

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO AMBIENTAL DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SEDIMENTOS PELÍTICO-ORGÂNICOS ESTUARINOS DO RIO JABOATÃO, NORDESTE DO BRASIL

Marta Maria do Rego Barros Fernandes de Lima¹

Virgínio Henrique Neumann²

Edmilson Santos de Lima²

Maria Teresa Taboada Castro³

Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima⁴

Alex Souza Moraes¹

Ricardo Ferreira da Silva¹

¹ Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, martamfg@yahoo.com.br; alex.moraes@ufpe.br; ricardo.fsilva2@ufpe.br

² Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, neumann@ufpe.br; delima@ufpe.br;

³ Departamento de Edafologia, Universidad de A Coruña, Espanha, teresat@udc.es

⁴ Serviço Geológico do Brasil, CPRM, enjolras.lima@cprm.gov.br;

RESUMO

Os sedimentos estuarinos do rio Jaboatão, situados na Região Metropolitana do Recife, Pernambuco, Nordeste do Brasil, foram estudados a partir de um perfil com testemunhagem contínua de 50 cm, sendo seccionado e amostrado em intervalos consecutivos de 5 cm, os quais foram submetidos a análises químicas para determinação dos Elementos Terras Raras – ETR, Al_2O_3 , SiO_2 e análises granulométricas. Foram investigadas possíveis evidências da contribuição geogênica, como também de aportes antropogênicos relacionados à qualidade dos sedimentos. É observado que o registro sedimentar encontra-se controlado pelas condições hidrodinâmicas deposicionais holocênicas, onde a fração pelítico-orgânica e siltica, predominantes na seção superior (0 – 25 cm) foram depositadas sob correntes de baixa energia, enquanto que areias sob regime de mais forte energia são predominantes na base do perfil (35 – 50 cm). As assinaturas geoquímicas dos Elementos Terras Raras Leves - ETRL - La, Ce, Nd, Sm, e Eu, são idênticas e exibem um crescimento evolutivo ascendente da base para o topo do perfil. As distribuições das concentrações dos Elementos Terras Raras Pesados – ETRP (Lu e Yb), apresentam um decréscimo no sentido do topo do perfil, evidenciando não estar relacionado à ação adsorciva da fração pelítica, empobrecida na base do perfil, mas sim a outros fatores como raio iônico, pH e salinidade. Ficou evidenciado um ambiente em que há um padrão de fracionamento dos ETR leves em relação aos pesados. A maioria dos valores positivos da razão Ce/Ce* sugere remoção oxidativa do Ce^{+3} e acúmulo de Ce^{+4} nos sedimentos da região, explicitando o caráter redutor do ecossistema. Os sedimentos estudados não mostram enriquecimento dos ETRL e ETRP quando comparados a sedimentos do estuário do rio Botafogo ou do padrão internacionalmente adotado do NASC (*North American Shale Composite*).

Palavras chave: Sedimentos estuarinos, Elementos Terras Raras, geoquímica ambiental.

ABSTRACT

The Jaboatão river estuarine sediments, located in the Recife Metropolitan Area, Pernambuco, Northeast Brazil, were studied from a core profile. It was sectioned and sampled in consecutive intervals of 5 cm, which were subjected to chemical analysis for determination of Rare Earth Elements – REE, Al_2O_3 , SiO_2 and particle size analysis. The objective was to find evidence of the geogenic origin, as well as possible anthropogenic contributions related to quality of sediments. It is observed that the sedimentary record is controlled by the hydrodynamic conditions depositional. Holocene, where the organic fraction and pelitic-siltic, predominant in the upper section (0 – 25 cm) were deposited under low energy currents, whereas sands, predominant at the base of the profile (35 – 50 cm), were deposited under stronger energy conditions. The geochemical signatures of Light Rare Earth Elements - LREE - La, Ce, Nd, Sm, and Eu, are identical and show an evolutionary increase from the bottom to the top of the profile. The concentrations of Heavy Rare Earth Elements - HREE (Yb and Lu) show depleted values towards the top of the profile, indicating that they are not related to the pelitic fraction, but to other factors such as ionic radius, pH and salinity. The data show evidence of a reducing depositional environment and that there is a pattern of REE fractionation. Most of the positive values of the ratio Ce/Ce^* suggest oxidative removal of Ce^{+3} , and Ce^{+4} accumulation in sediments of the region. The sediments showed no HREE or ERTL enrichment, when compared with the Botafogo estuarine sediments or international standard adopted from NASC (*North American Shale Composite*).

Keywords: Estuarine sediments, Rare Earth Elements, Environmental Geochemistry.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm-se intensificado o estudo sobre a poluição nos sistemas aquáticos e terrestres notadamente quanto ao despejo de metais pesados provenientes de resíduos industriais. A distribuição vertical destes contaminantes nos sedimentos recentes dos sistemas estuarinos representa o entendimento do fenômeno de transporte nesse ecossistema e indica o histórico da poluição. Os sedimentos contaminados tem sido objeto de interesse mundial, estando associados a efeitos agudos e crônicos na vida aquática porquanto são os mais importantes hospedeiros de compostos químicos tóxicos persistentes e bioacumulativos, que constituem uma ameaça à ecologia e à saúde humana (Lima, 2008).

A bioacumulação de elementos químicos tóxicos nos moluscos, peixes, crustáceos e outros organismos bentônicos, utilizados como fontes de proteína, constituem um perigo tenaz para a saúde pública. Assim sendo, faz-se necessário promover o reconhecimento e gerenciamento dos ambientes naturais onde esses organismos se desenvolvem. Os esgotos domésticos, a aplicação de biocidas e fertilizantes sobre os solos, além dos efluentes industriais, tem causado importantes danos à biota e, principalmente aos seres humanos, além de afetar severamente a qualidade da água para consumo doméstico. Assim, a deterioração ambiental e a rápida diminuição dos produtos naturais não renováveis, despertaram no mundo civilizado acentuadas preocupações com a qualidade ambiental Bohrer (1995).

