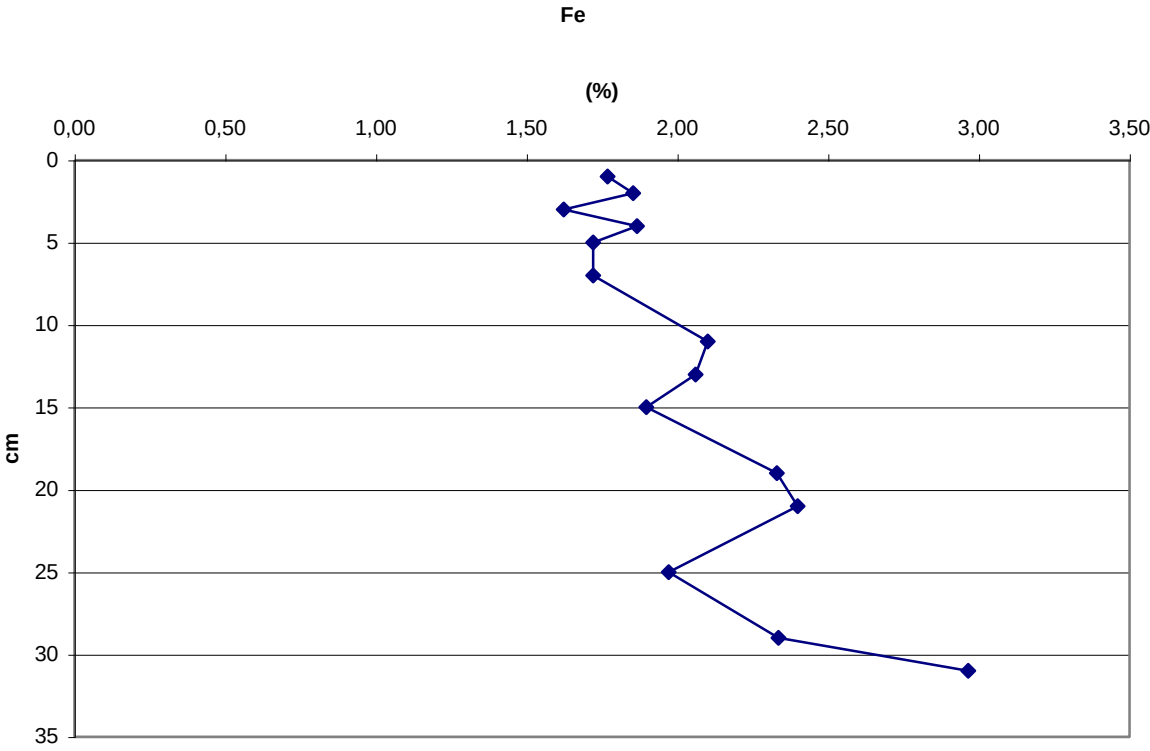
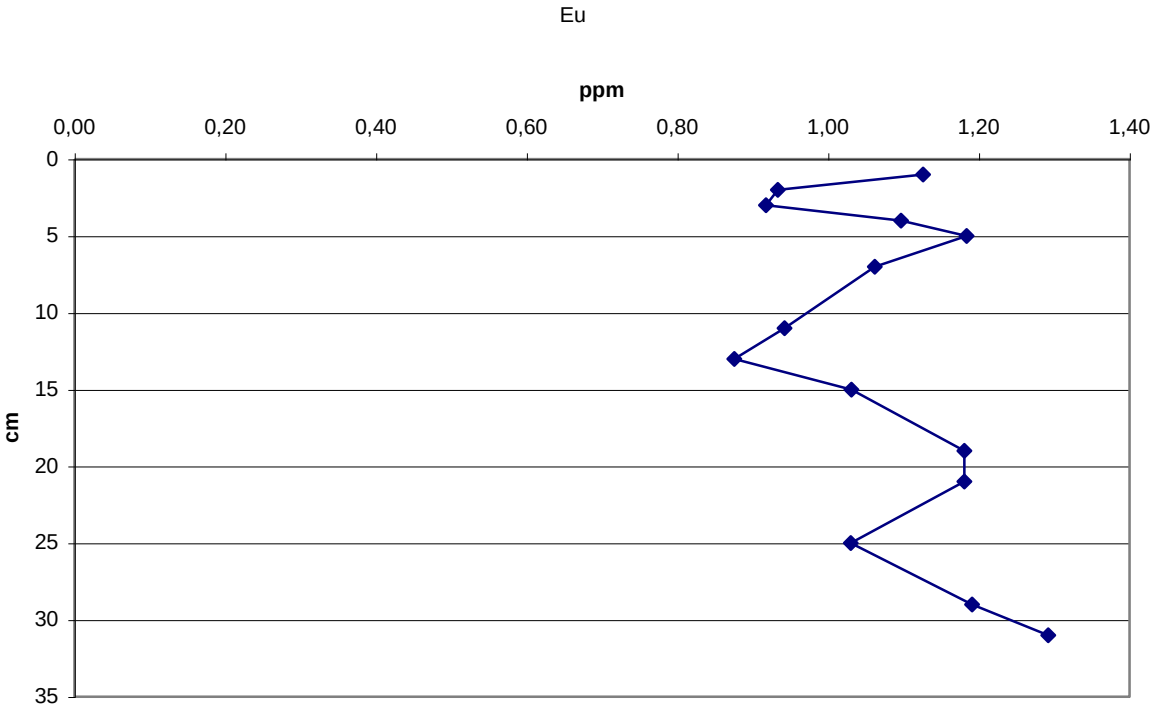
10.2 PERFIL DOS ELEMENTOS NA COLUNA ITING

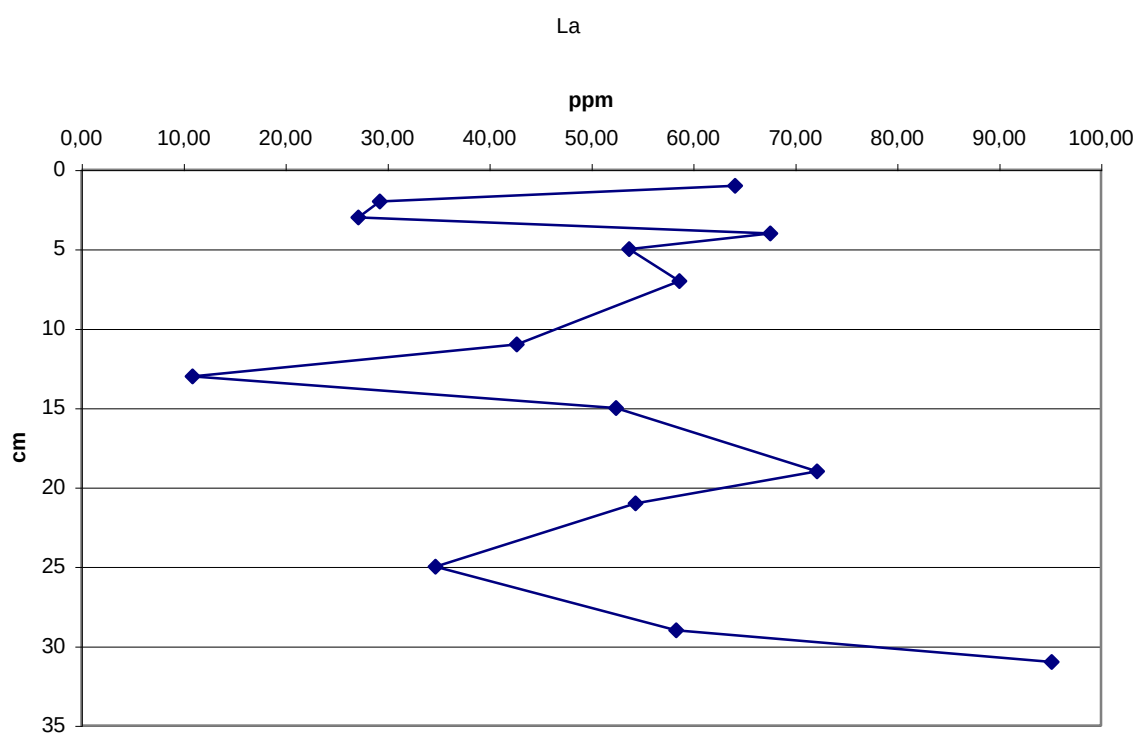
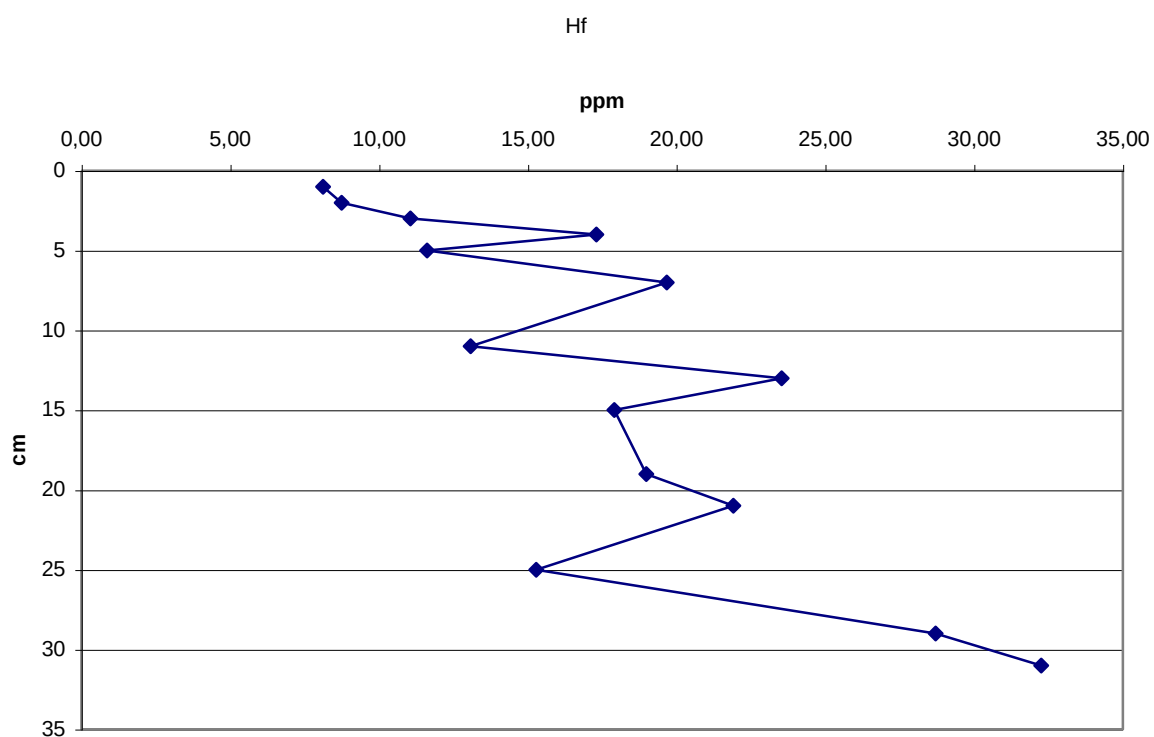


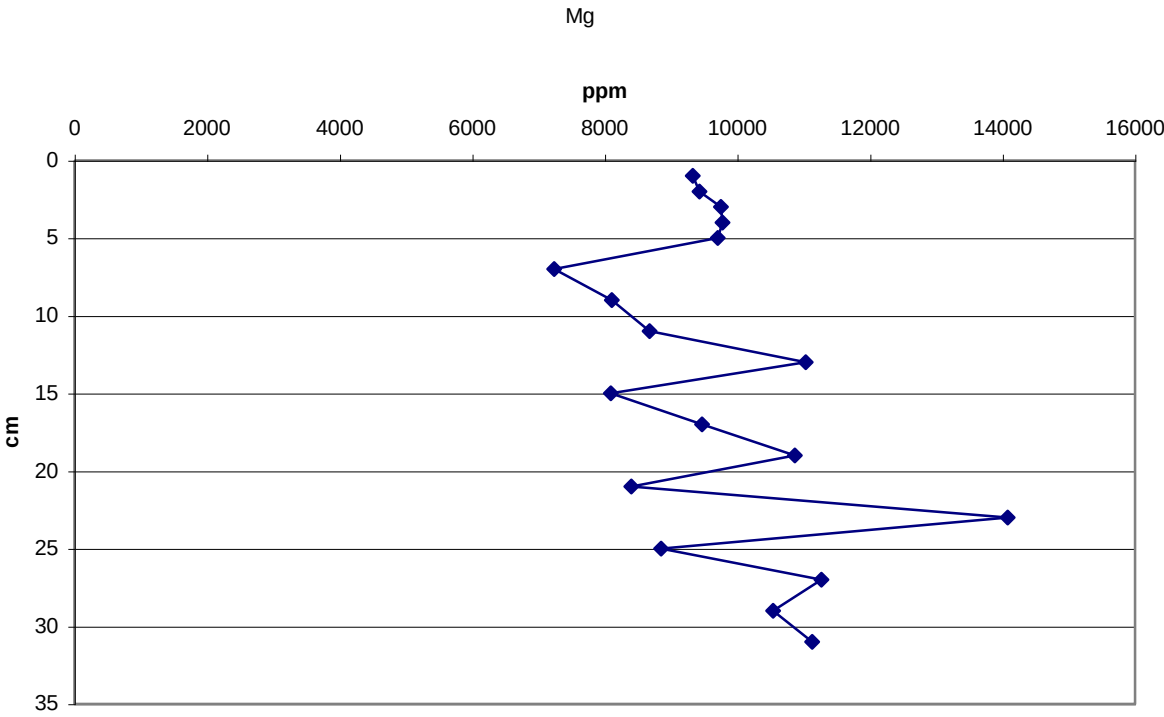
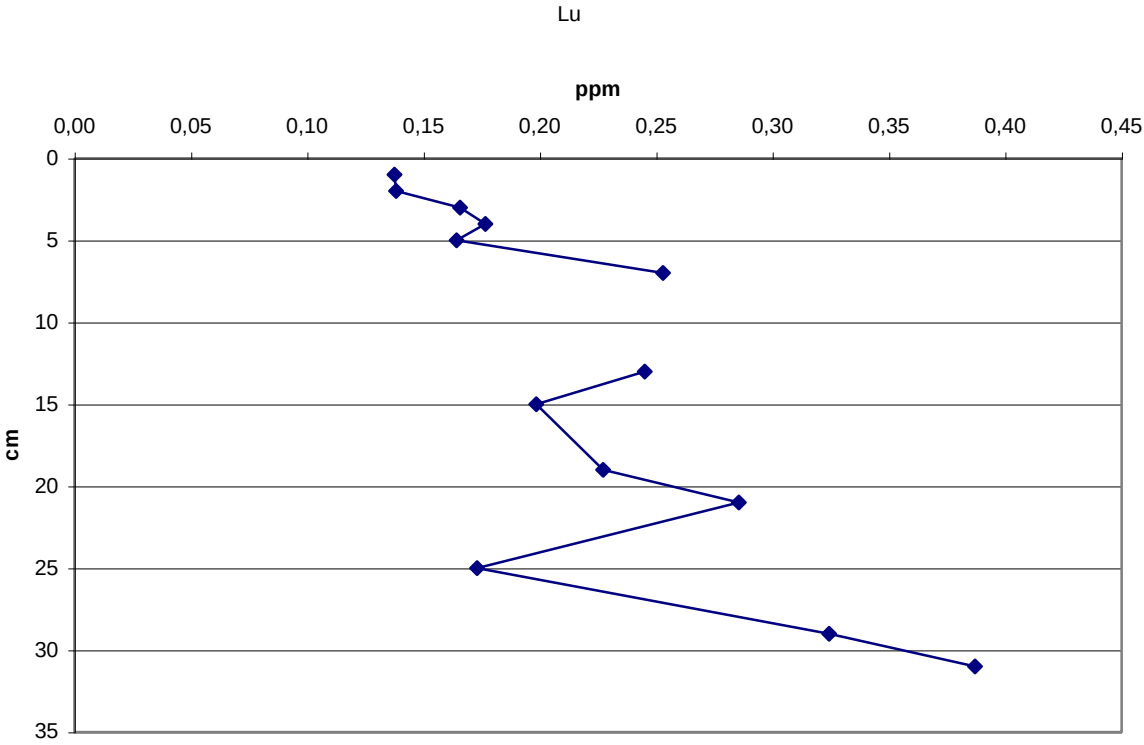


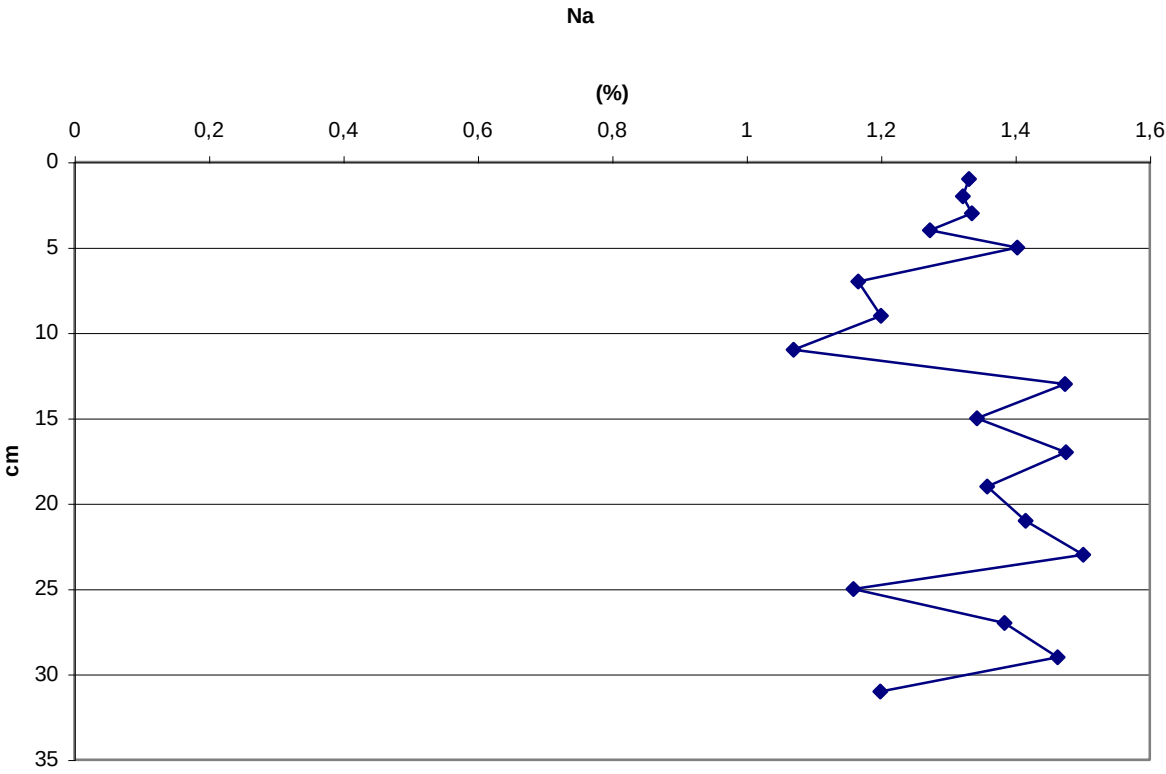
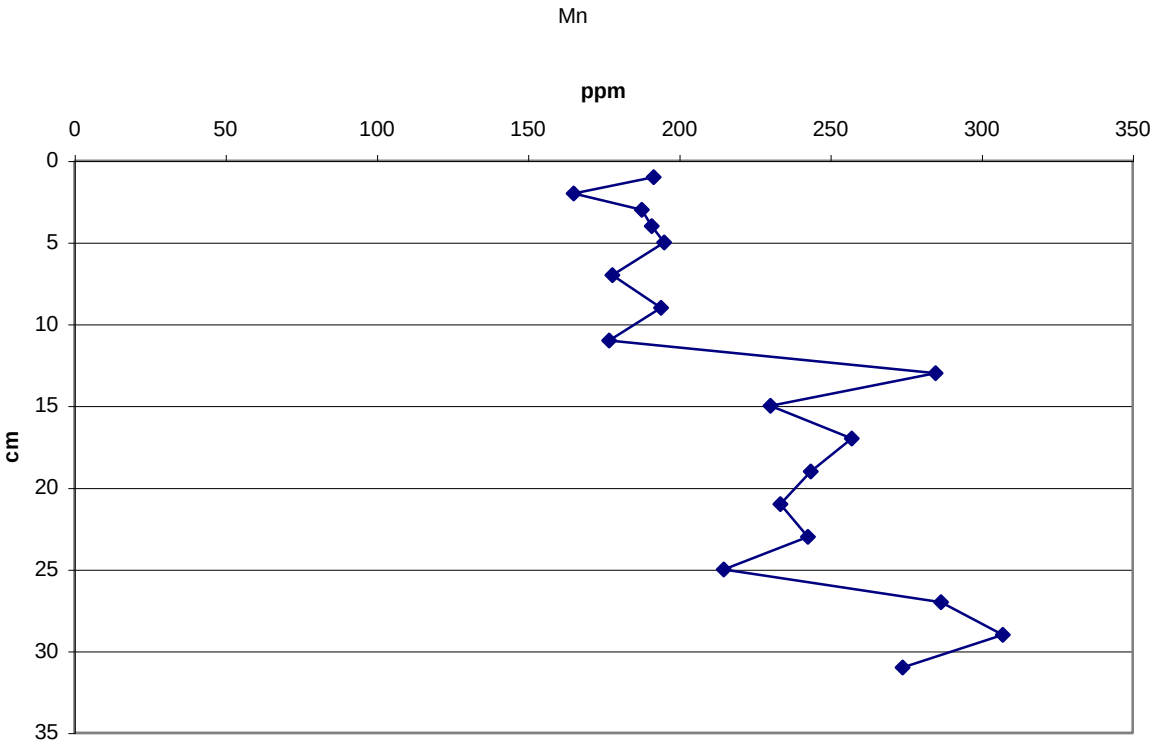