Os Elementos Terras Raras (ETR) apresentam pequenas diferenças em suas propriedades químicas, permitindo apenas fracionamento limitado, durante os processos geológicos supergênicos como o intemperismo e sedimentação (Alagarsamy

et al., 2010). Dentre eles, somente o Ce e Eu apresentam dois estados de oxidação, sendo então indicadores sensíveis das condições redox no ambiente deposicional (Oliveira et al., 2003) e todos os ETR são geralmente trivalentes em condições supergênicas. A série La-Sm é designada como Elementos Terras Raras Leves (ETRL), enquanto que a série Gd-Lu é designada como Elementos Terras Raras Pesadas (ETRP). Eles podem representar um importante meio na determinação de efeitos antropogênicos, particularmente aqueles causados por aportes sólidos ou líquidos que venham a modificar as características geoquímicas dos sedimentos. Alíadas a sua sensibilidade a mudanças de pH, condições redox e reações de adsorção/dessorção, os ETR são usados como indicadores de origem do sedimento, processos de alteração ou traçadores de mudanças ambientais (Sholkovitz, 1992; Astrom, 2001).

Vários estudos têm sido realizados nestes sistemas estuarinos afetados por processos de mistura salina (Yang et al., 2002), onde ocorrem um padrão uniforme de fracionamento de ETR, ou seja, um enriquecimento de ETR leves (ETRL) associado ao empobrecimento de ETR pesados (ETRP), em relação ao padrão NASC (*North American Shale Composite*).

O fracionamento entre terras raras leves e pesadas, em ambiente costeiro foi observado em várias regiões do mundo (Sholkovitz et al., 1994; Caccia et al., 2007) e interpretado como sendo devido a maior adsorção dos primeiros, na superfície das partículas, enquanto que os terras raras pesadas ficam preferencialmente em solução (Elbaz-Poulichet et al, 1999).

A literatura tem demonstrado que o fracionamento de ETR é provavelmente associado com a diminuição gradual do raio iônico em toda a série La-Lu (Marmolejo-Rodríguez et al., 2007). Os ETRL têm afinidades de adsorção preferencialmente

na superfície das partículas finas, tais como óxidos de ferro e minerais de argila, ou precipitados como fosfatos de ETR (Byrne & Kim, 1990).

Pesquisas sobre o aumento da concentração de ETR no ambiente, por meio de emissões industriais aéreas e/ou disposição agrícola, têm gerado ensaios biológicos para o estabelecimento de concentrações seguras em solos e plantas com a finalidade de prevenir os impactos decorrentes da transferência destes elementos na cadeia alimentar (Zeng et al., 2006; Kuceira et al., 2007).

Recentes estudos sobre sedimentos estuarinos sugerem que a abundância relativa de elementos traço é controlada, em parte, pela influência competitiva das condições locais, incluindo o transporte advectivo e mistura salina e de água doce como em condições de descarga das águas subterrâneas submarinas. (Huettel et al., 1996, 1998; Moore, 1999; Jahnke et al., 2003; Charette & Buessler, 2004; Charette et al., 2005).

Neste estudo, os sedimentos estuarinos do rio Jaboatão foram investigados a partir de um perfil com testemunhagem contínua de 50 cm, cujo objetivo precípua foi analisar o comportamento geoquímico dos ETR leves e pesados bem como o Al_2O_3 e SiO_2 . Pretende-se com este estudo contribuir para ampliar o conhecimento geoquímico da região uma vez que não há referências sobre a distribuição geoquímica vertical e superficial destes elementos na área de estudo. Foi utilizada a razão Ce/Ce^* com intuito de se evidenciar a variação das concentrações em função das condições de oxi-redução no ambiente estuarino como proposto por Leybourne & Johannesson (2008), levando-se em consideração que as anomalias positivas $Ce/Ce^* = 1,1 \sim 1,8$ são atribuídas à oxidação dos

sedimentos marinhos profundos como sugere (Alagarsamy et al., 2010). Com base nesses aspectos, esta contribuição pretende destacar o uso dos ETR para se avaliar o estado das condições oxi-redutoras dos sedimentos estuarinos recentes no rio Jaboatão.

A mobilidade dos ETR é frequentemente associada com fenômenos hidrotermais em ambientes hipogênicos, mas também há indícios de fracionamento e mobilização supergênica durante o intemperismo, principalmente em reações geoquímicas que envolvem mudanças nos valores de pH nos solos e nas águas do rio (Nesbitt, 1979).

O efeito do intemperismo sobre o fracionamento dos ETR é comumente associado com o incremento preferencial dos ETRL sobre os ETRP em diferentes horizontes de solos e sedimentos (Chaudhuri & Cullers, 1979; Condie et al., 1995).

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área pesquisada está inserida no Município de Jaboatão dos Guararapes (Figura 1) situado na porção centro-leste da Região Metropolitana do Recife – RMR, tendo uma população de 644.620 habitantes (IBGE, 2010).

O estuário do rio Jaboatão apresenta-se parcialmente conservado, mas a poluição hídrica de origem doméstica e industrial compromete o ecossistema (CPRH, 2011).

De acordo com (Leite, 2009) diversas indústrias despejam efluentes líquidos na bacia do rio Jaboatão, tendo as seguintes atividades fabris: Indústria química, metalúrgica, têxtil, bebida, vestuário artefatos/tecidos, caldeiraria, gases industriais, usina de Açúcar e Álcool.

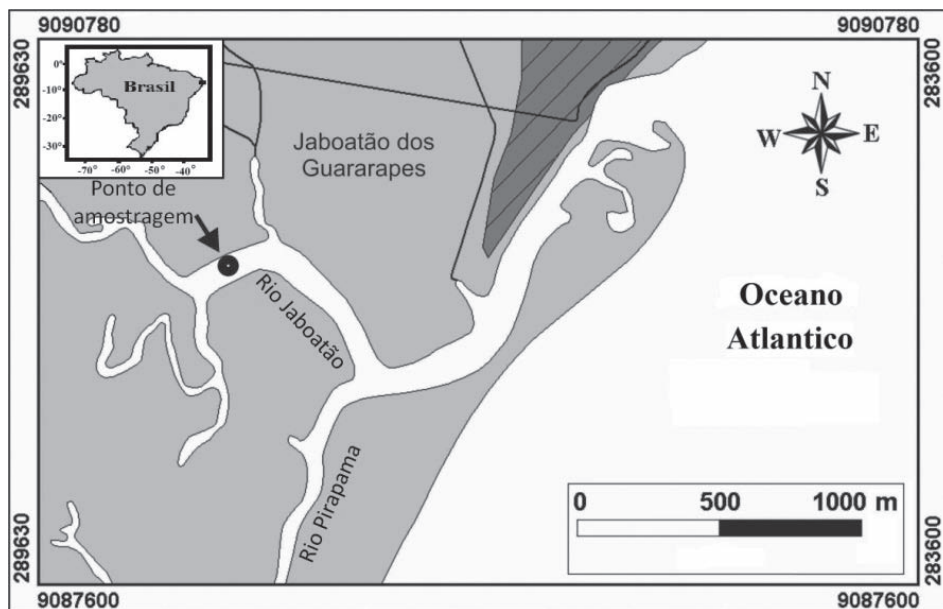


Figura 1– Mapa de localização da área de estudo e ponto de amostragem do perfil sedimentar testemunhado.

A área de estudo está inserida na zona fisiográfica da mata litorânea de Pernambuco, abrigando o bioma da Mata Atlântica e seus ecossistemas associados (manguezais e restingas). Atualmente este tipo de vegetação nativa encontra-se em áreas bastante reduzidas, consequência do desmatamento provocado pela ocupação antrópica e pelo cultivo intensivo da cana-de-açúcar.

O avanço da ocupação urbana tem incrementado não somente o desmatamento, mas também o acúmulo de resíduos e despejos de efluentes domésticos, ordinariamente não tratados, ampliando a agressão ambiental.

Nos domínios da cultura de cana-de-açúcar, as crescentes exigências de produtividade têm suscitado o emprego intensivo de fertilizantes e defensivos agrícolas, cujas indesejáveis consequências sobre os ecossistemas ainda não estão perfeitamente avaliadas.

A área pesquisada se insere geologicamente na bacia sedimentar Pernambuco que possui uma forma alongada na direção

N20°E, na margem litorânea do estado, tendo uma extensão de aproximadamente 80 km e largura de 12 km em sua porção emersa (Lima Filho, 1998).

Estratigraficamente a Bacia de Pernambuco é constituída por rochas sedimentares da Formação Cabo (conglomerados, arenitos conglomeráticos arcoseanos, siltitos e argilitos), Estiva (folhelhos, calcários e arenitos calcíferos), Algodoads (conglomerados, arcóseos) e Barreiras (areias conglomeráticas com estratificação cruzada e camadas silítico-argilosas de coloração variegada), e ígneas (Suíte de Ipojuca composta por riolitos, traquitos, basaltos e o granito de Santo Agostinho) do Grupo Pernambuco (Lima Filho, 1998).

As unidades estratigráficas mais antigas são recobertas na faixa continental por sedimentos mais recentes do Neógeno, Terraços Marinhos Pleistocênicos, Terraços Marinhos Holocênicos, Sedimentos Flúvio Lagunares, Sedimentos Aluvionares, sendo conspicuamente

representados na área pelos Sedimentos de Manguezal.

As feições geomorfológicas predominantes encontradas na área de estudo são os terraços marinhos e as planícies, apresentando um relevo bastante plano (Pfaltzgraff et al., 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi coletada na margem esquerda do rio Jaboatão (UTM-25L: E0281807 – N9089902), uma seção vertical sedimentar contínua de sedimentos clásticos estuarinos, constituindo um testemunho cilíndrico de 50 cm de comprimento por 4 cm de diâmetro, cujos sedimentos foram retirados sob percussão leve através de um amostrador em PVC capaz de extrair testemunhos indeformados. Este perfil sedimentar foi coletado em maré baixa sob uma lâmina d'água de aproximadamente 1 m, com replicatas, sendo em seguida transportado para laboratório ao abrigo da luz, em invólucro plástico e preservado sob temperatura de aproximadamente 4 °C. O testemunho foi seccionado a cada 5 cm de forma contínua e as sub-amostras foram colocadas em estufa a 50 °C por 72 horas para secagem. Depois de secas foram retiradas da estufa e colocadas em bancada até atingirem temperatura ambiente, sendo posteriormente desagregadas e homogeneizadas em gral de porcelana. Todas as amostras foram quimicamente analisadas sobre o sedimento total (ST).

Os Elementos Terras Raras - ETR foram determinados pela técnica de Análise Instrumental por Ativação de Neutrônica (INAA), no laboratório ACTLABS (Canadá). Uma alíquota de 5,0 g das amostras foi encapsulada em um frasco de polietileno e irradiados com um fluxo de fios e um padrão interno em um fluxo de nêutrons térmicos de $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Foi utilizado um equipamento Perkin Elmer SCIEX ELAN

6000 ICP/MS, cuja calibração é realizada utilizando-se USGS e CANMET como materiais de referência certificados. Maiores detalhes da metodologia analítica estão descritos em Hoffman (1992). Os limites de detecção (dados em mg.kg^{-1}) para os ETR analisados foram: La (0,2), Ce (3), Nd (5), Sm (0,1), Eu (0,1), Yb (0,1), Lu (0,05).