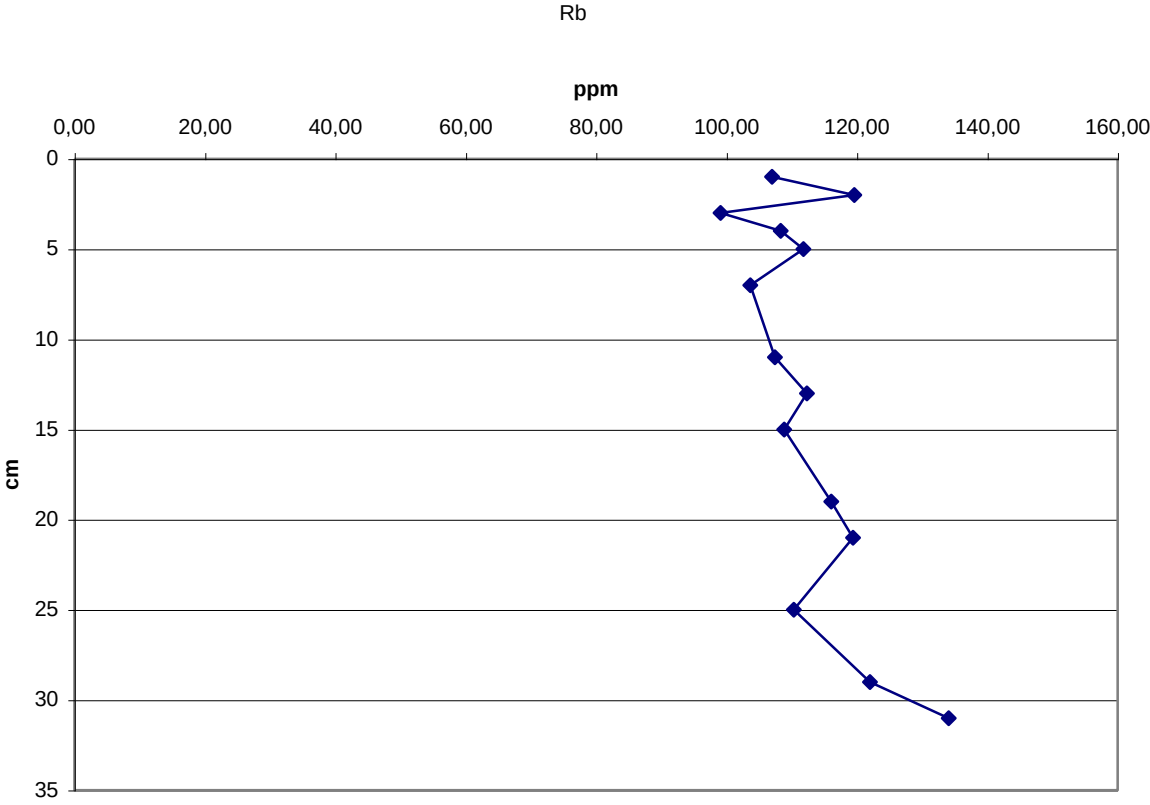
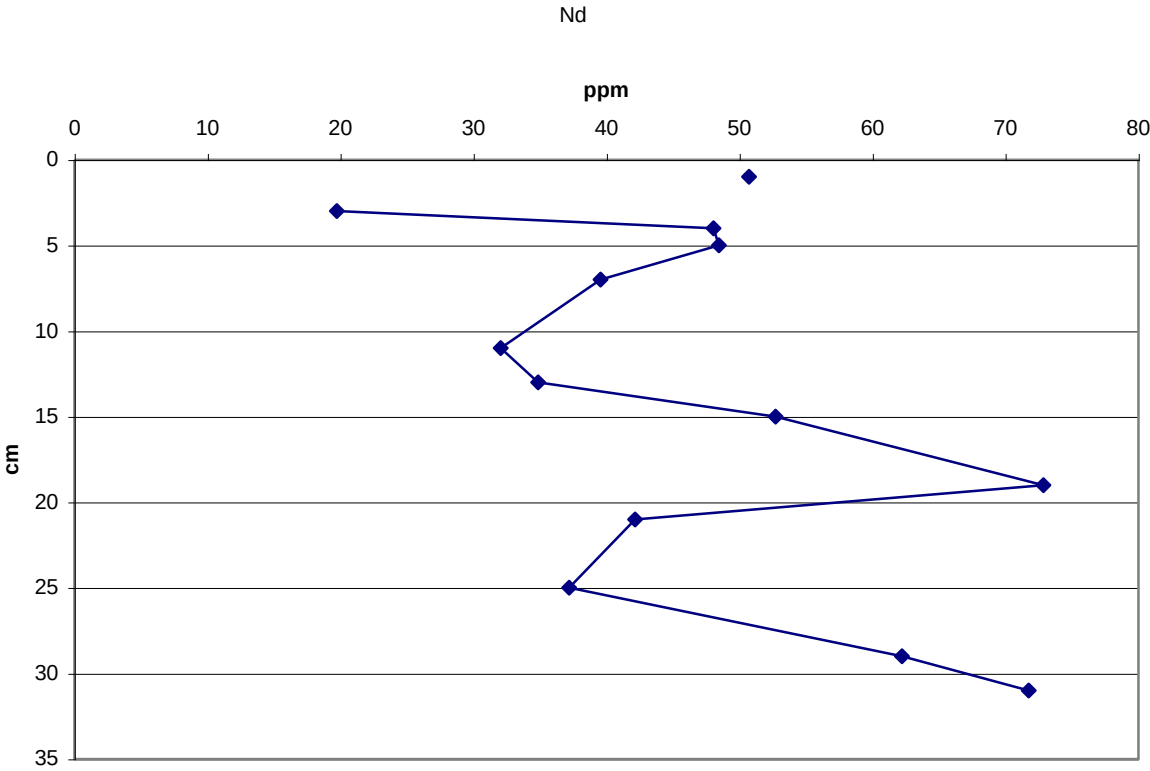


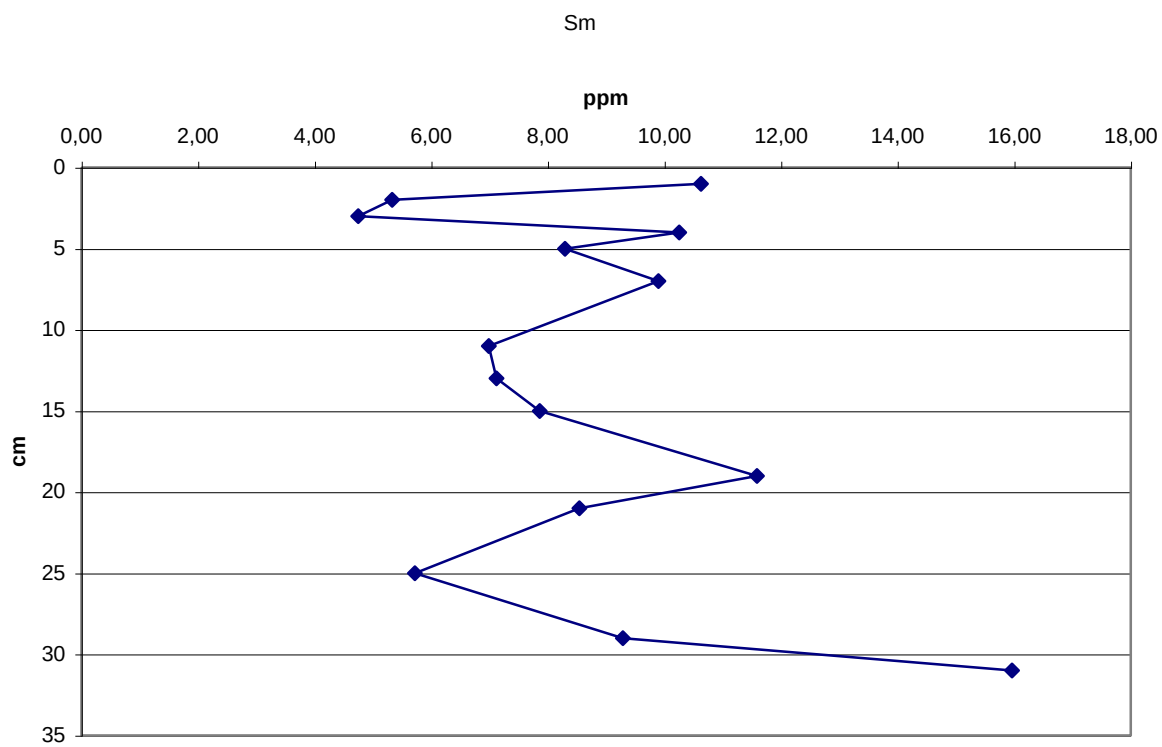
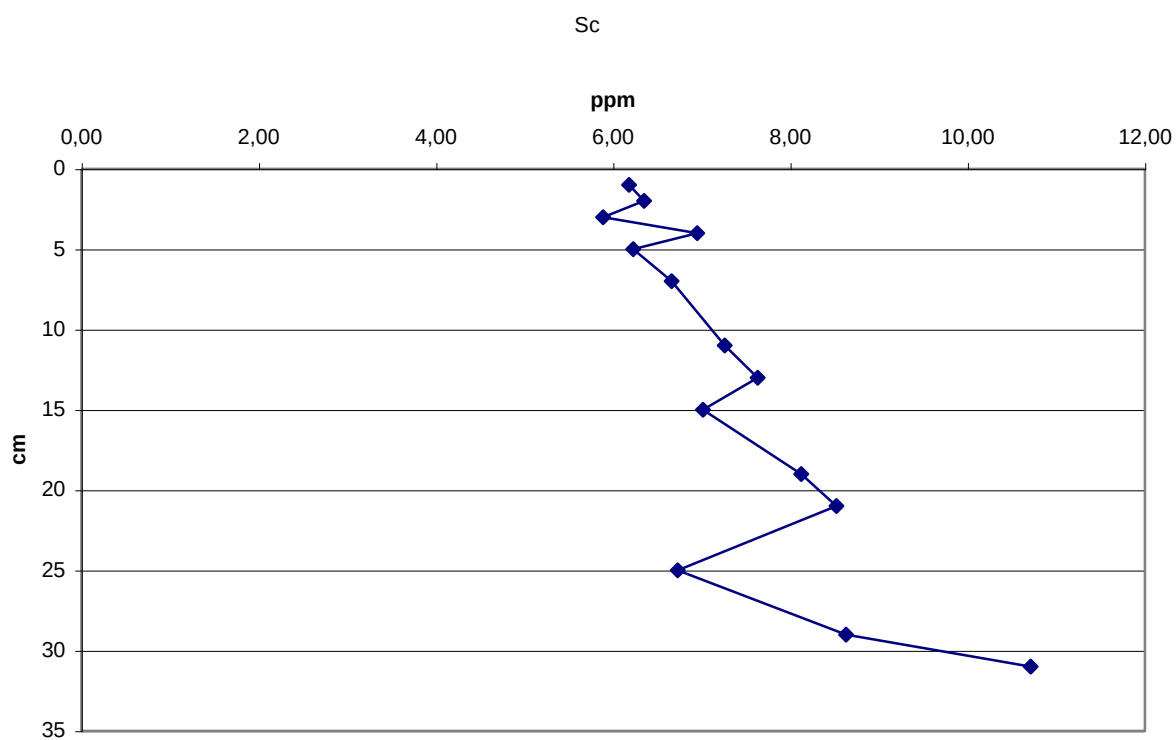


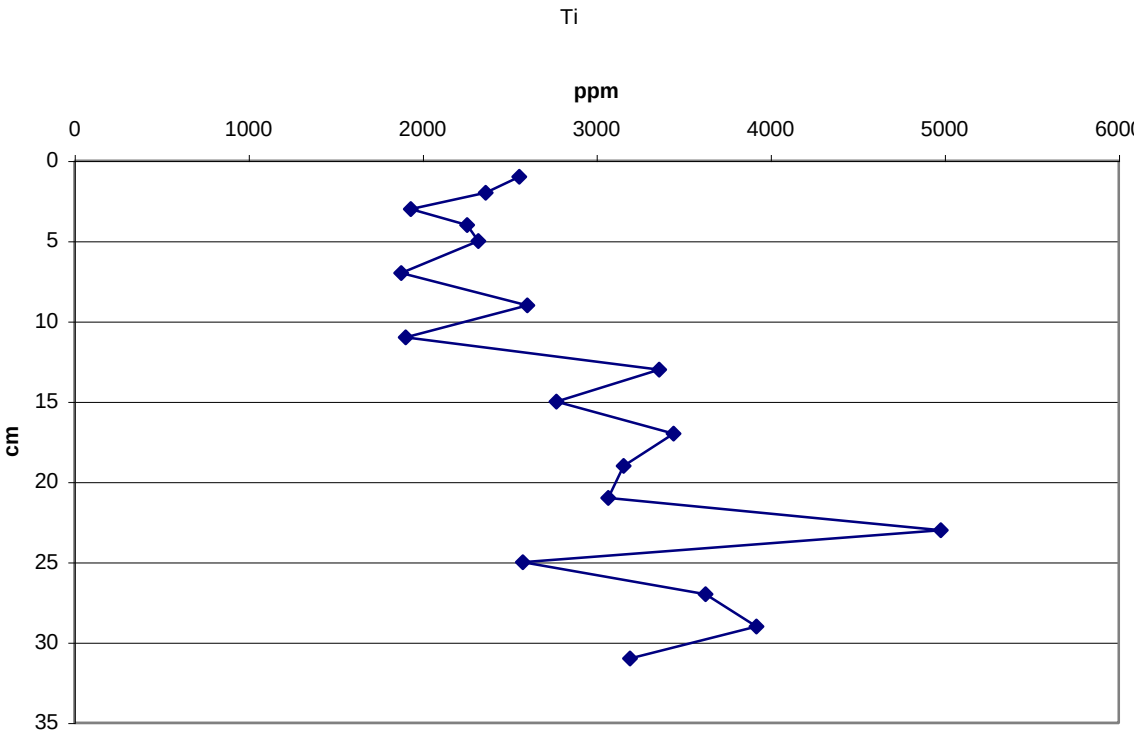
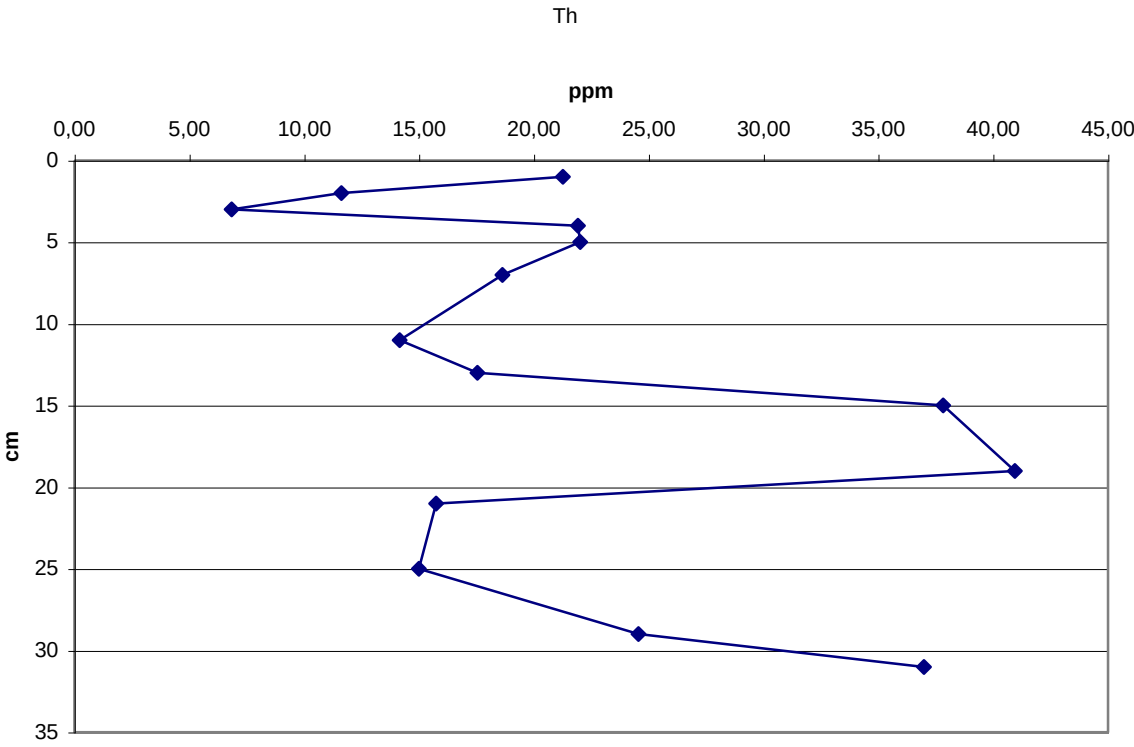


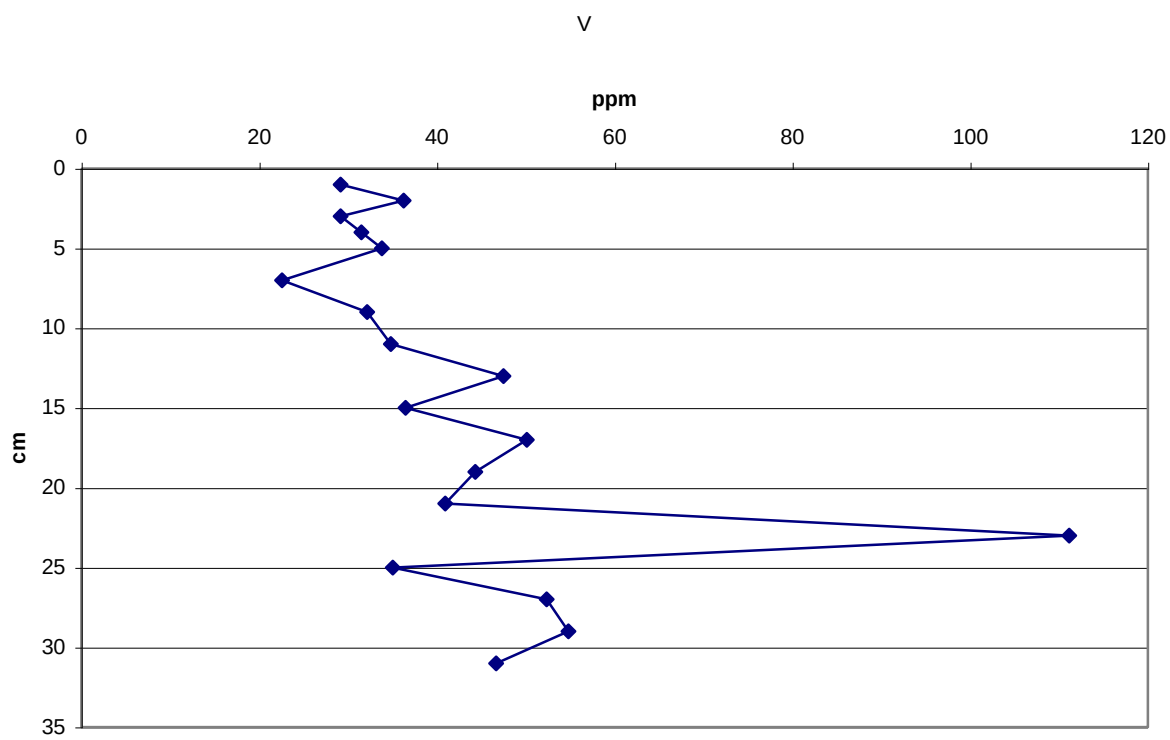
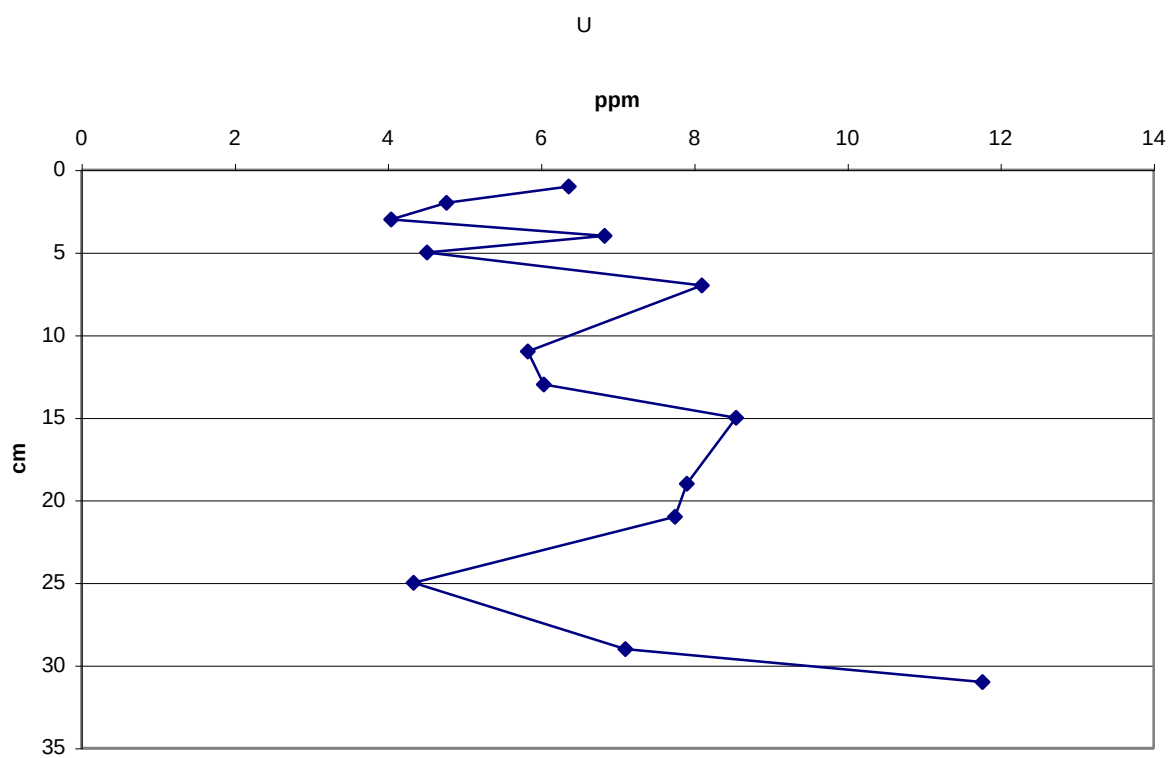


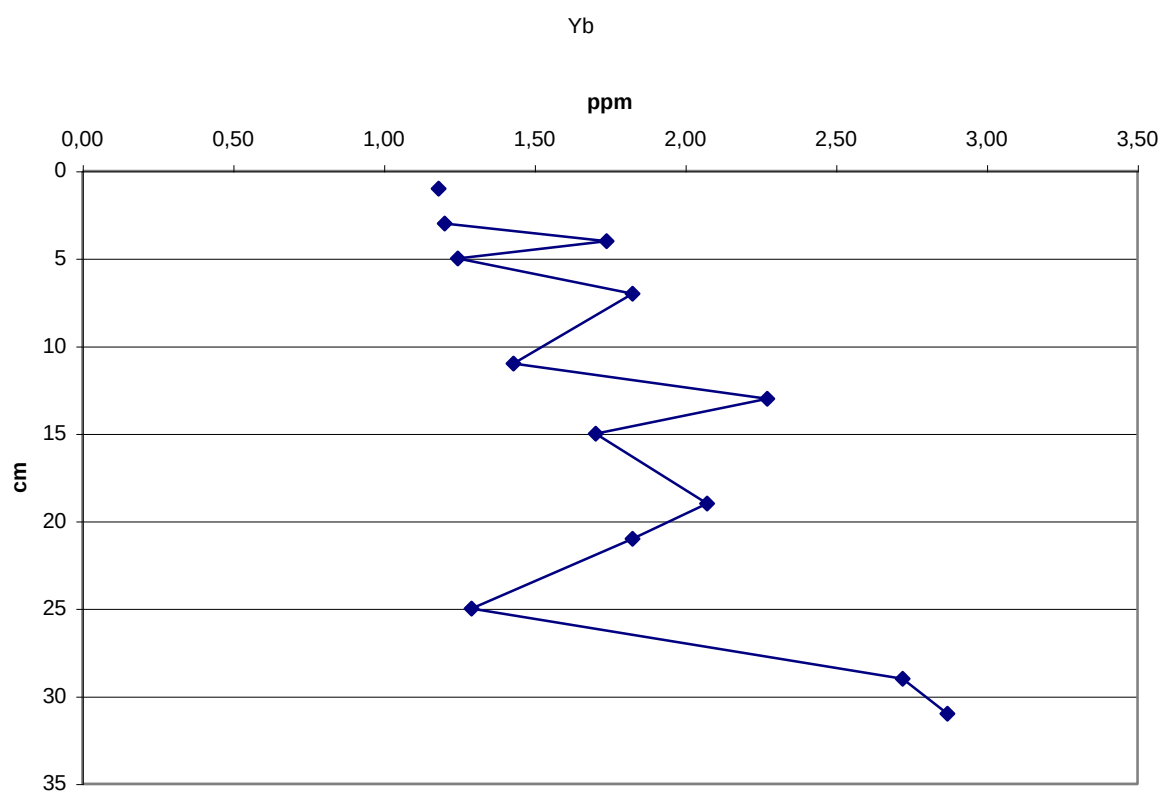




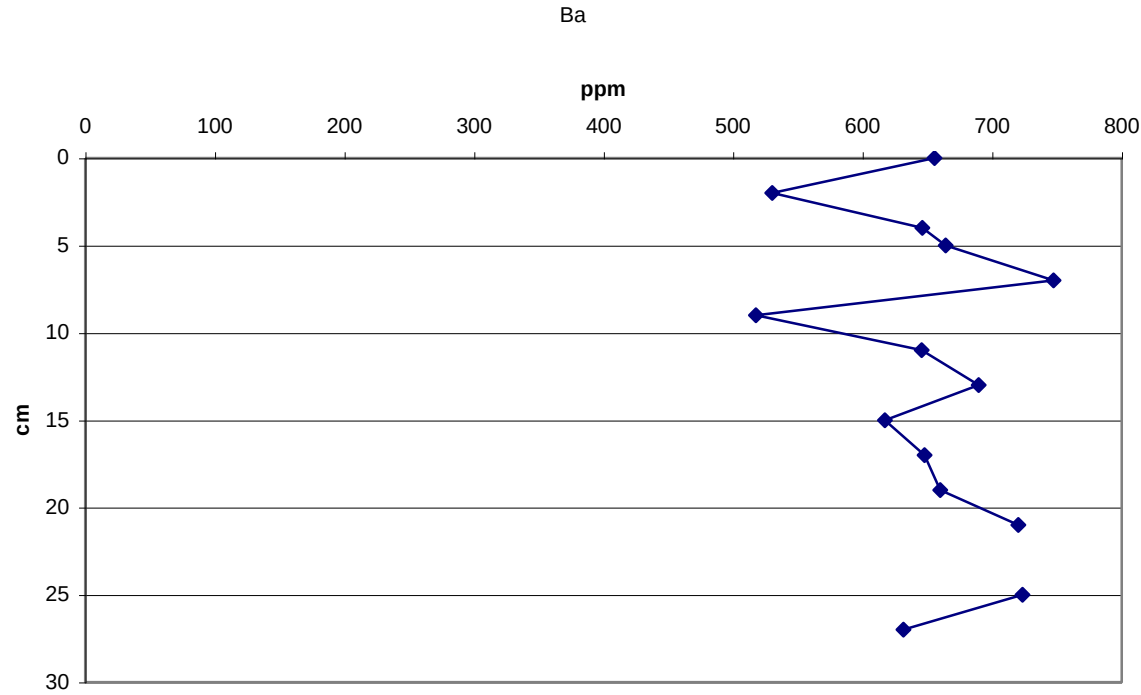
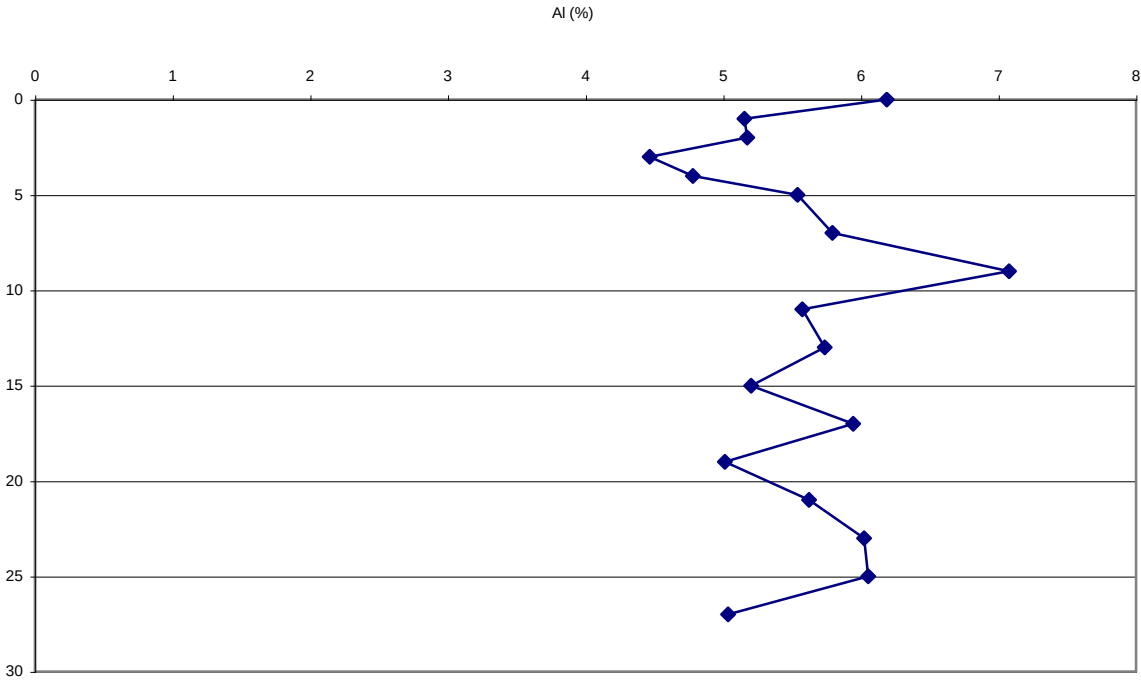


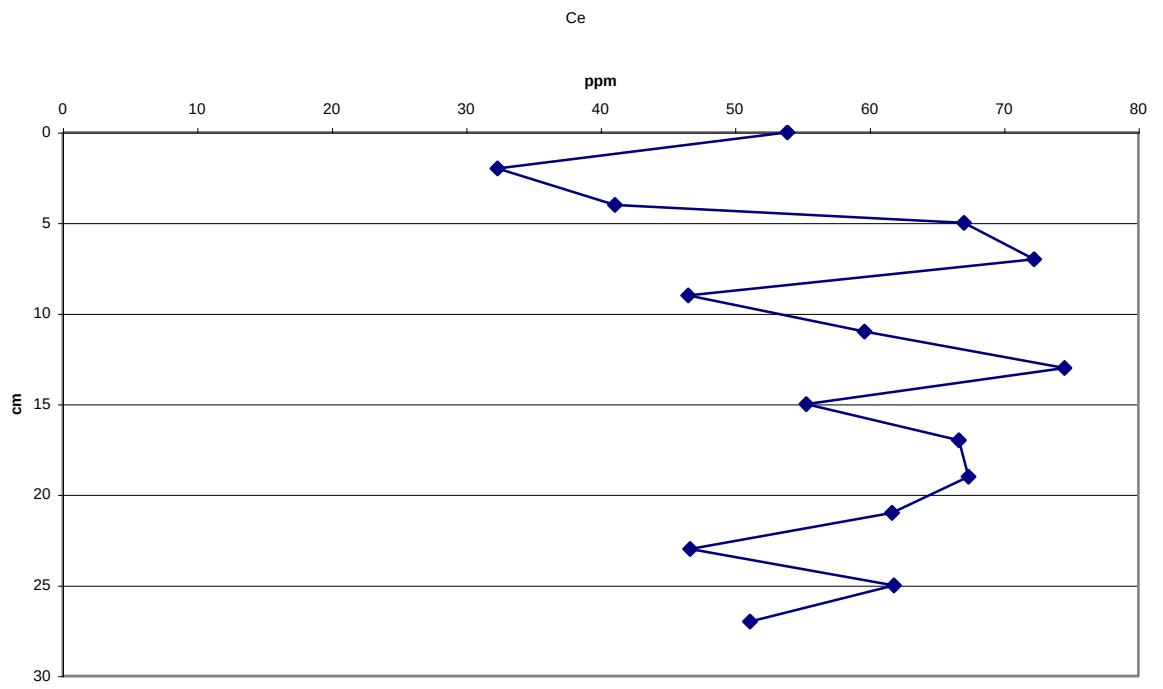
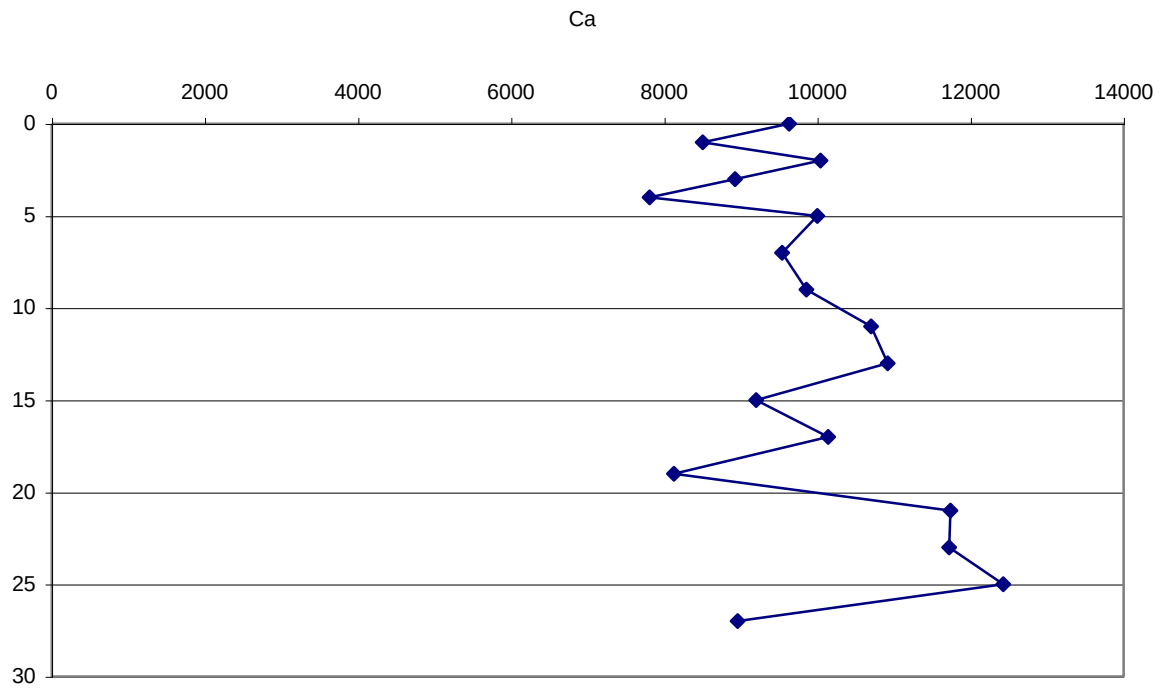


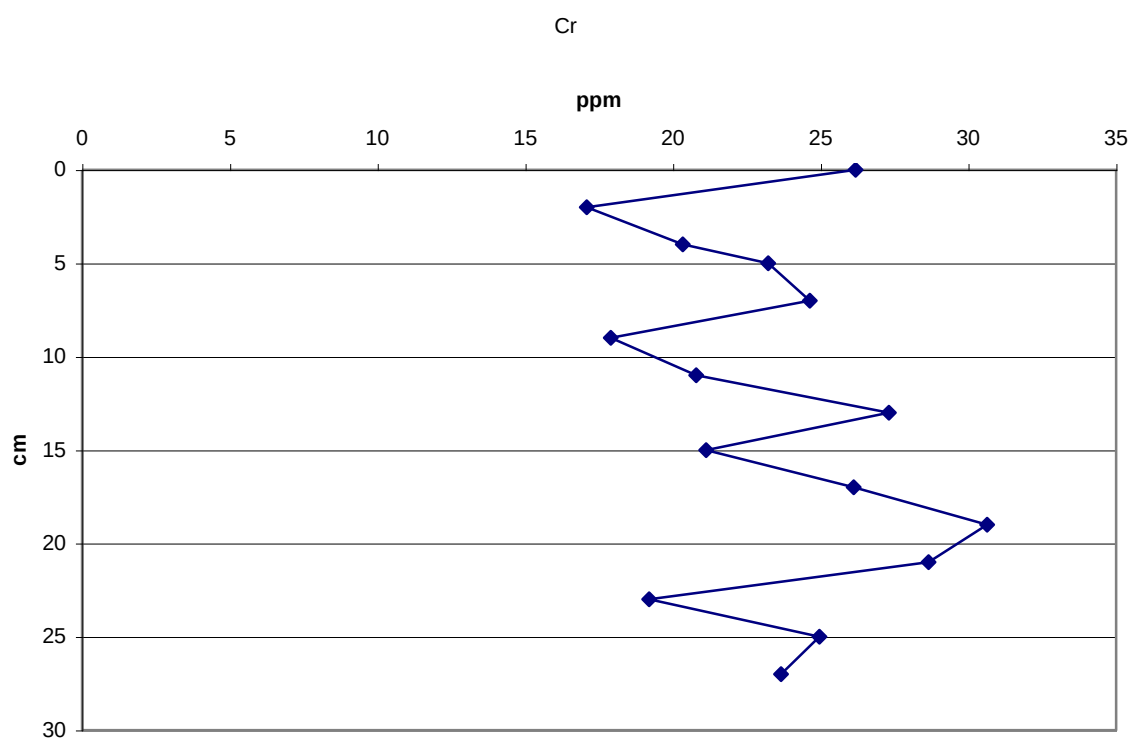
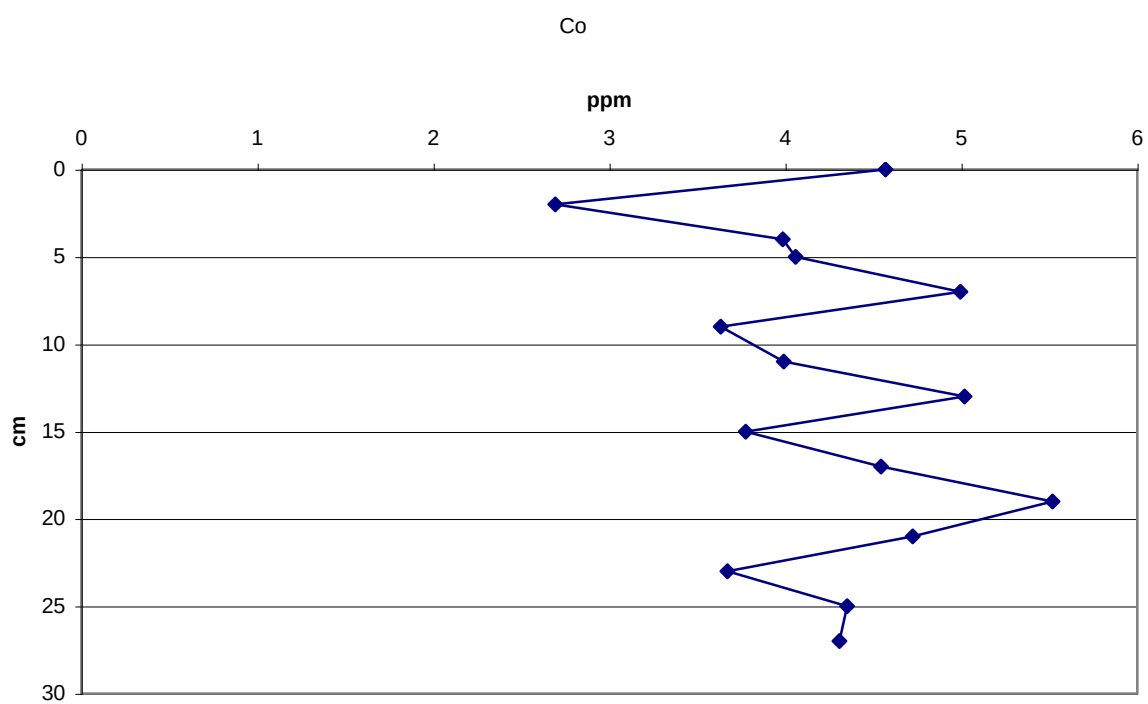


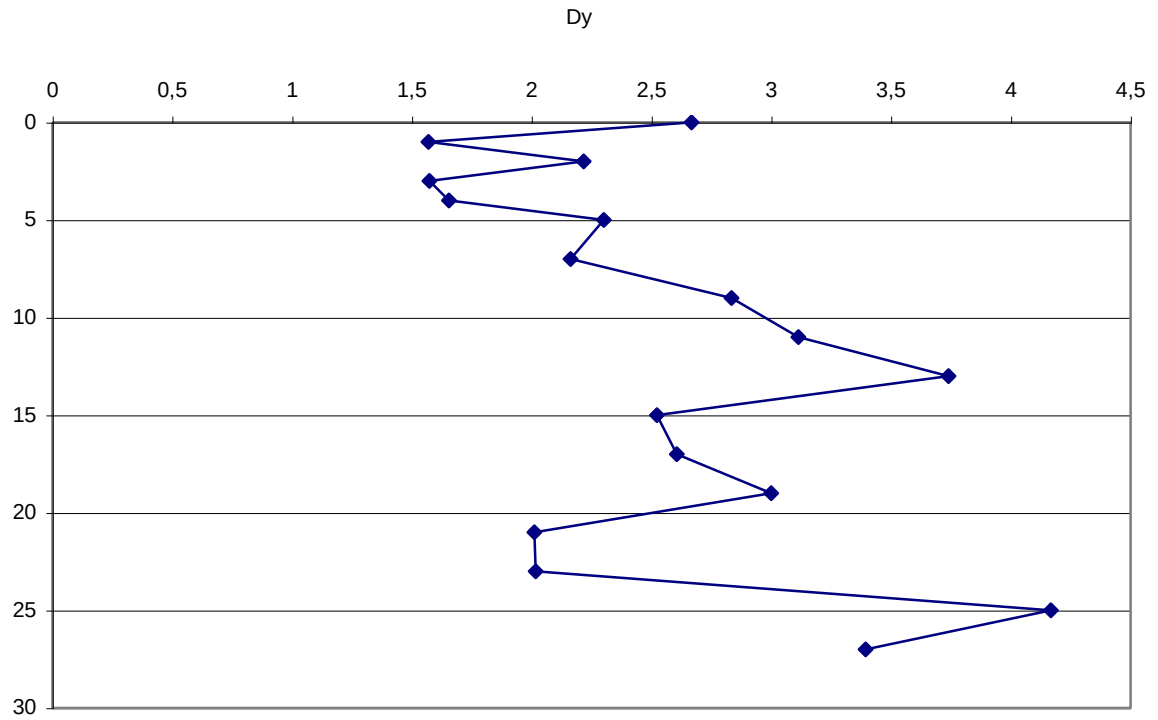
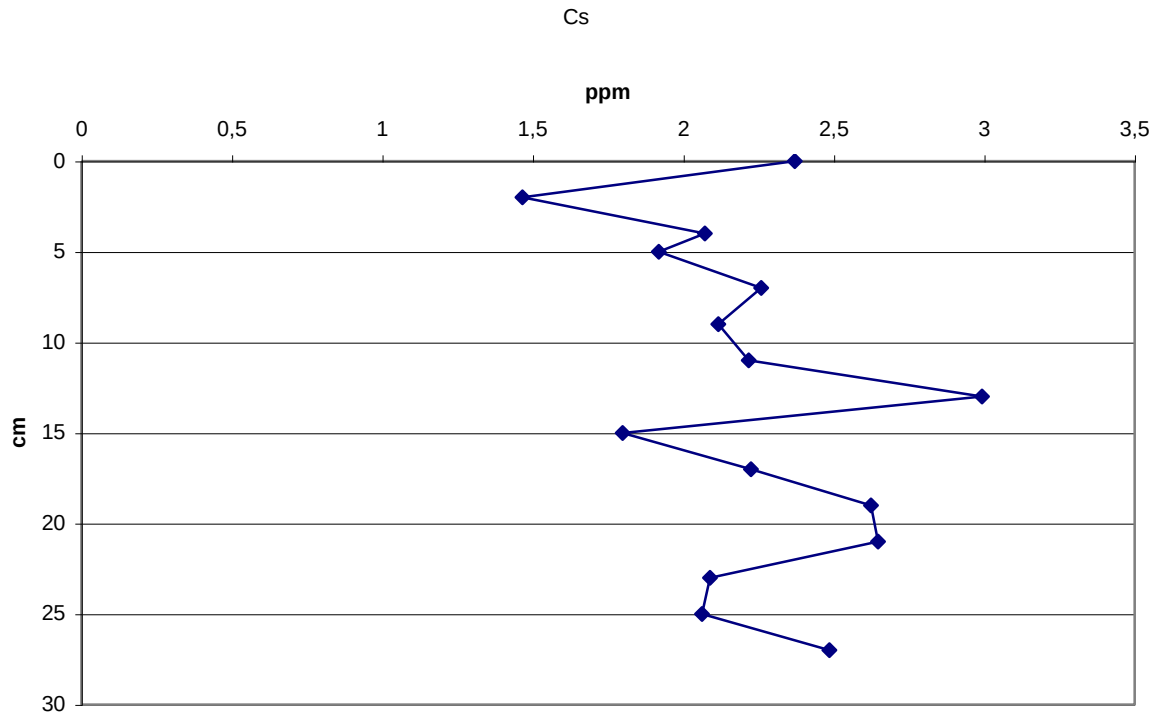