Para análises granulométricas as amostras coletadas foram analisadas segundo a metodologia indicada por Suguio (1973), a qual inclui: quarteamento e seleção de uma alíquota com 100 g; peneiramento úmido em um agitador mecânico utilizando um conjunto de 7 peneiras com malhas de aberturas de 2 a 0,062 mm. As frações foram colocadas para secagem em estufa à temperatura de 60°C durante 24h e em seguida foram estimados os percentuais de ocorrência de cada fração sedimentológica. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Geologia e Geofísica Marinha – LGGM, do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

A análise de componentes principais (ACP) permitiu interpretar a estrutura do conjunto dos dados geoquímicos, a partir dos valores das suas variâncias-covariâncias entre os parâmetros considerados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das concentrações dos ETR e a granulometria das amostras estão registrados na Tabela 1.

A Figura 2 mostra que o registro sedimentar é fortemente controlado pelas condições hidrodinâmicas do sistema flúvio-estuarino no espaço de tempo considerado, resultando em predominantes sedimentos organo-pelíticos e silticos depositados sob regime de baixa energia na seção superior e, inversamente, areias carregadas sob forte energia dominantes na

base da seção. Assim, o gráfico apresenta-se como uma imagem especular de uma dispar evolução granulométrica da base para o topo da seção amostrada.

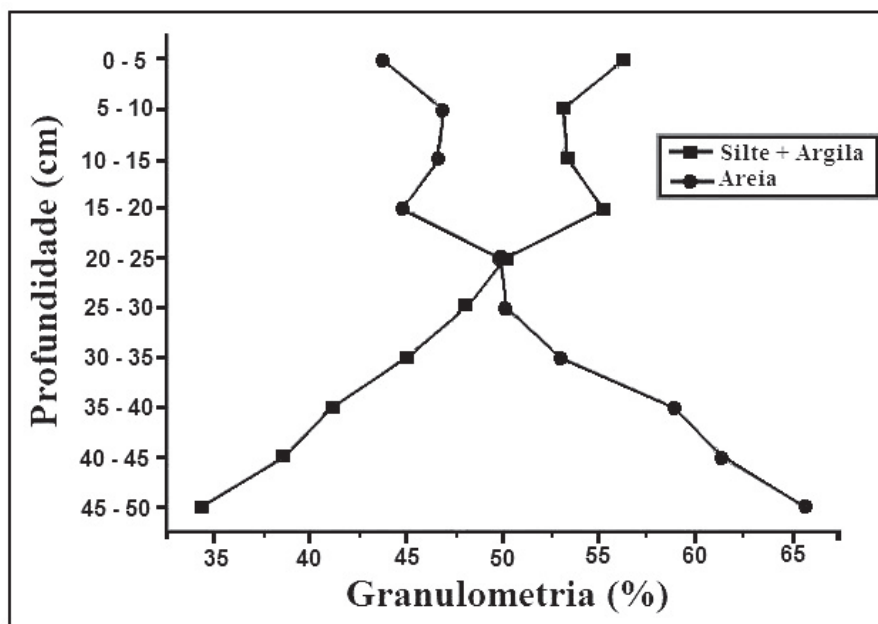


Figura 2 – Distribuição vertical da percentagem dos clásticos arenosos e siltico-argilosos no perfil estudado.

Tabela 1 Concentrações dos ETR e frações granulométricas das amostras estudadas.

Amostra	Prof.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb	Lu	Areia	Silte+argila	Si	Al
		mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	%	%	%	%
P1	0-5	58,9	113	45	6,3	1,4	2,1	0,36	43,7	56,3	26,39	6,78
P2	5-10	65,7	128	54	7,1	1,7	2,2	0,36	46,9	53,1	21,59	7,96
P3	10-15	51,6	107	43	6,0	1,7	2,5	0,39	46,65	53,35	29,32	5,30
P4	15-20	48,2	92	36	5,5	1,3	2,3	0,42	44,79	55,21	30,18	4,74
P5	20-25	46,4	91	40	5,4	1,3	2,5	0,43	49,87	50,13	32,04	4,04
P6	25-30	52,4	105	37	5,8	1,4	2,4	0,43	50,2	48,08	30,52	5,20
P7	30-35	43,2	88	34	4,9	1,2	2,6	0,42	53,02	44,94	35,20	3,50
P8	35-40	35,7	72	33	4,2	1,0	2,3	0,42	58,92	41,08	38,23	2,54
P9	40-45	41,1	80	32	4,7	1,3	2,5	0,41	61,42	38,58	36,39	3,03
P10	45-50	43,8	81	37	5,1	1,3	2,9	0,45	65,73	34,27	38,17	2,53

A razão Si/Al (Figura 3) apresenta valores relativamente altos (14 a 17,2), com oscilações, da base do perfil até o intervalo 35-40 cm, evoluindo para um patamar mais baixo na profundidade de 25-30 cm (6,2 a 11,3). A partir do intervalo 20-25 cm os valores desta razão exibem uma gradativa diminuição, atingindo baixos valores até o topo do perfil (3 a 6,2), indicando uma passagem evolutiva de forte energia, para regime sedimentar mais estável, de mais baixa energia hidrodinâmica. Tal comportamento é se-

melhante ao da curva de distribuição da fração dos sedimentos analisados (Figura 2) e reflete o relativo enriquecimento em quartzo na seção inferior do perfil. Tal fato também foi encontrado nos sedimentos do estuário do rio Manguaba (Lima, 2007) e no rio Botafogo (Lima, 2008), onde os resultados da razão Si/Al mostraram que a sessão basal apresentou elevados valores, evoluindo para um baixo patamar na seção superior, oscilando na faixa de 8 a 3, indicativa de sedimentos predominantemente pelíticos.