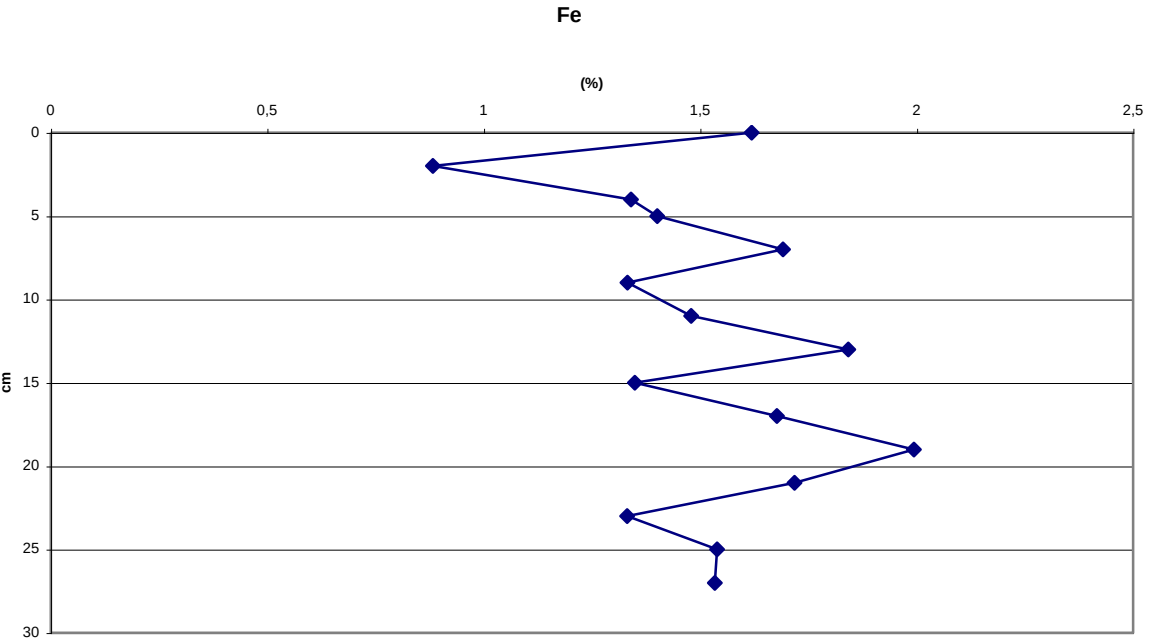
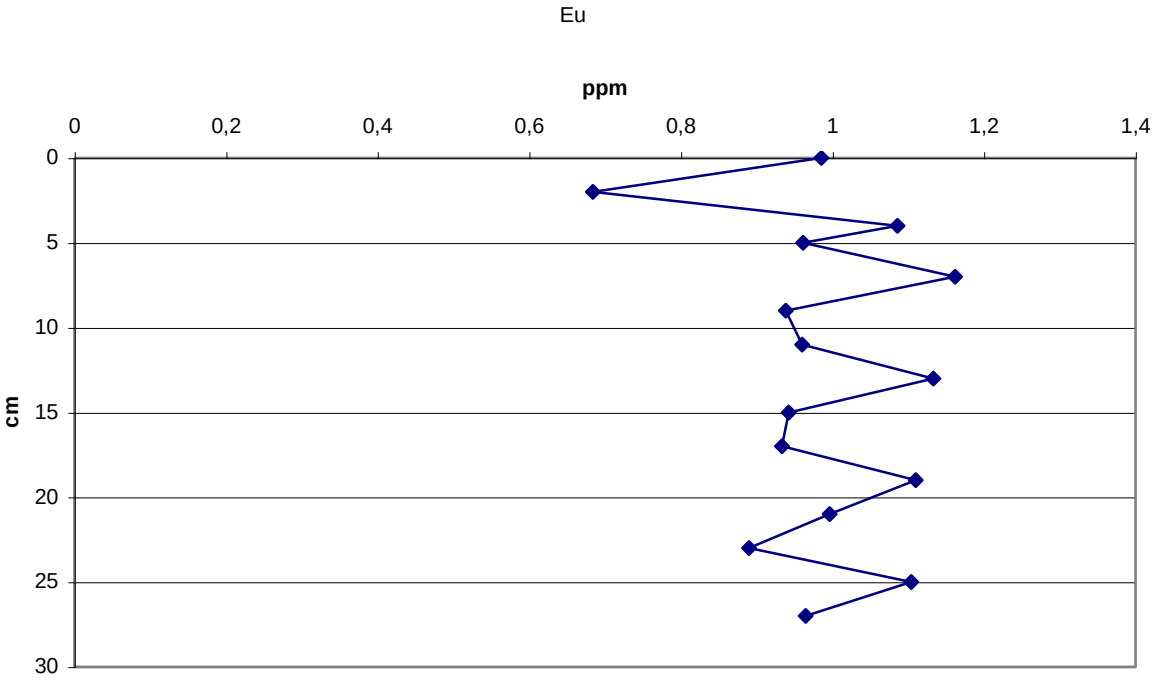
10.3 PERFIL DOS ELEMENTOS NA COLUNA FL

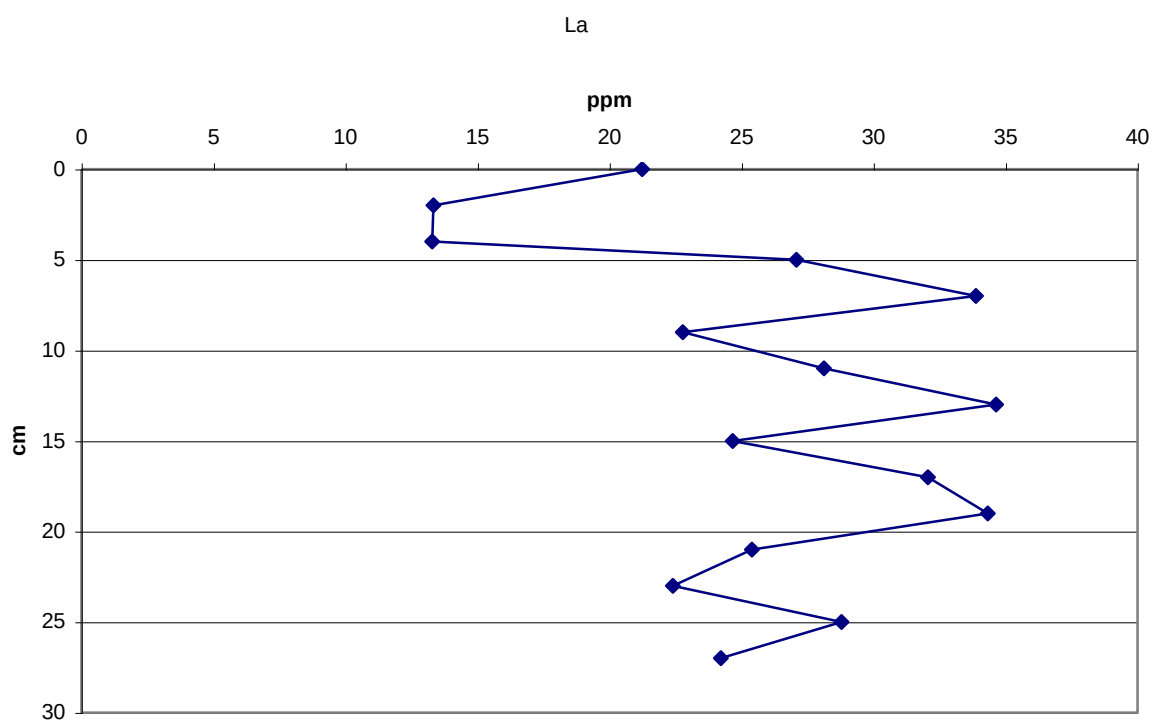
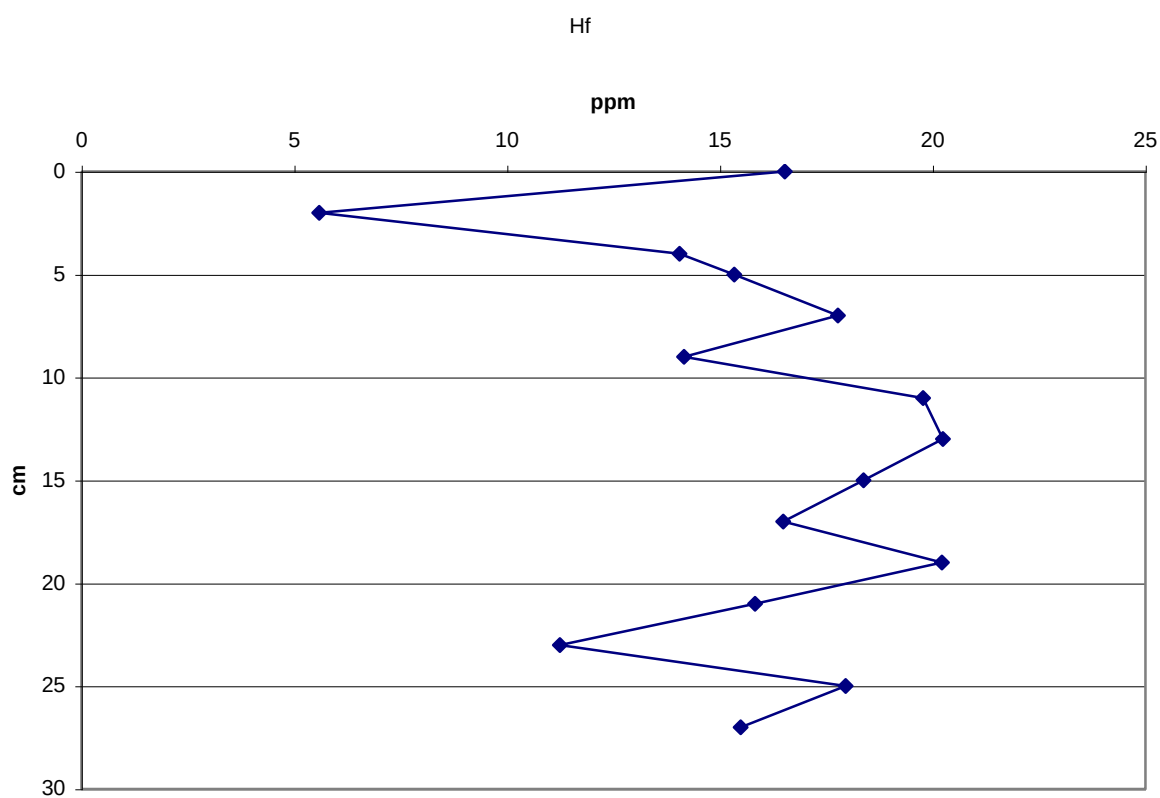


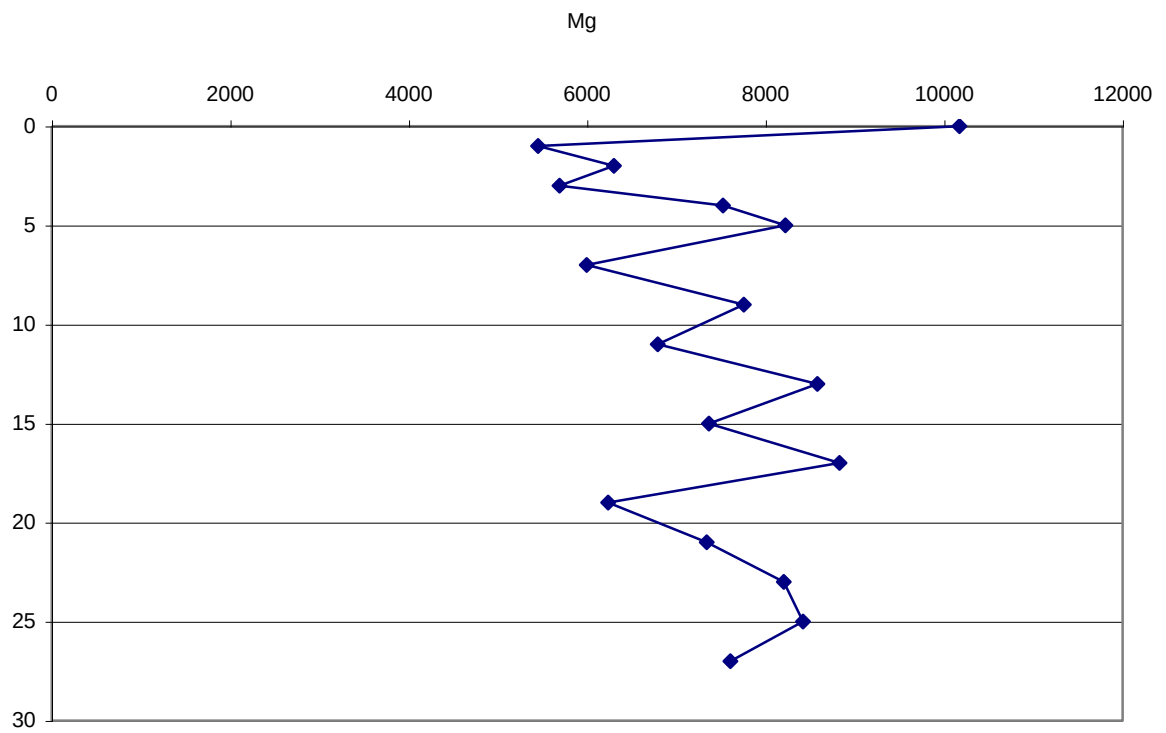
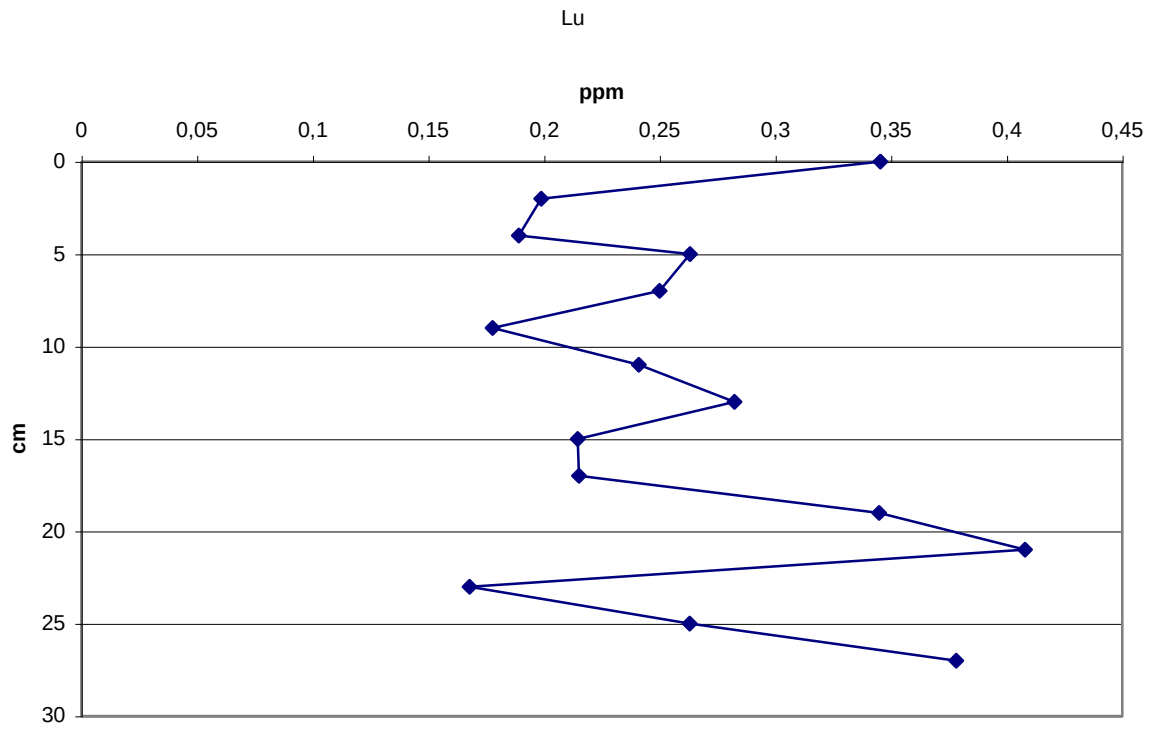


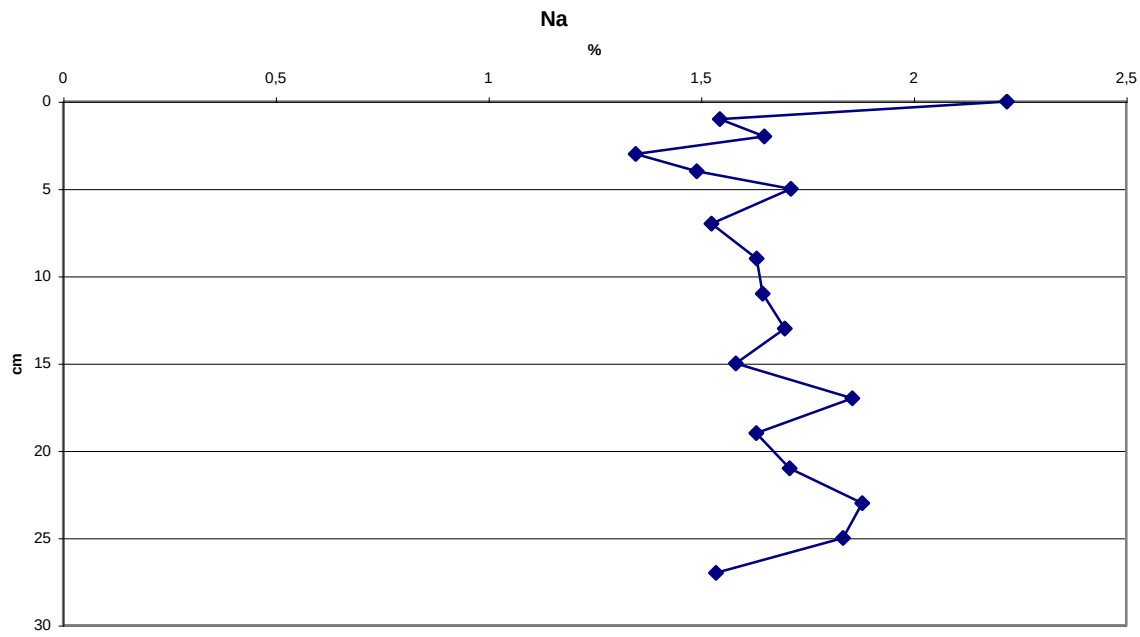
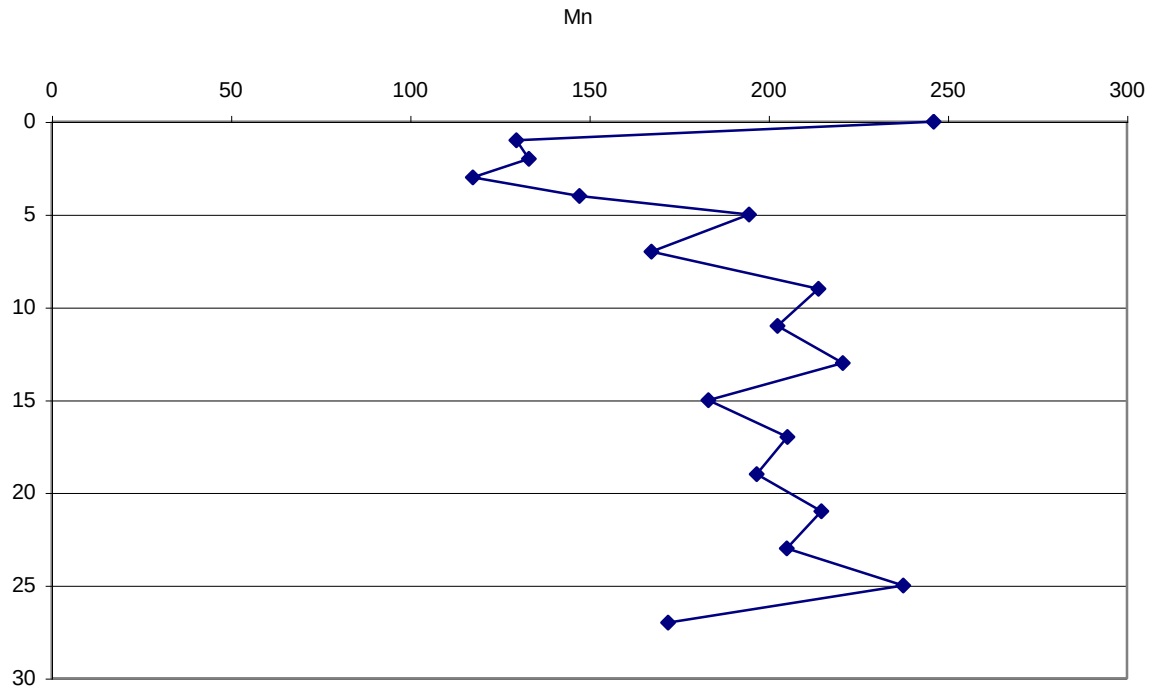