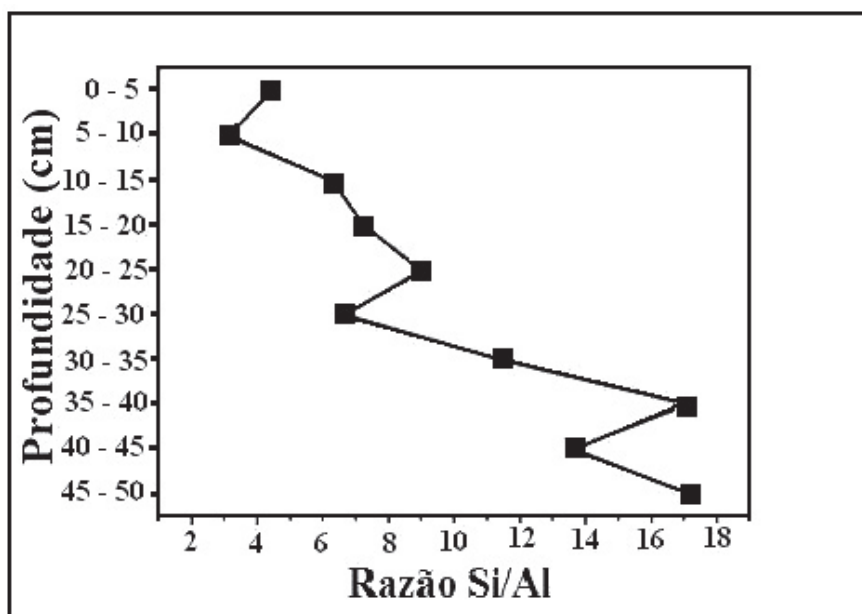


Figura 3 – Distribuição da razão Si/Al da base para o topo do perfil testemunhado.

O comportamento das curvas de concentrações dos ETRL - La, Ce, Nd, Sm, e Eu são semelhantes e apresentam uma tendência de aumento da base para o topo do perfil testemunhado (Figura 4). Os valores mais elevados de ETRL na seção superior corroboram com a hipótese que essas espécies químicas certamente concentram-se em função da diminuição da granulometria dos sedimentos e pode estar relacionada com melhores condições de fixação

do metal aos argilominerais e a matéria orgânica (MO), e não necessariamente a um aporte crescente e mais significativo de ETR ao meio ambiente. Assim, é sugestivo que as variações das concentrações dos ETR ao longo do perfil estejam mais relacionadas às variações granulométricas dos sedimentos, e tais oscilações à hidrodinâmica de correntes, do que a possíveis variações significativas nos aportes desses elementos químicos.

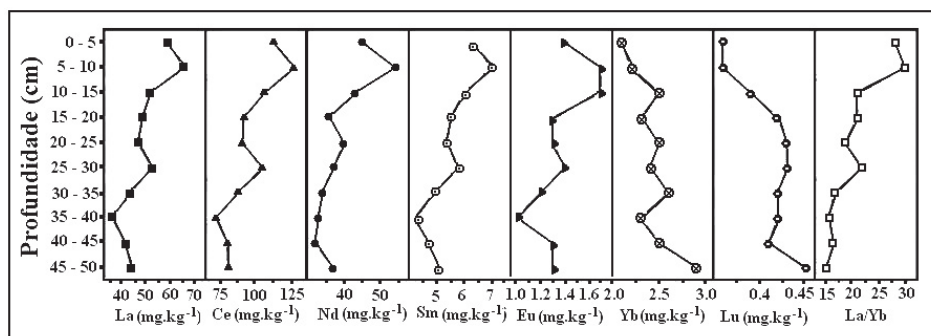


Figura 4 - Distribuições das concentrações de ETR leves e pesados e da razão La/Yb no perfil testemunhado.

Os dados brutos de ETRP (Yb e Lu) apresentam valores que decrescem gradativamente da base para o topo do perfil, diferentemente da distribuição dos ETRL, que exibem valores progressivamente crescentes nesse mesmo sentido (Figura 4), acompanhando o aumento da fração fina dos sedimentos (baixa razão Si/Al – Figura 3). Assim, tal comportamento sugere um fracionamento dos ETR, onde o Lu e Yb de fato decrescem para o topo inversamente ao aumento do material sortivo, ou seja, estes ETRP não estão relacionados à fixação por adsorção com o aumento da quantidade da fração fina (argilas, siltes, MO e/ou óxidos/hidróxidos de ferro). Este comportamento de decréscimo dos valores de ETRP, inversamente ao aumento da quantidade dos agentes sortivos clástico-orgânicos, sugere que a fixação destes nos sedimentos pode estar relacionada a uma maior complexação com carbonatos na seção basal, devido a um maior raio iônico dos ETRP (Khadijeh et al., 2009) e decrescendo em direção ao topo em função da variação dos valores pH (6,5 a 7,85) e de salinidade (3 a 32‰), medidos na região por Loureiro (2007). Já o incremento dos valores de ETRL para o topo do perfil poderia ser explicado por uma maior adsorção destes com a fração fina e a MO, em função de um menor raio iônico, bem

como a variabilidade das condições de pH, Eh e salinidade, melhor fixando-os aos agentes ligantes (Khadijeh et al., 2009). Ratificando tal comportamento, Hannigan et al. (2010), observaram valores progressivamente decrescentes de ETRP e crescentes de ETRL (La – Nd) para o topo dos sedimentos estuarinos de Chesapeake Bay (USA), onde predominam a fração fina, MO e variações no pH e salinidade.

De uma forma geral, a concentração de ETR em sedimentos costeiros mantém tendências que podem ser acompanhadas em diferentes continentes. Como exemplo, concentrações observadas em sedimentos da costa da Malásia apresentaram valores da razão La/Yb em torno de 16,7 à profundidade de 42 cm (Khadijeh et al., 2009). Nos sedimentos do rio Jaboatão verificou-se valores semelhantes da razão La/Yb que atingiu o patamar de 15 à uma profundidade de 45-50 cm. Os valores da razão La/Yb, aumentam gradativamente para o topo do perfil, decorrente de aumento do La e do decréscimo do Yb para o topo do perfil (Figura 4).

Análise de Componentes Principais - ACP

Para uma melhor avaliação das relações entre os parâmetros químicos, físico-químicos e geológicos que intervêm no

ambiente estuarino investigado, faz-se necessário uma abordagem estatística multivariada para identificar as relações de variância entre os elementos químicos, na composição dos sedimentos amostrados.

Através do método ACP, verifica-se que o conjunto dos dois principais autovetores detém 93% da informação total da variância, onde a componente PC1 contém

83% da informação enquanto que o PC2 10% (Figura 5).

No conjunto de escores (amostras) são observados dois grupamentos que correspondem às duas porções do perfil sedimentar do rio Jaboatão, aqui definidos segundo o PC1. O Grupo 1 reúne intervalos correspondentes à seção superior desse perfil e o Grupo 2 os intervalos relativos à parte inferior do perfil.

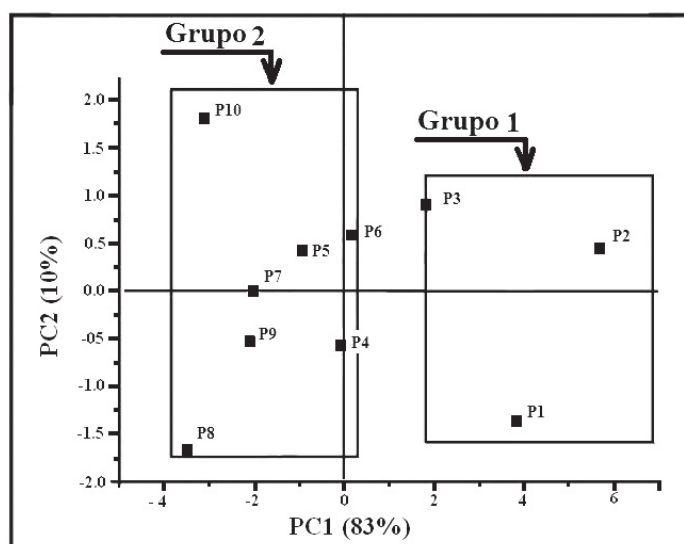


Figura 5 – Grupos de intervalos amostrados delimitados por variância.

Os grupamentos de espécies químicas balizadas por maior variância segundo o PC1, que inclui as cargas mais negativas do gráfico (Figura 6), mostram SiO_2 , Lu e Yb relacionados aos intervalos baixos do perfil, onde predomina a fração

areno-quartzosa (Grupo 2).

O Grupo 1 reúne as cargas mais positivas do PC1, correspondendo aos intervalos da seção superior do perfil reunindo a fração fina (silte + argila), Al_2O_3 , Eu, Sm, Nd, Ce, La.

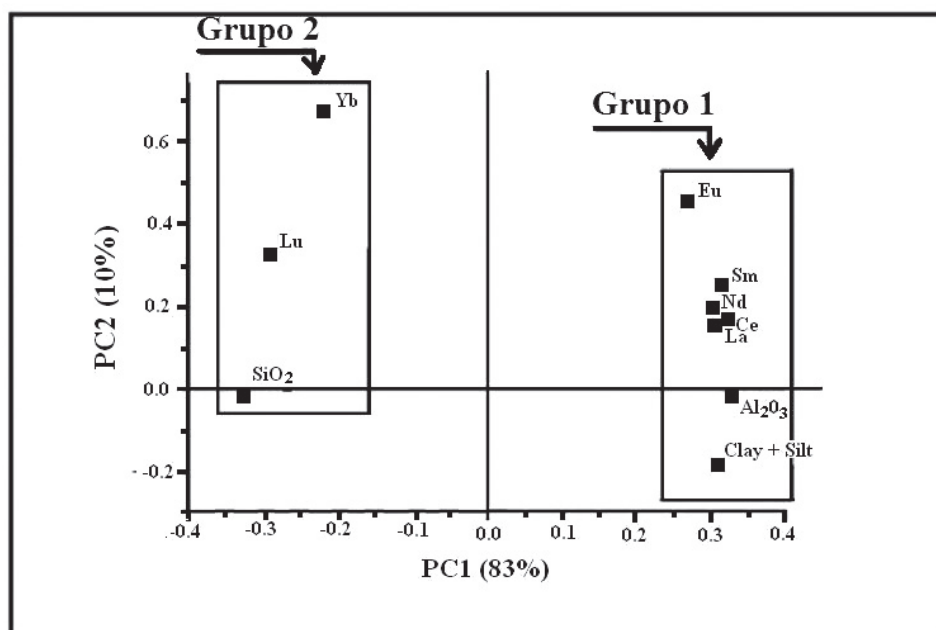


Figura 6 – Grupamentos dos ETR balizados por variância.

Fator de Enriquecimento - FE

Henderson (1984) sugeriu a utilização do NASC - *North American Shale Composite*, para normalizar as

concentrações de ETR em rochas sedimentares e sedimentos. Aqui foi utilizado o mesmo padrão NASC de Taylor & McLennan (1985), para normalização das concentrações dos ETR (Tabela 2).