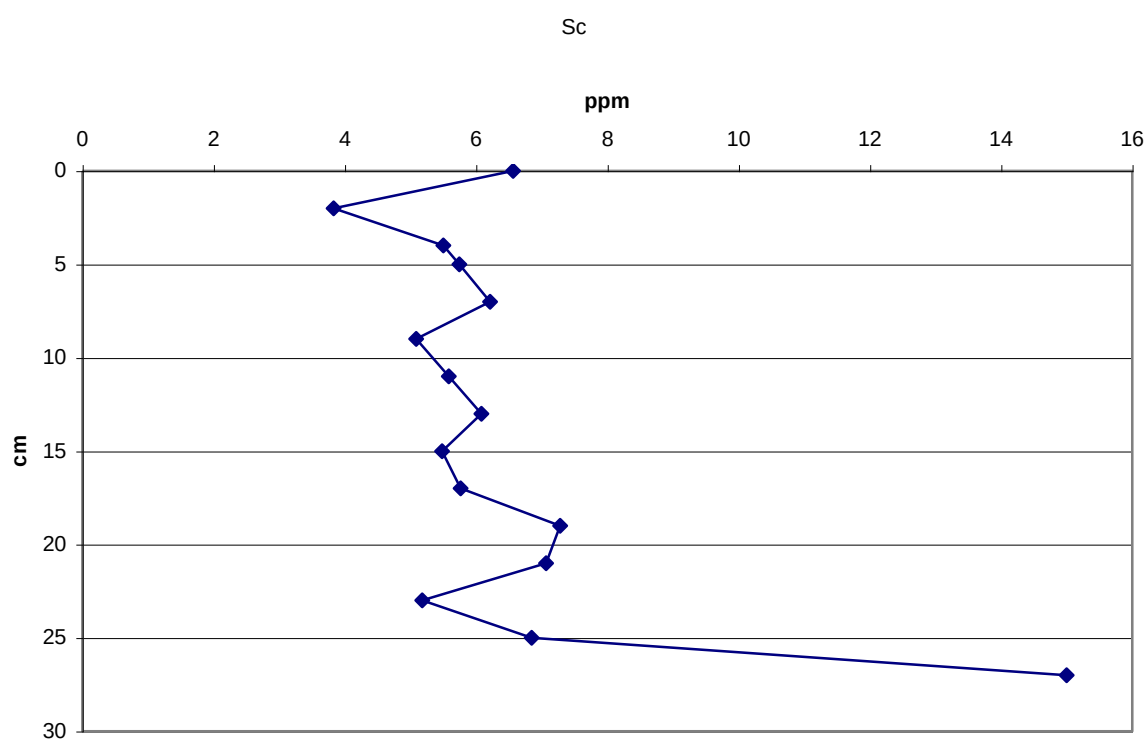
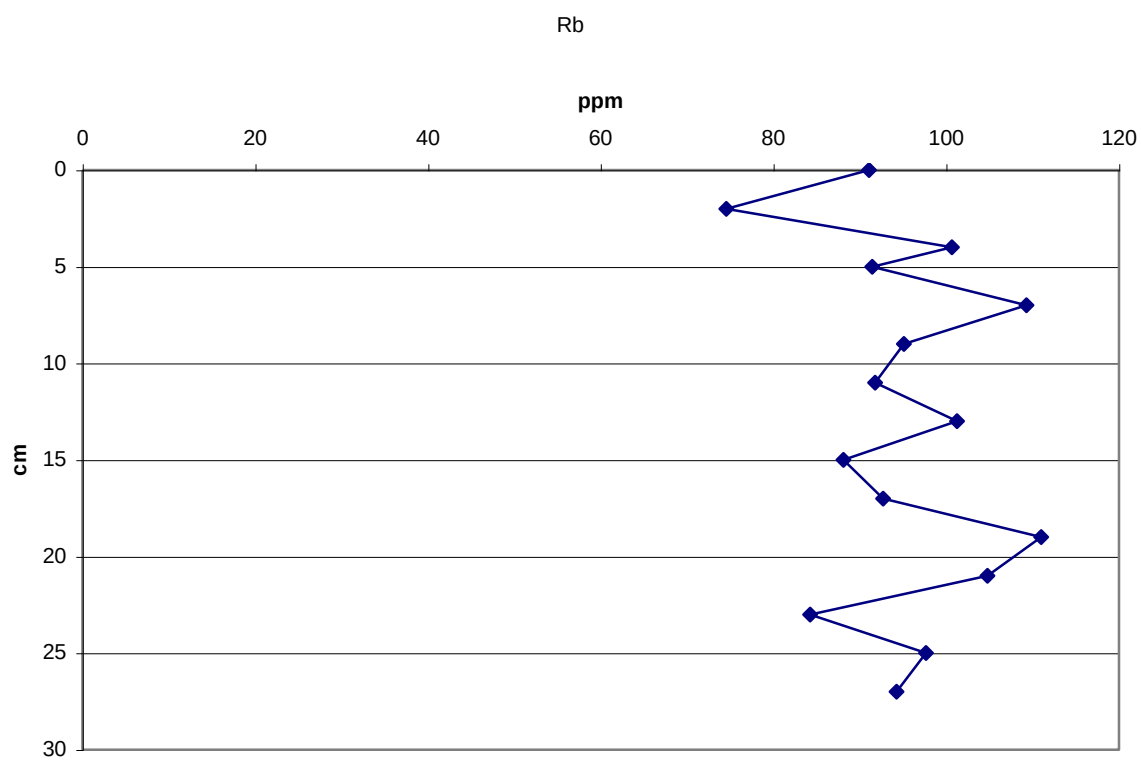


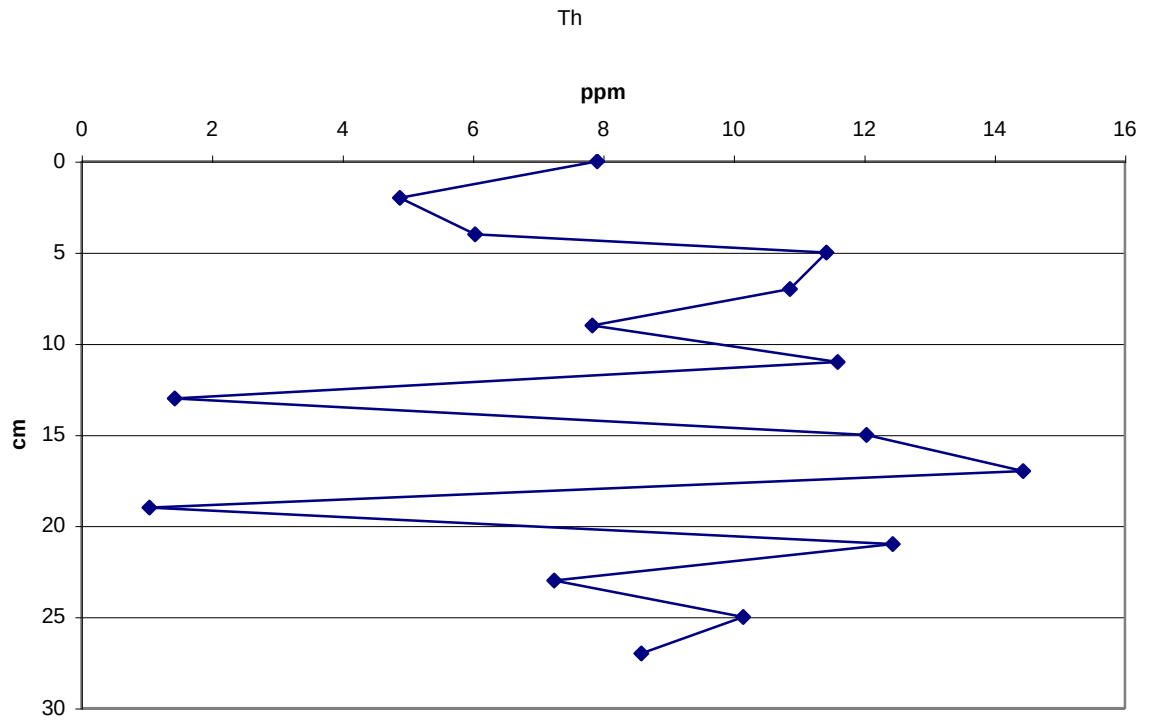
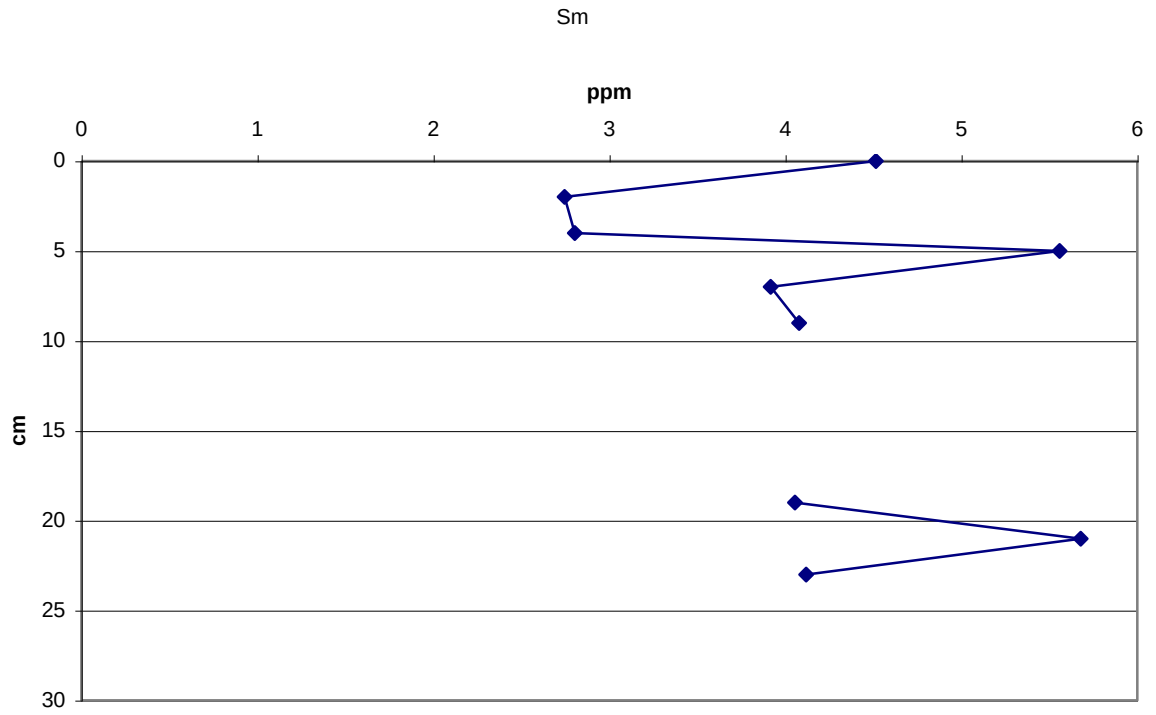


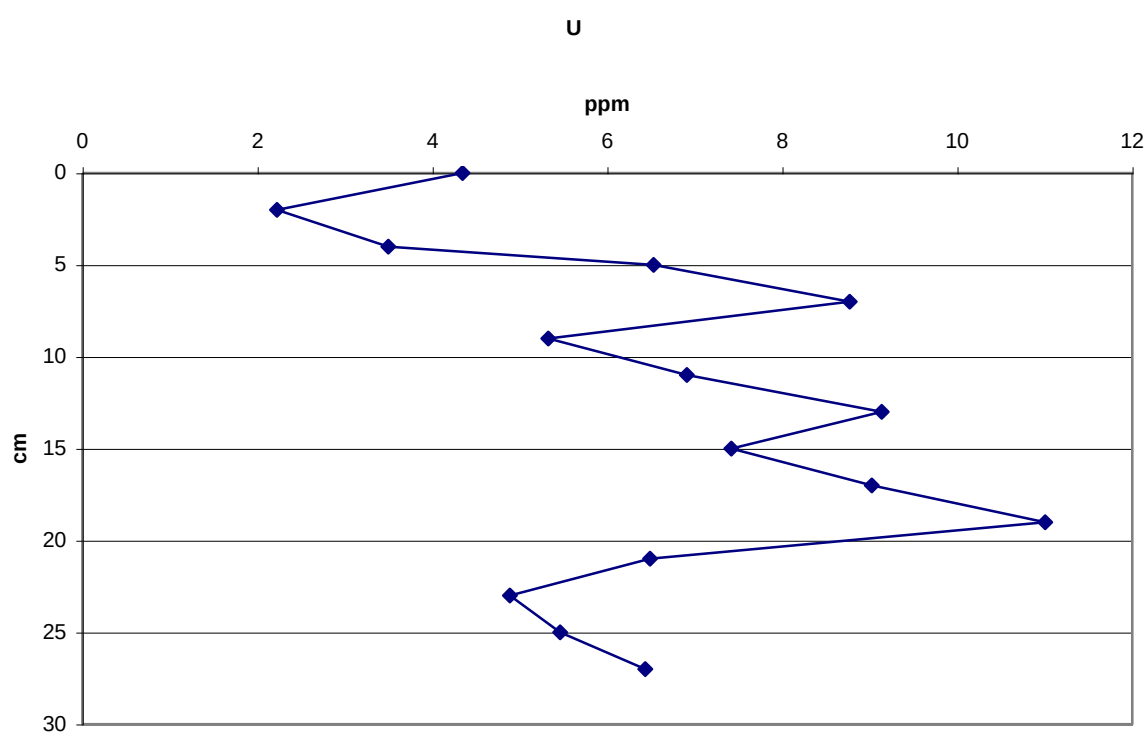
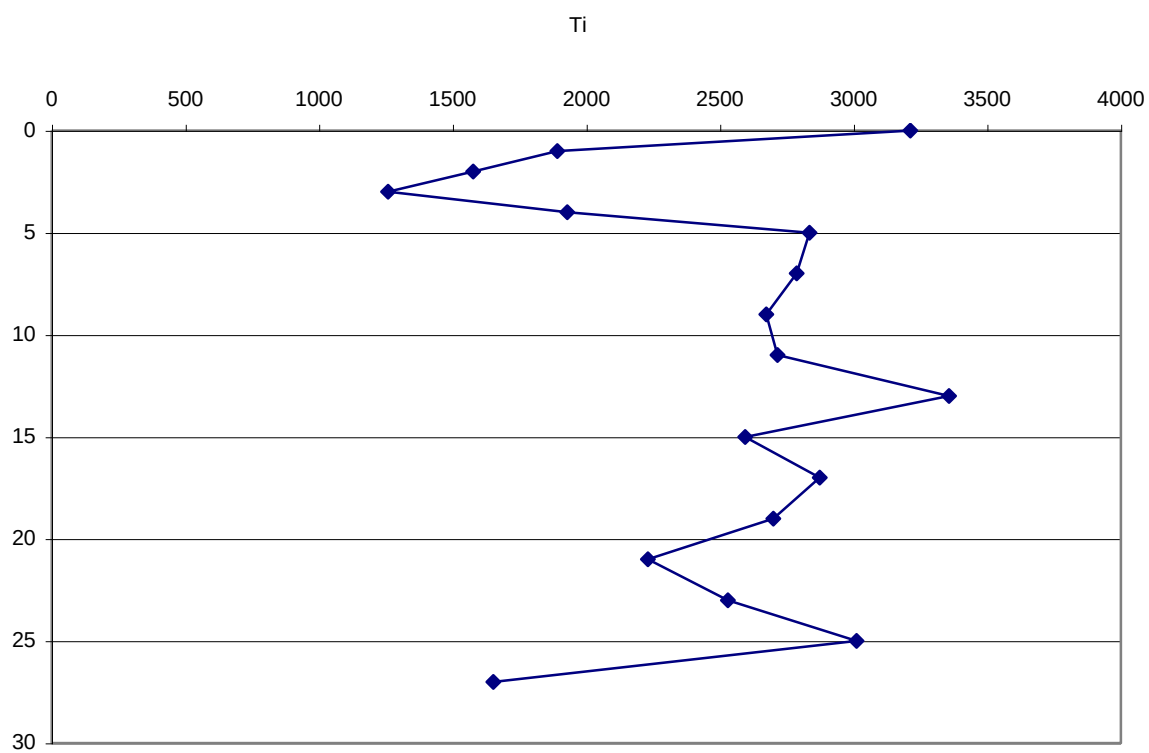


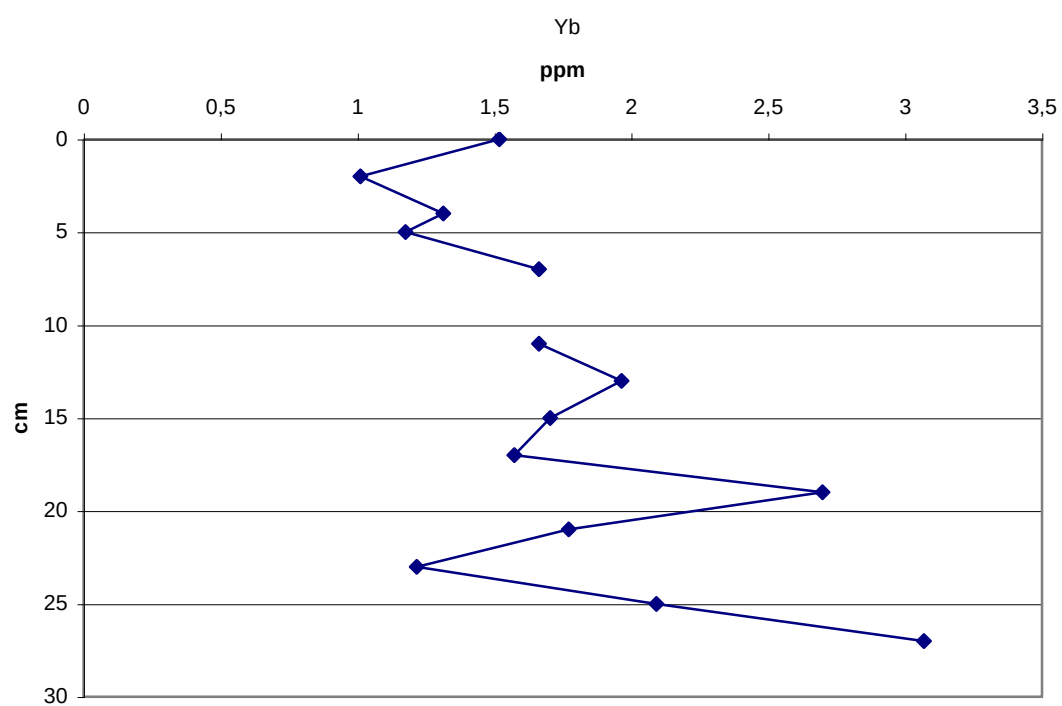
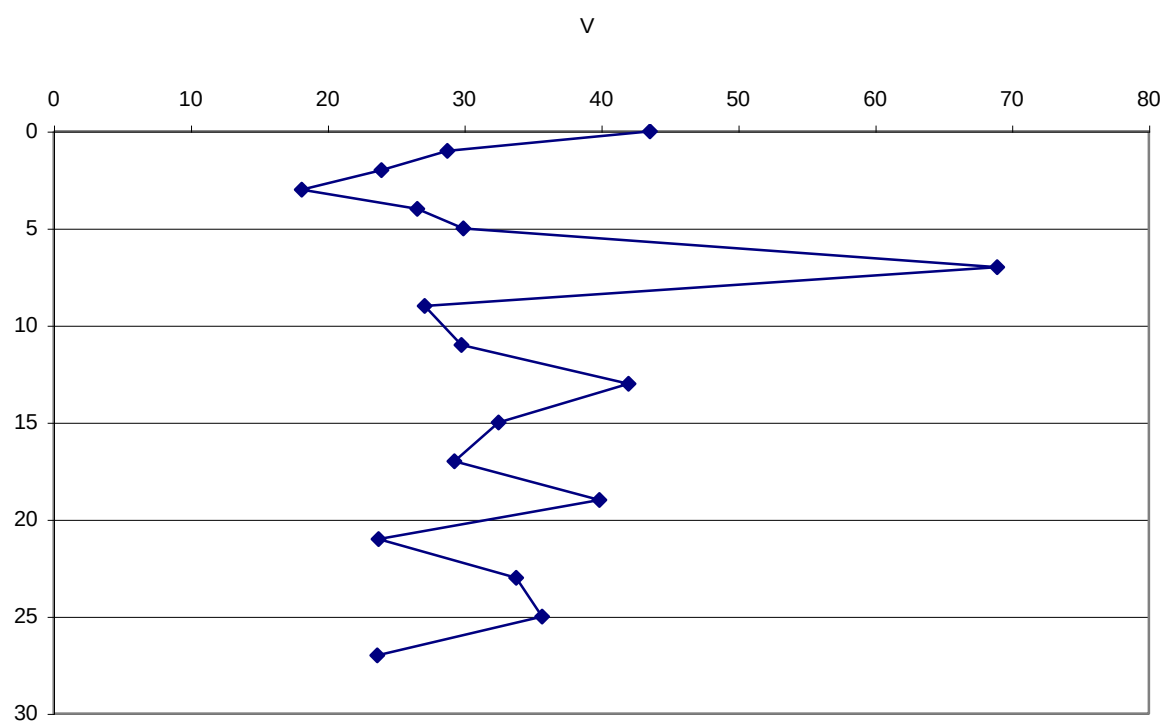