Tabela 2. Valores de referência utilizados para normalização dos ETR

Padrão	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb	Lu
	(mg. kg ⁻¹)	(mg. kg ⁻¹)	(mg. kg ⁻¹)	(mg. kg ⁻¹)	(μg. kg ⁻¹)	(mg. kg ⁻¹)	(mg. kg ⁻¹)
NASC ¹	32	73	33	5,7	1,24	3,1	0,48
Rio Botafogo ²	43	82	33	6,2	1,2	2,8	0,42

1 - Taylor & McLennan (1985)

2 - Lima, E.A.M., 2008

Comparativamente, observa-se que os dados dos ETRL normalizados pelo NASC e os tomados como *background* do Rio Botafogo, apresentam sempre valores de enriquecimento suavemente decrescentes da base para o topo do perfil sedimentar, ou seja, no topo da sequência não são enriquecidos, ou estão pouco além da unidade (leve enriquecimento), enquanto que os valores brutos apresentam comportamento inverso, ou seja, progressivamente crescentes da seção basal para a parte a seção superior (Figuras 7, 8, 9, 10, 11).

Com relação aos ETRP, os valores de FE igualmente normalizados pelo NASC e pelos valores de *background* do Rio Botafogo apresentam-se relativamente coincidentes e progressivos no sentido da seção basal, o que demonstra identidade comportamental com o enriquecimento dos ETRL. Antagonicamente, os dados brutos dos ETRP diferem de uma forma fundamental das concentrações dos ETRL, porquanto decrescem da base para o topo, independentemente do acréscimo dos sorventes pelítico-orgânicos (Figuras 12 e 13).

O fracionamento dos ETR é afetado por alguns fatores, destacando que as concentrações de Fe nos sedimentos podem ser influenciadas pelos processos de oxi-redução e devido ao acréscimo de sal no sistema, que induz a coagulação destas espécies químicas no ambiente estuarino, podendo modificar os cálculos dos valores de FE (Khadijeh, 2009).

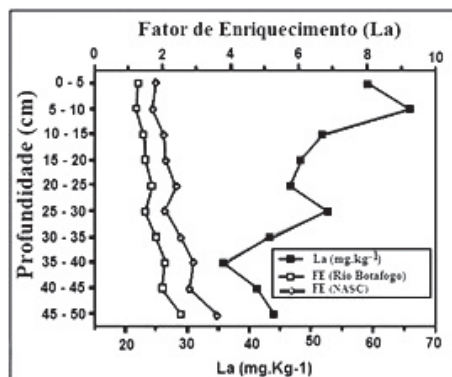


Figura 7 – Concentração e FE do Lantânio no perfil sedimentar.

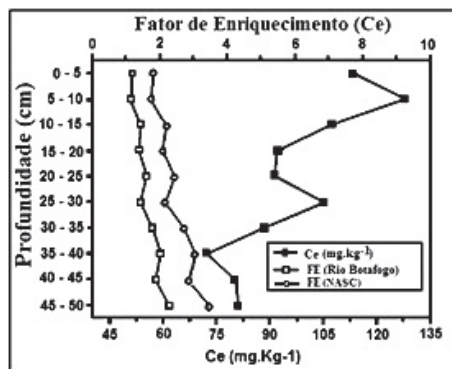


Figura 8 – Concentração e FE do Cério no perfil sedimentar.

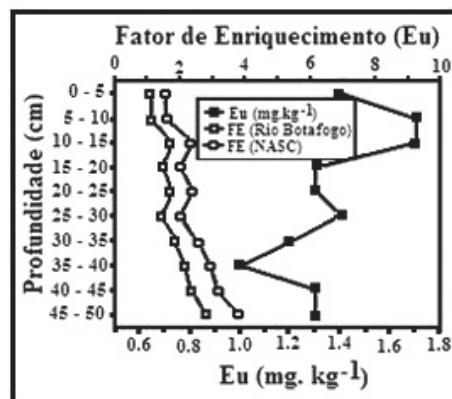


Figura 9 – Concentração e FE do Európio no perfil sedimentar.

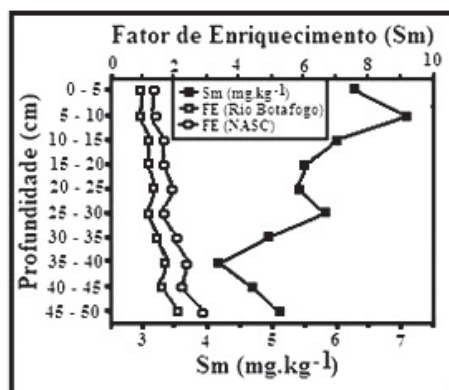


Figura 10 – Concentração e FE do Samário no perfil sedimentar.

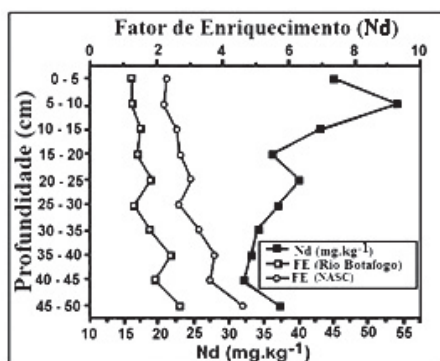


Figura 11 – Concentração e FE do Neodímio no perfil sedimentar.

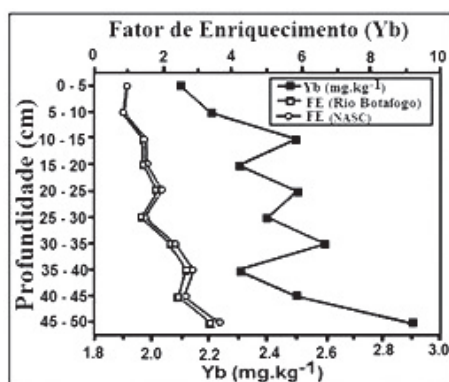


Figura 12 – Concentração e FE do Ítérbio no perfil sedimentar.