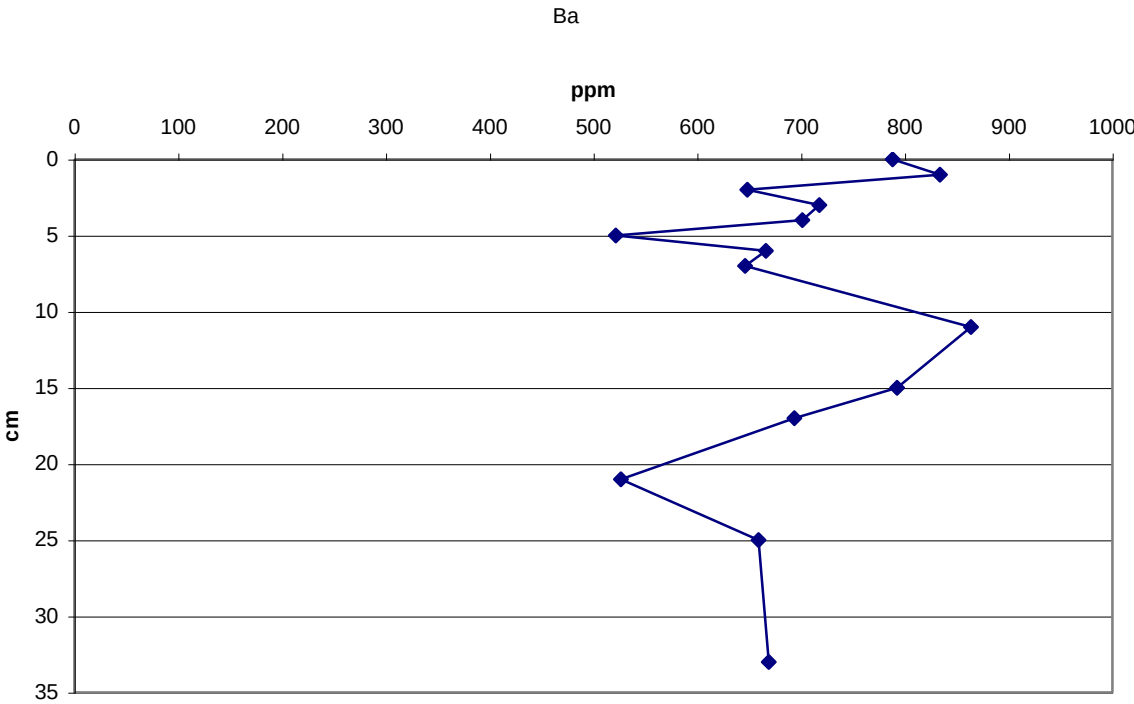
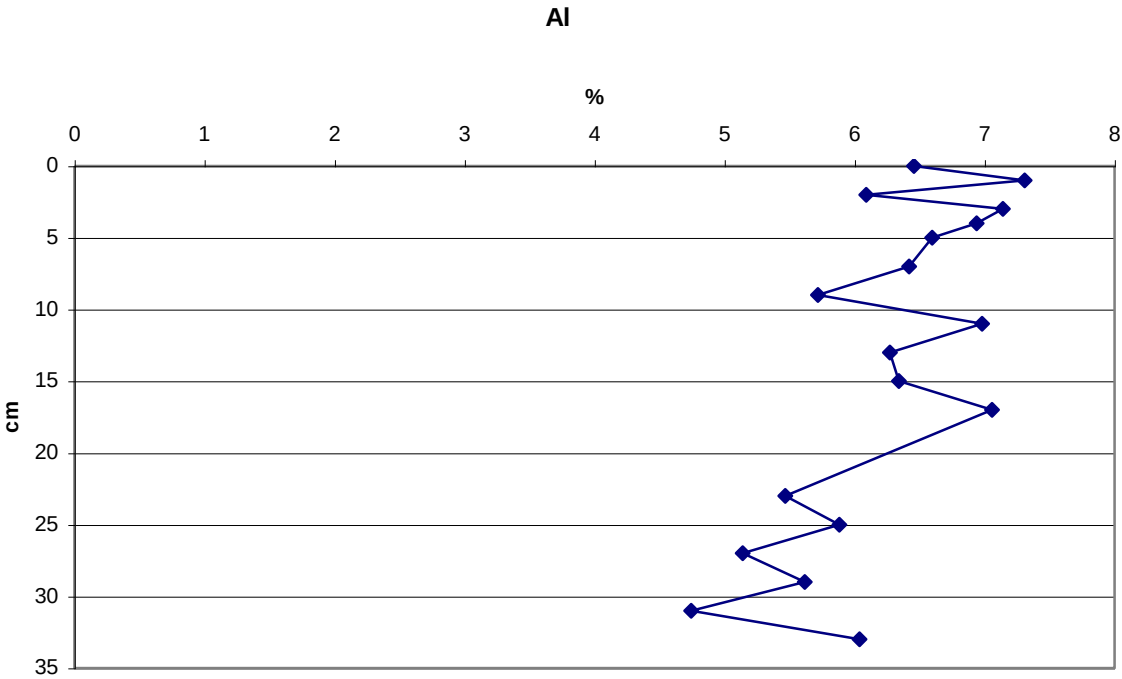


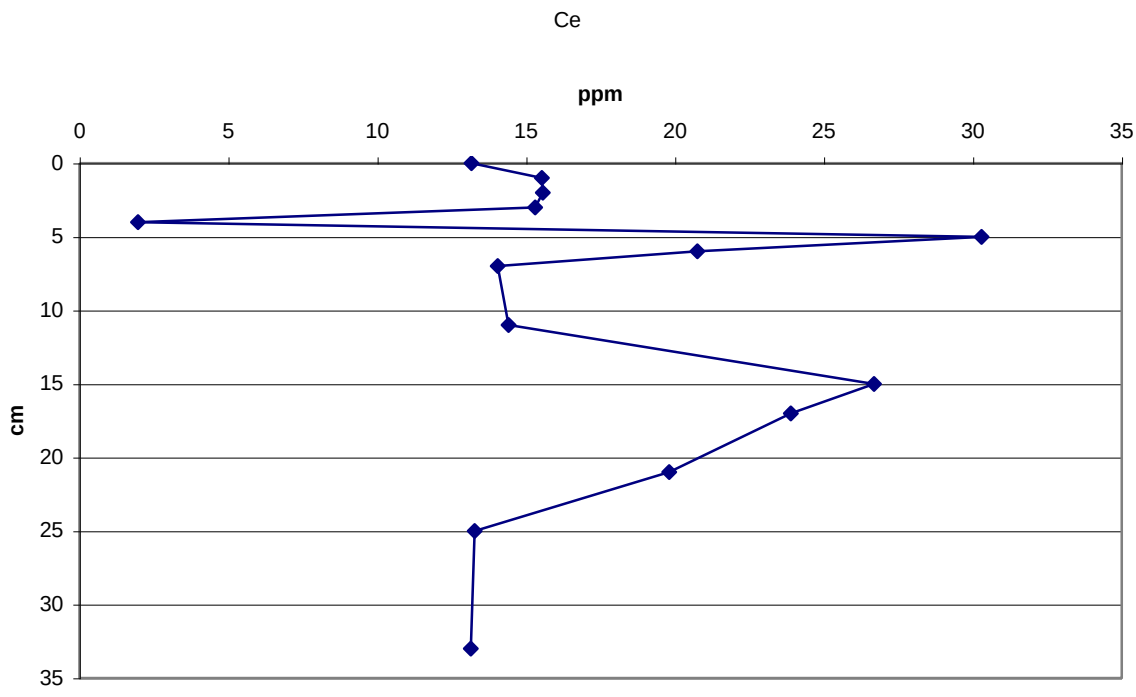
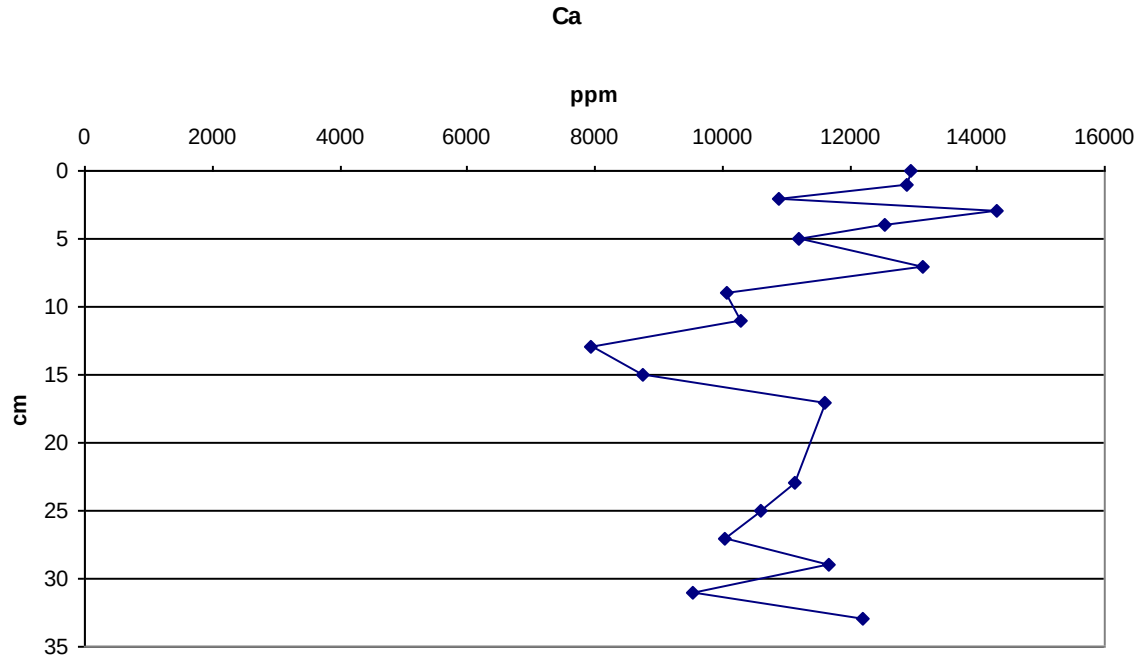


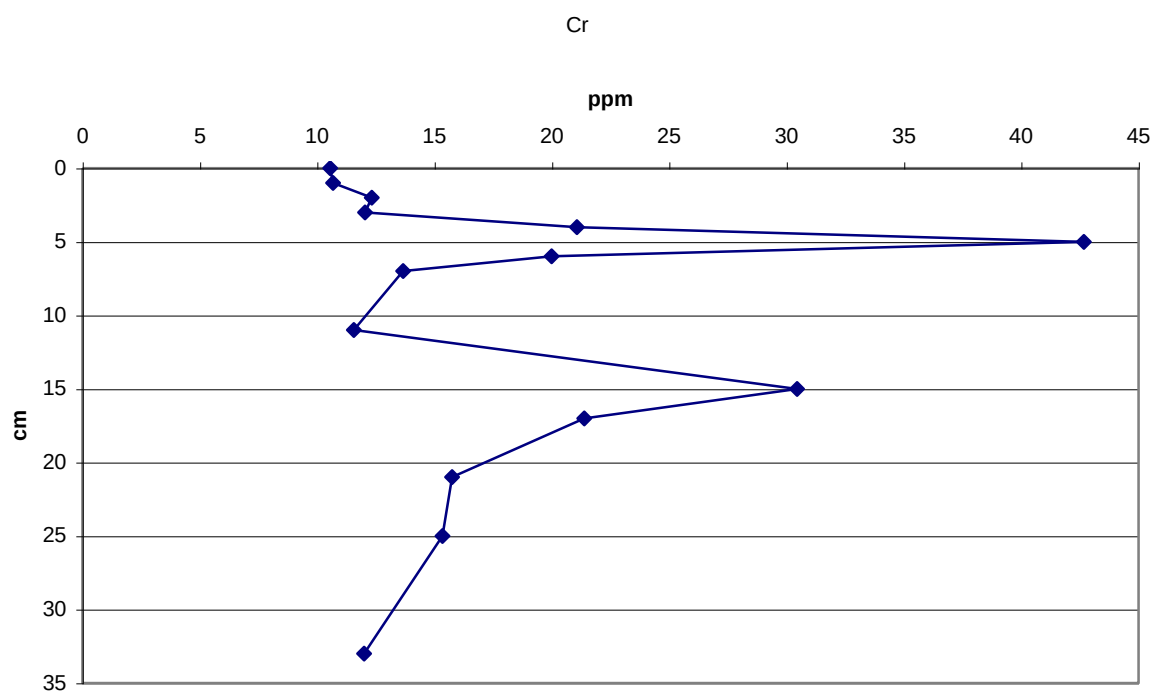
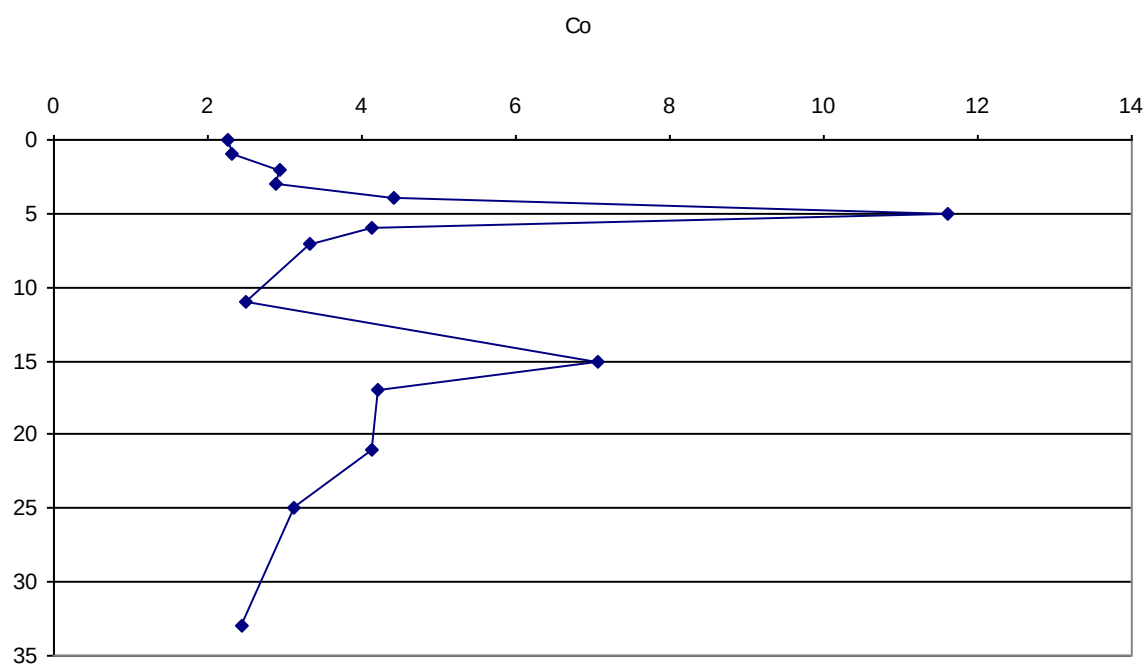


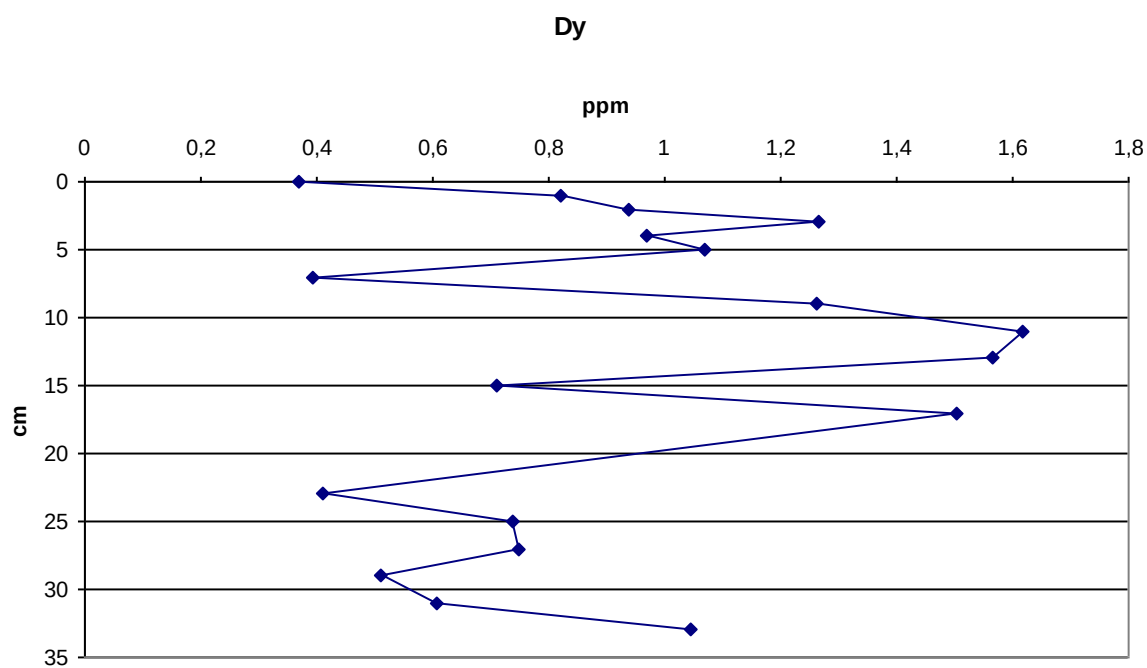
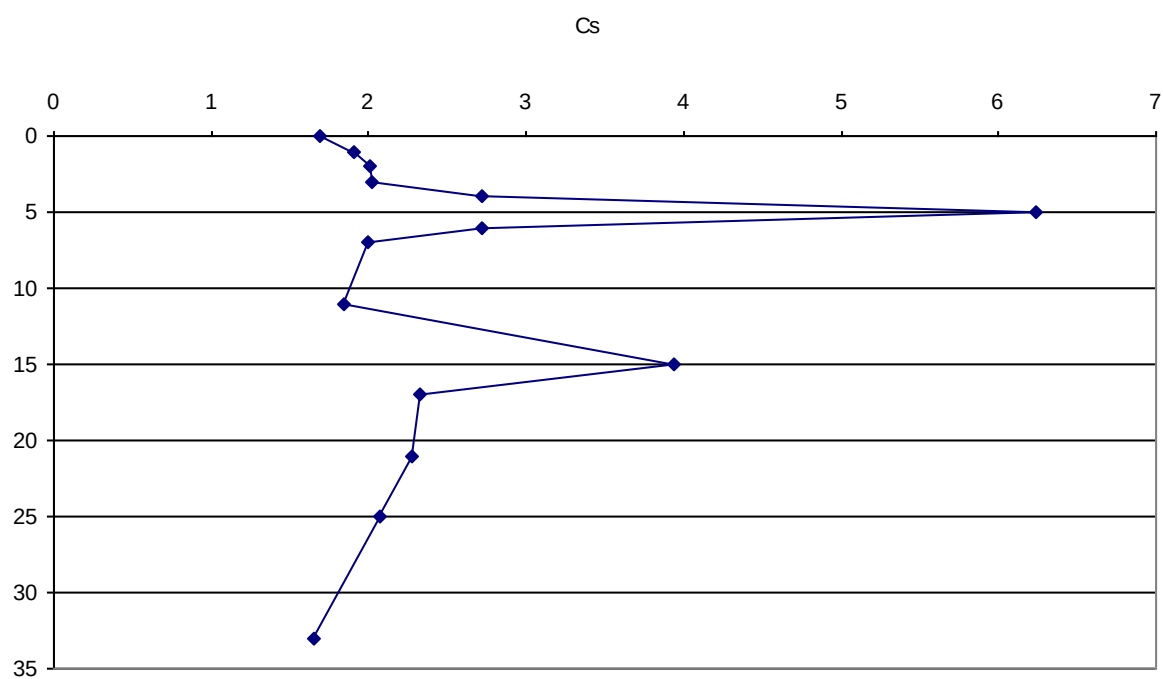


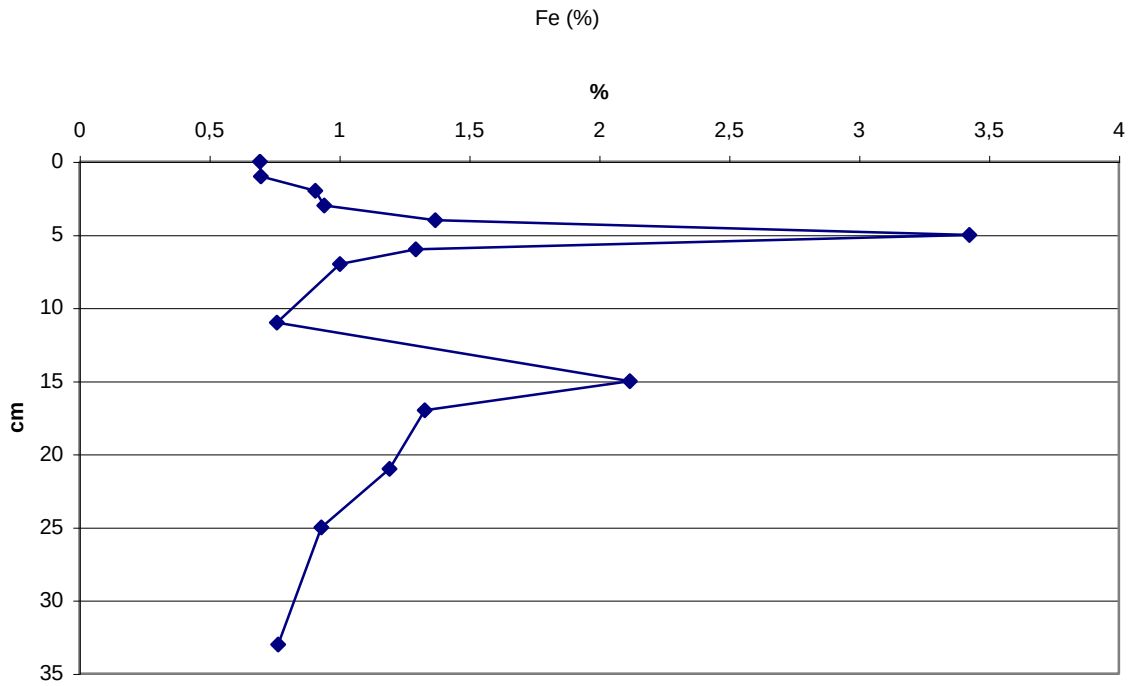
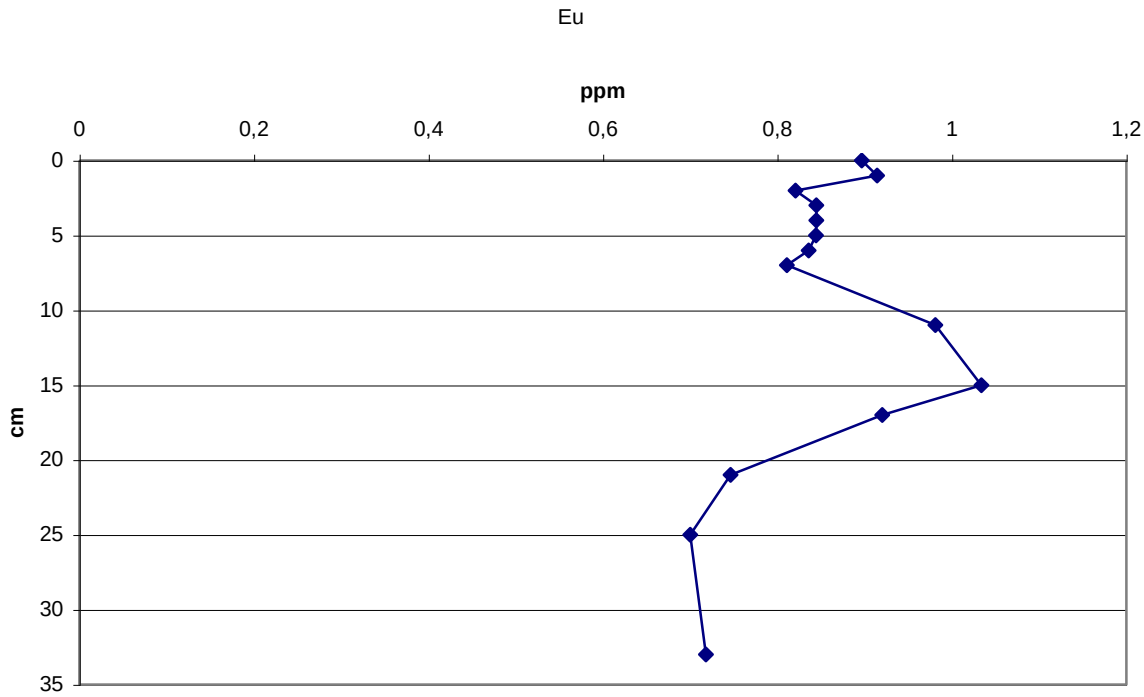
10.4 PERFIL DOS ELEMENTOS NA COLUNA CN

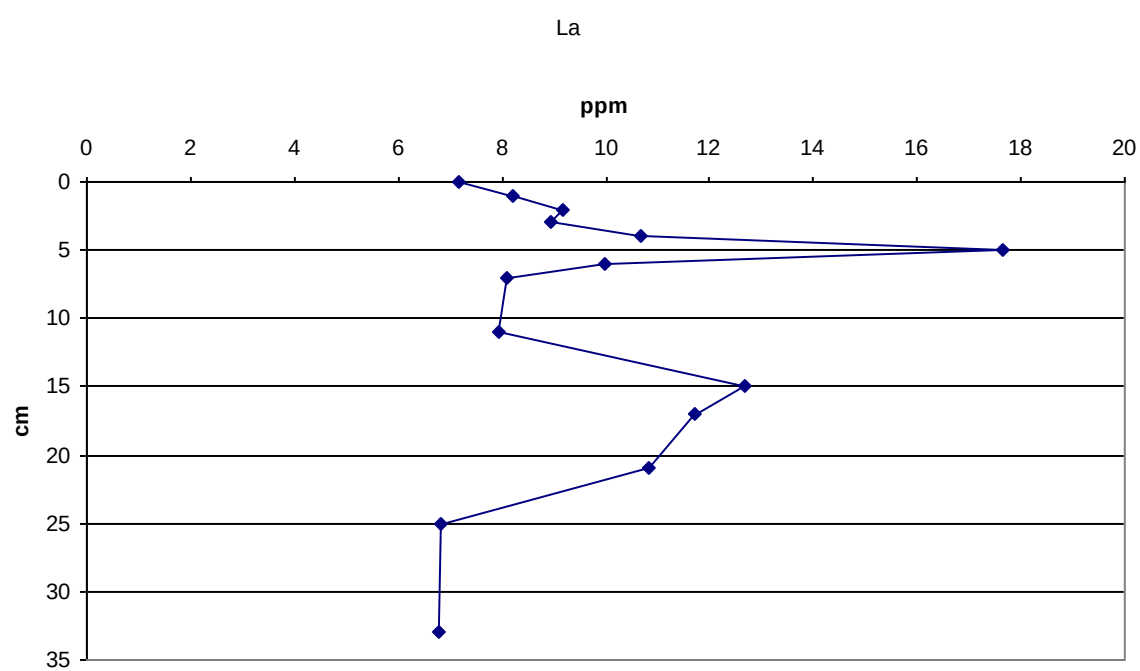
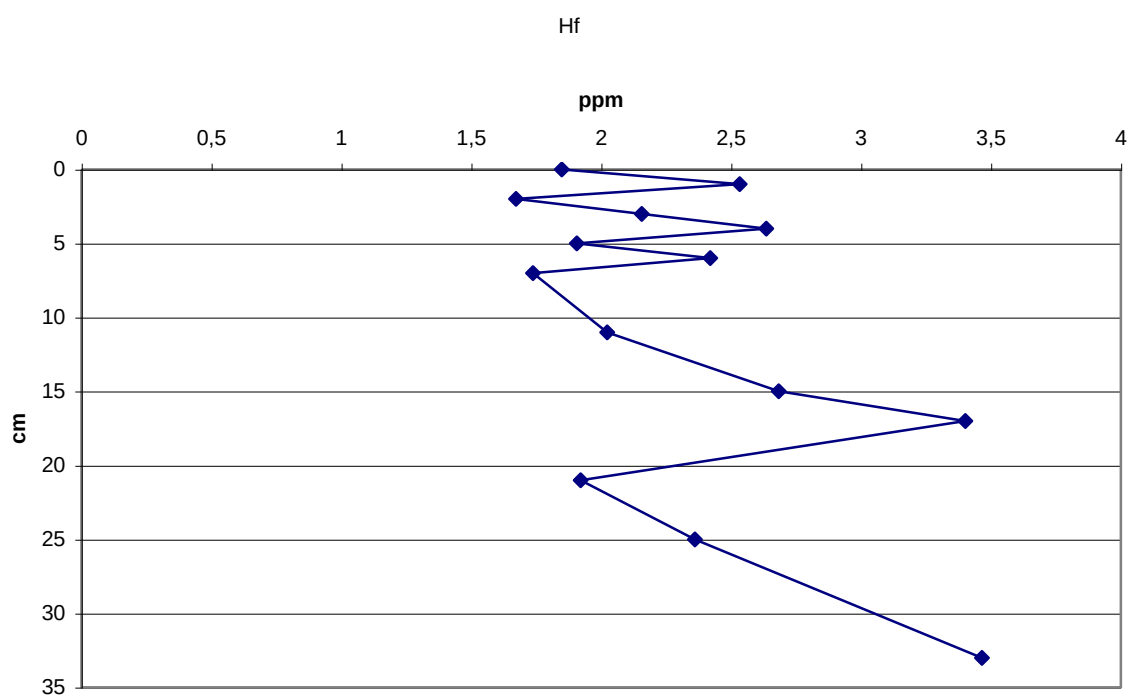


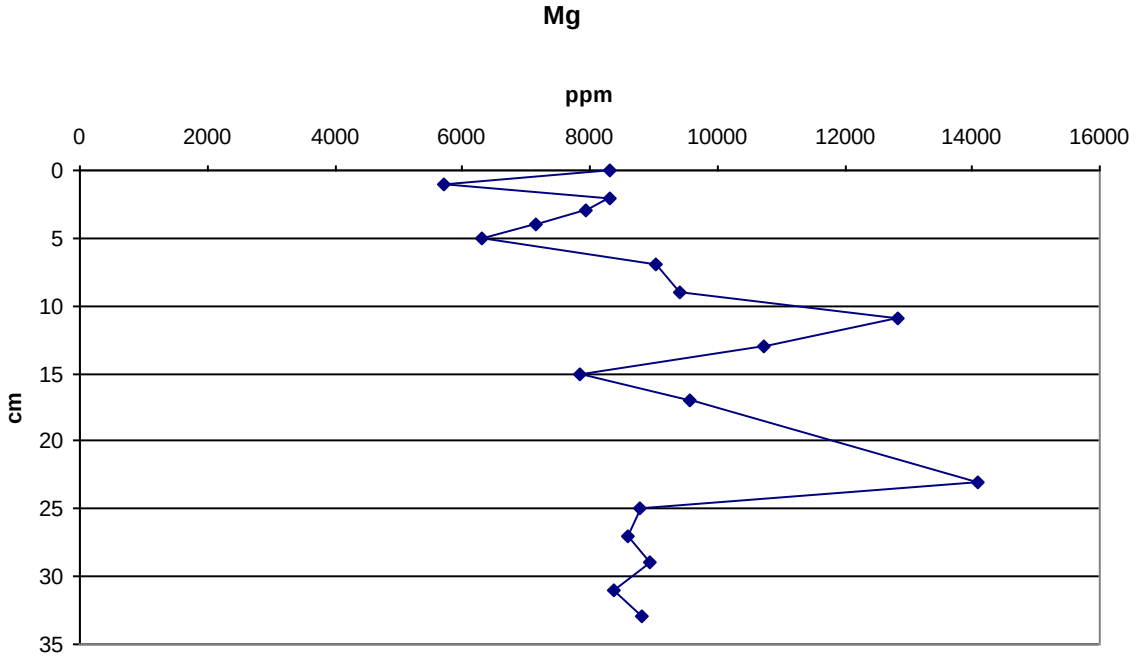
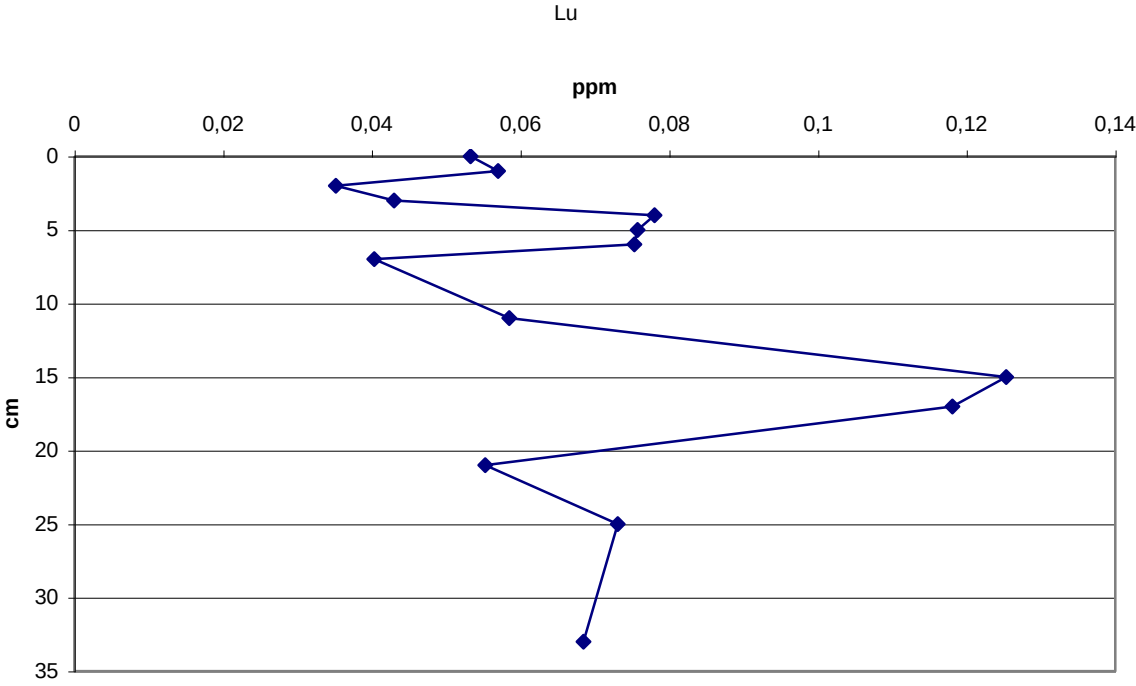


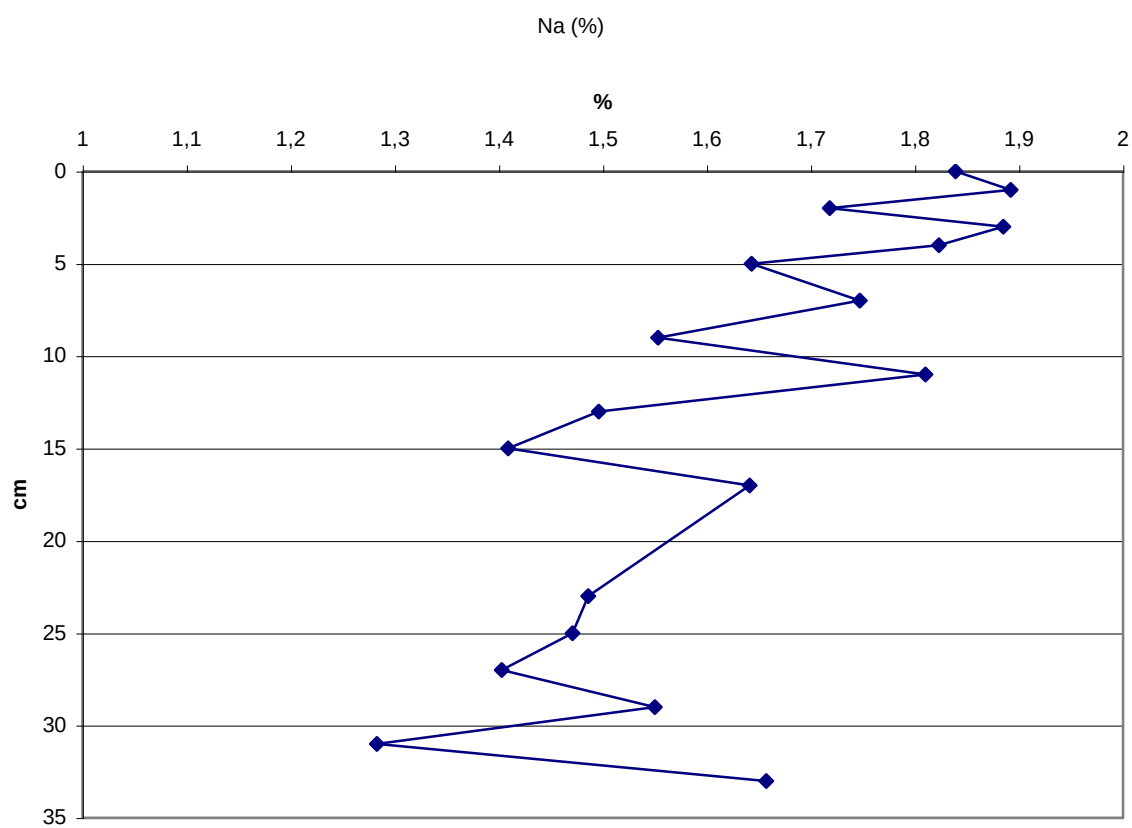
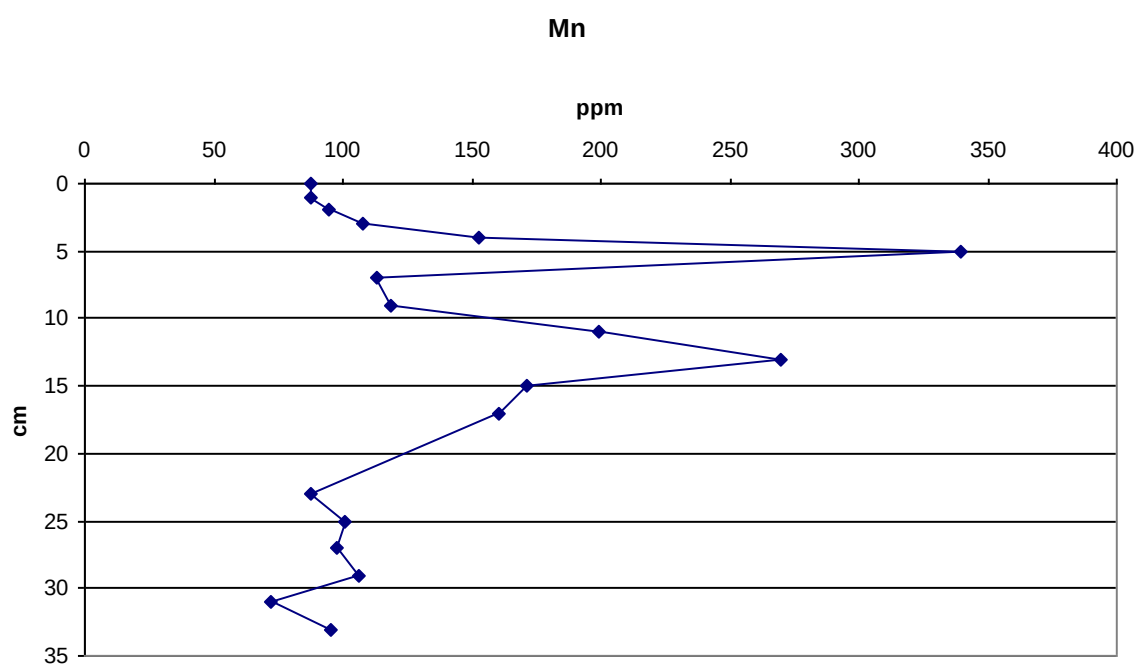


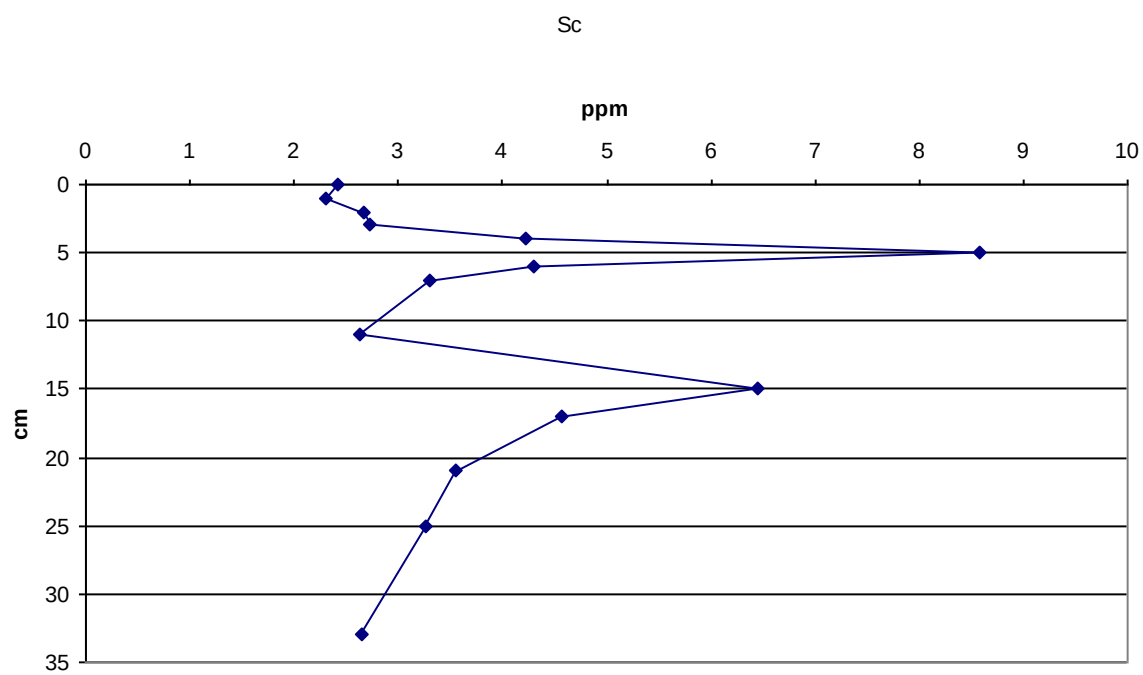
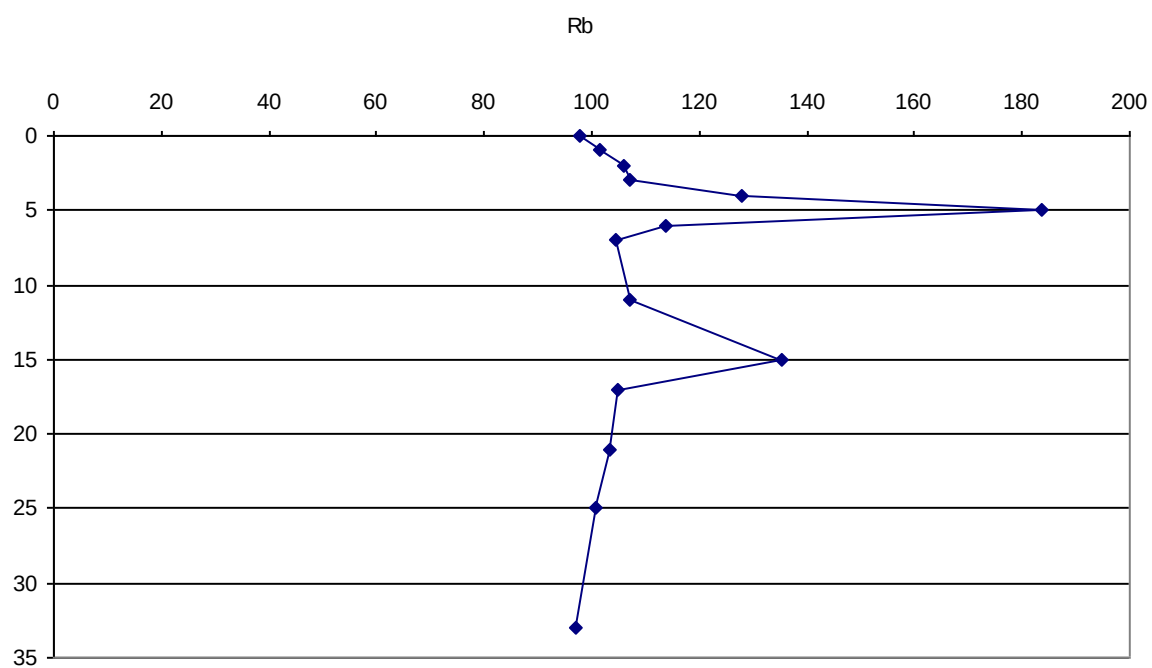


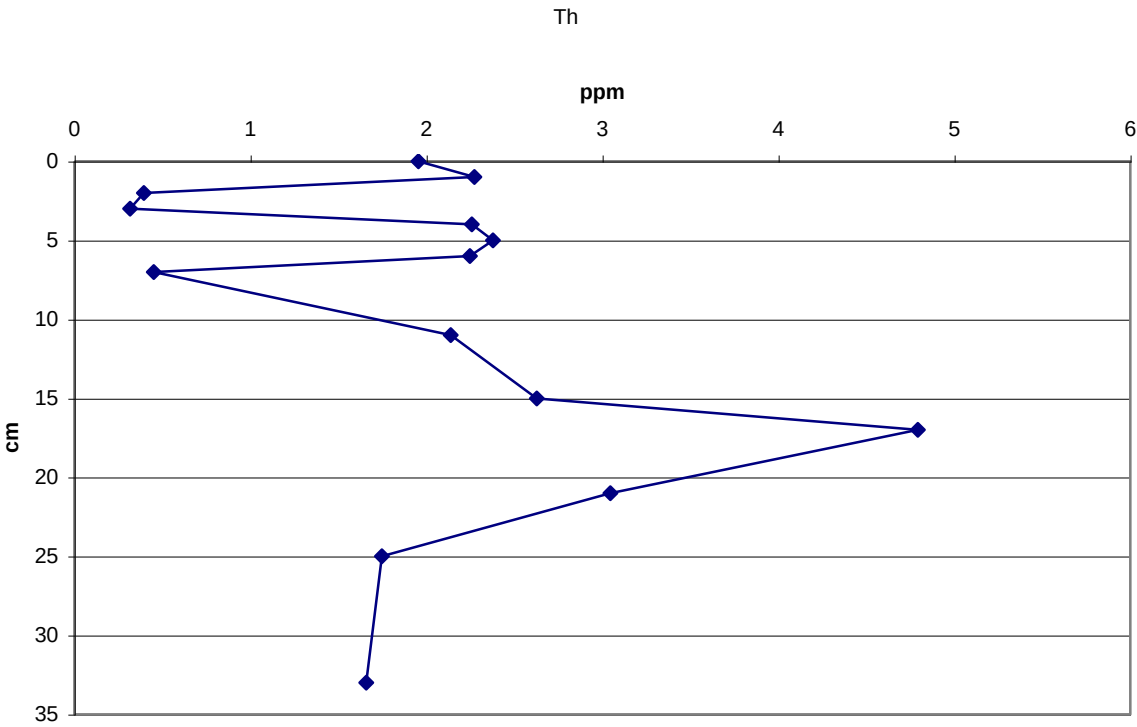
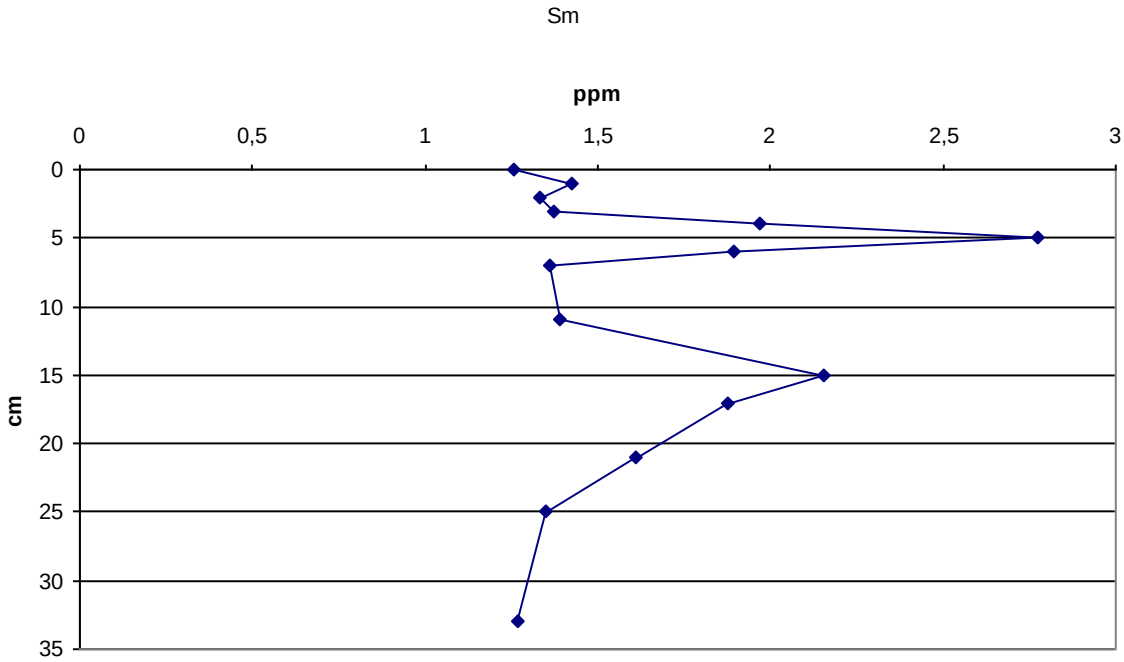


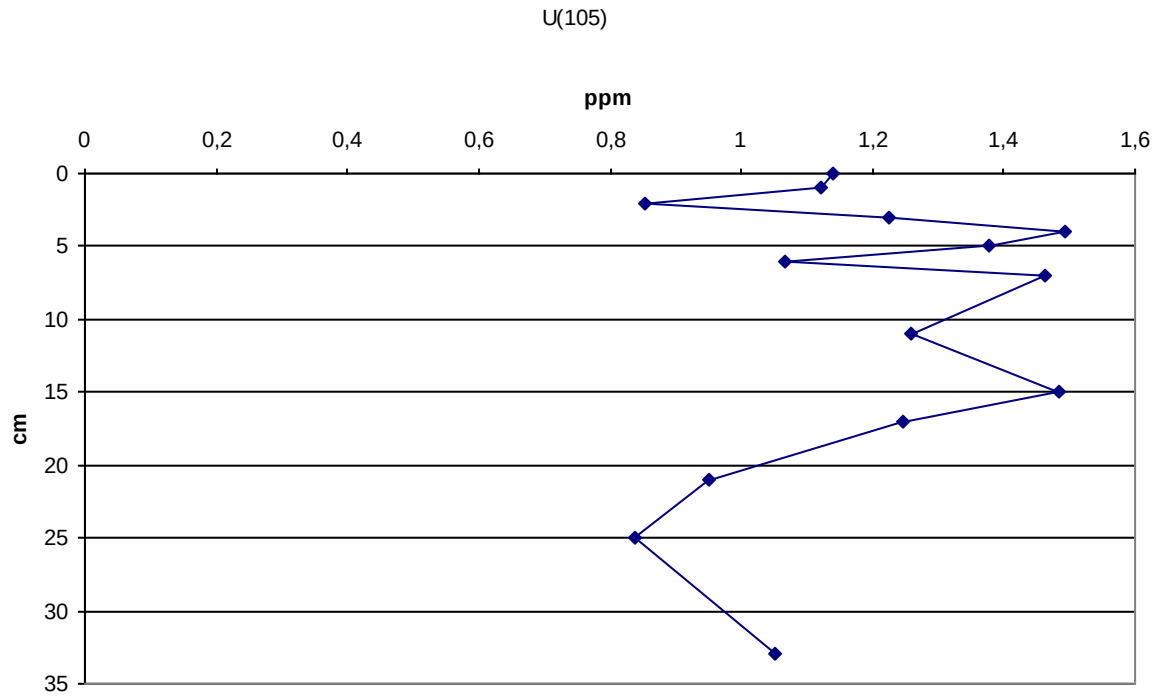
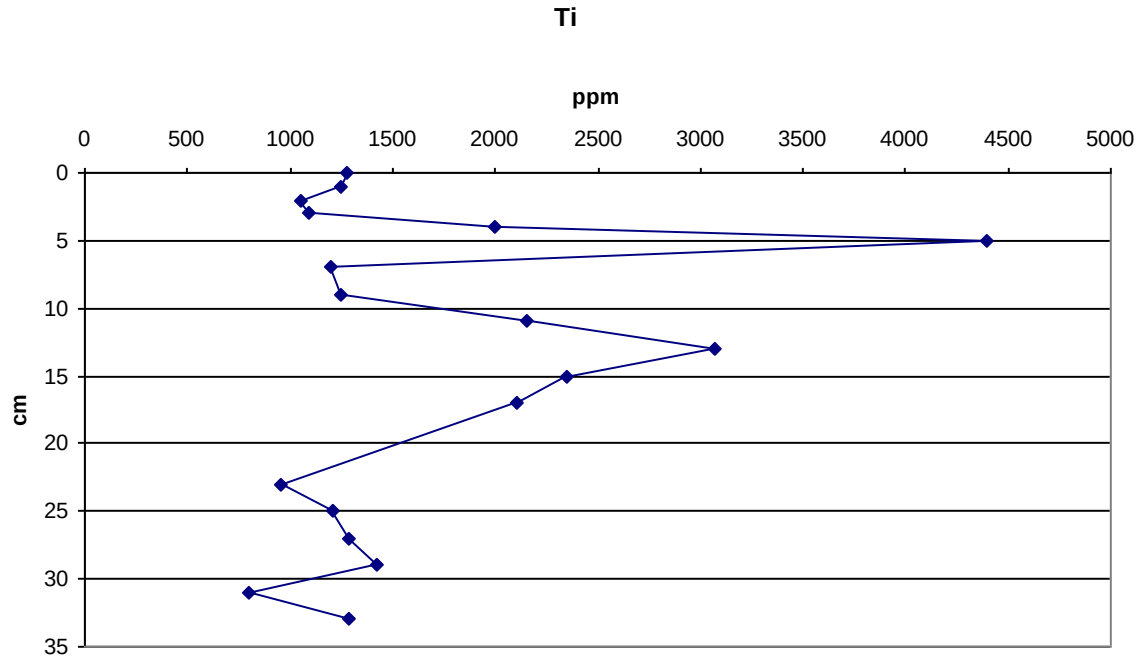


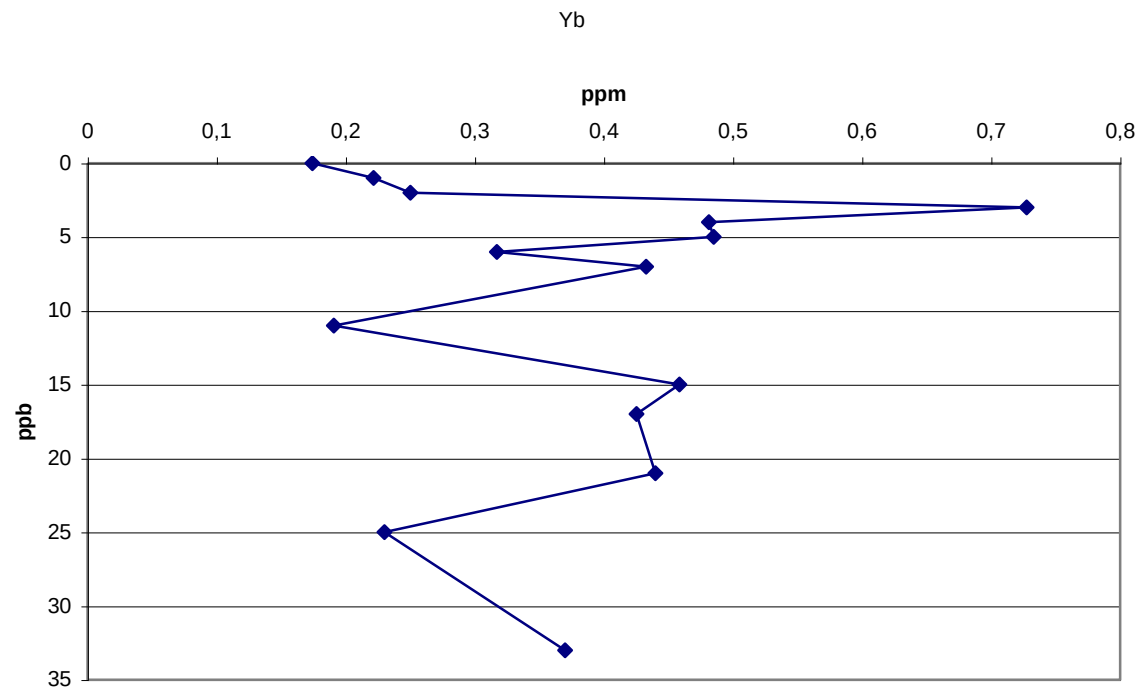
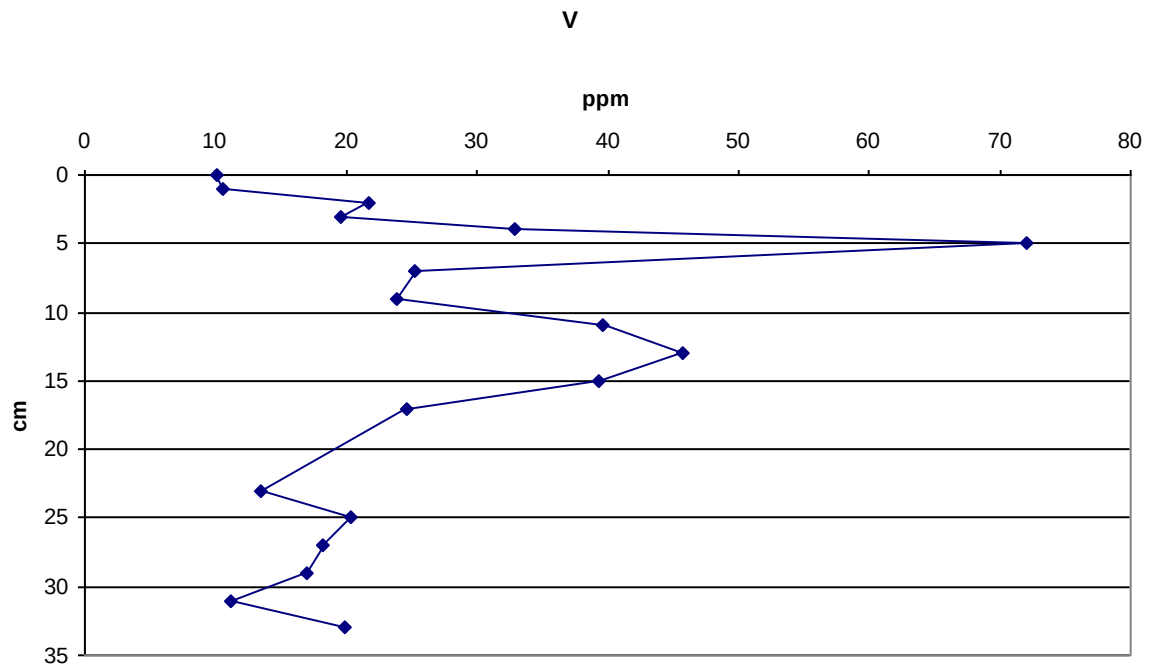












10.5 ESTATÍSTICA DESCRITIVA

			Confid. -95,000%	Confid. 95,000				Standard Error	Assimetria	Std.Err. assimet	Kurtosis	Std.Err. Kurtosis
	N	Média			Range	Variance	Std.Dev.					
NA	26	14805	9323	20287	49612	1,84E+08	13572	2662	0,6463	0,4556	-0,1063	0,8865
MG	26	9299	6533	12066	32752	46921614	6850	1343	2,968	0,4556	10,10	0,8865
AL	26	84652	71059	98244	147300	1,13E+09	33652	6600	-0,9895	0,4556	1,645	0,8865
FE	26	45366	28318	62415	159300	1,78E+09	42209	8278	1,456	0,4556	1,564	0,8865
TI	26	6940	3488	10393	34561	73063094	8548	1676	2,353	0,4556	5,278	0,8865
MN	26	591,8	359,9	823,6	2141	329384,9	573,9	112,6	1,369	0,4556	1,144	0,8865
V	25	120,6	58,38	182,9	520,7	22749,05	150,8	30,17	1,997	0,4637	2,951	0,9017
BA	24	671,9	516,6	827,1	1840	135165,7	367,6	75,04	1,460	0,4723	4,134	0,9178
CS	26	6,002	4,155	7,850	15,68	20,9305	4,575	0,8972	1,034	0,4556	-0,09493	0,8865
LA	26	45,37	28,51	62,24	210,0	1743,006	41,75	8,188	2,847	0,4556	11,05	0,8865
CE	26	87,15	52,79	121,5	425,3	7238,019	85,08	16,65	2,909	0,4556	10,96	0,8865
SM	26	9,224	6,415	12,03	28,24	48,34653	6,953	1,364	1,171	0,4556	1,223	0,8865
EU	26	1,895	1,396	2,394	5,399	1,52662	1,236	0,2423	1,945	0,4556	4,065	0,8865
DY	26	5,007	3,214	6,800	19,58	19,70199	4,439	0,8705	1,969	0,4556	4,391	0,8865
SC	26	13,28	8,515	18,06	47,15	139,5707	11,81	2,317	1,418	0,4556	1,848	0,8865
CR	26	45,18	24,83	65,53	218,7	2539,322	50,39	9,883	2,449	0,4556	6,265	0,8865
CO	26	16,35	9,695	23,01	63,53	271,8124	16,49	3,233	1,510	0,4556	1,633	0,8865
RB	26	129,0	104,1	154,0	267,7	3827,684	61,87	12,13	0,5880	0,4556	0,5990	0,8865
LU	24	0,3220	0,2116	0,4324	1,048	0,068372	0,2615	0,05337	1,456	0,4723	2,043	0,9178
HF	26	7,271	4,953	9,589	21,97	32,93693	5,739	1,126	1,117	0,4556	0,7633	0,8865
TH	26	14,83	8,204	21,46	73,33	269,1489	16,41	3,217	2,142	0,4556	6,005	0,8865
U	20	4,017	2,513	5,521	10,60	10,32662	3,213	0,7186	1,091	0,5121	0,2707	0,9924
ND	12	25,43	13,31	37,54	54,02	363,2556	19,06	5,502	0,8152	0,6373	-0,7276	1,232

10.7 EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

Técnica de rotação VARIMAX					
Fatores Críticos > ,700000					
	Factor	Factor	Factor	Factor	Factor
	1	2	3	4	5
NA	,654062	,106448	-,086354	,711642	,114062
MG	,099524	,189080	,818624	-,098059	-,013681
AL	-,053422	,348798	-,920033	-,124549	-,031276
FE	,952374	,064005	-,013706	-,029582	,276142
TI	,958625	,177381	,161491	,139056	,028770
MN	,981869	,093013	-,034191	,103318	-,112873
V	,872702	,258203	,203525	,132077	,079100
BA	-,455224	,295705	-,609202	,126930	,447420
CS	,470525	,218753	-,301748	-,577320	,128201
LA	-,028267	,975548	-,137315	,111614	-,025770
CE	,098698	,982391	-,054899	,099846	-,097353
SM	,419034	,839454	,117944	-,093548	,009782
EU	,758102	-,132633	-,444729	,179109	,252421
DY	,266081	,867466	-,016464	-,222371	,252027
SC	,943157	-,084171	,183170	-,115202	,086779
CR	,329603	-,141606	,181468	,136200	,897351
CO	,965025	-,055475	,033457	,084029	,103792
RB	-,376794	,074203	-,677767	-,512576	-,342778
LU	,725252	,068942	,329966	-,457018	,010052
HF	-,108858	,245797	,784993	-,351301	,304641
TH	-,159942	,689875	-,319064	-,529795	-,333353
U	-,040544	-,035950	,098987	-,981257	-,069259
ND	-,121827	,984682	,082628	,019284	-,066203
Prp.Totl	,343644	,232791	,159105	,126949	,070374

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)