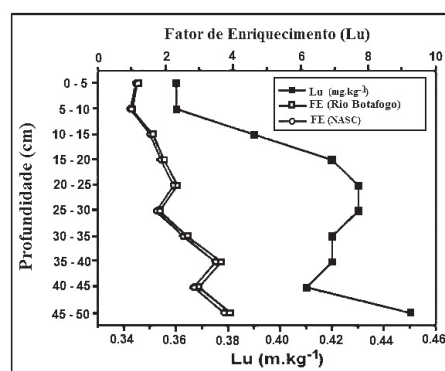


Figura 13 – Concentração e FE do Lutécio no perfil sedimentar.

O comportamento do Ce tem sido de grande utilidade na reconstituição paleo-ambiental (Parente et al., 1998). Em meio oxidante, o Ce passa da valência 3⁺ para a 4⁺, ocorrendo uma diminuição do seu raio iônico, o que facilita sua solubilização e perda para o meio onde está inserido. As variações nas condições redox assim como as diferenças no comportamento da complexação e absorção dos ETR são refletidos pelas mudanças do estado de oxidação do Ce⁺³ e Ce⁺⁴ (Hannigan et al., 2010).

As anomalias positivas e valores depletivos de Ce podem ser calculadas pela seguinte fórmula: $Ce/Ce^* = Ce_{NASC} / 0,5(La_{NASC} + Pr_{NASC})$. Os valores da razão Ce/Ce^* menores que 1 indicam empobrecimento de Ce nos sedimentos, sugerindo uma dissolução por redução do Ce⁺⁴ insolúvel, para Ce⁺³ solúvel. Valores da razão Ce/Ce^* maior que 1 indicam anomalias positivas, indicando ambiência de tendência oxidante. Os valores da razão Ce/Ce^* mostram oscilações, mas mantêm-se em geral com valores abaixo da unidade, o que indica que o perfil sedimentar se desenvolveu sob um ambiente de caráter predominantemente redutor. (Figura 14).

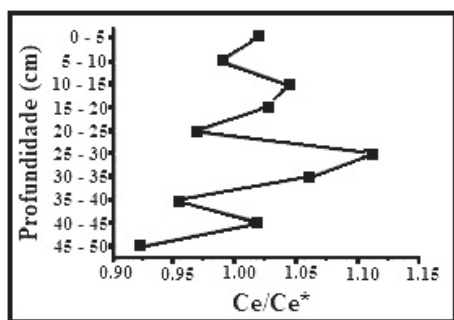


Figura 14 – Distribuição dos valores da razão Ce/Ce* ao longo do perfil sedimentar.

Alguns valores da razão Ce/Ce* no perfil estudado indicam discretas anomalias positivas de Ce (intervalos 30 - 35 e 25 - 30 cm). A variação das concentrações em função da profundidade mostra uma divisão do caráter redox (Alagarsamy *et al.*, 2010), ou seja, variações em função das condições de oxidação-redução no ambiente sedimentar.

A anomalia negativa de Ce em rochas sedimentares, particularmente em rochas carbonáticas, tem sido utilizada comumente como um argumento de sua origem marinha, enquanto a sua inexistência é atribuída a influência de águas continentais (Tlig 1987), entretanto, águas marinhas pouco enriquecidas em Ce tem sido também encontradas (Parente *et al.*, 1998).

Sabe-se também que o fracionamento do Ce em relação aos outros ETR está associado à sua remoção mais fácil na presença de oxigênio (Parente *et al.*, 1998). Assim, nos oceanos, o Ce^{3+} é oxidado para Ce^{4+} , que é insolúvel, precipitando como CeO_2 , resultando num empobrecimento desse elemento na água do mar, em relação aos outros ETR e, conseqüentemente um enriquecimento nos sedimentos. Desta forma, destaca-se seu crescimento evolutivo à medida que evoluem as condições de maior influência marinha mais para o topo do perfil, tal como é observado em sua assinatura geoquímica neste estudo.

CONCLUSÕES

O comportamento morfológico das concentrações dos ETRL - La, Ce, Nd, Sm, e Eu, analisados neste trabalho, são semelhantes e apresentam uma tendência de crescimento da base para o topo do perfil sedimentar sugerindo origens semelhantes. Os dados brutos de ETRP (Lu e Yb) apresentam valores que decrescem gradativamente da base para o topo do perfil, diferentemente da evolução dos ETRL, que exibem valores seqüencialmente ascendentes acompanhando o aumento da fração fina (baixa razão Si/Al).

Os resultados indicam que o perfil sedimentar representa um ambiente redutor que favorece a remobilização de argilominerais por processos hidromórficos. Como a razão do La/Yb aumenta para o topo, indica que nas camadas mais superficiais ocorre lixiviação preferencial dos ETRP tal como já registrado por Sakamoto *et al.*, (1997) no pantanal brasileiro.

O estudo geoquímico dos ETR nos sedimentos estuarinos do rio Jaboatão mostrou que existe uma distinção no padrão de fracionamento dos ETRL e ETRP como ocorre no Brasil e em outras partes do mundo. A distribuição da razão (La/Yb) confirma essas observações, onde o fracionamento entre os ETR leves e pesados aumenta com a profundidade do perfil. Dessa forma, a compartimentação sedimentar e geoquímica do perfil estudado coloca em evidência diferentes condições ambientais no âmbito do estuário.

A variação das concentrações em função da profundidade mostra uma divisão do caráter redox e da atuação dos processos de remobilização dos elementos analisados nos sedimentos, corroborados pela razão Ce/Ce*. Os valores positivos da razão Ce/Ce* encontrados nos sedimentos sugerem remoção por oxidação do Ce^{+3} e acúmulo do Ce^{+4} nos sedimentos mais superficiais do estuário.

Tanto os ETRL quanto os ETRP apresentam-se sem enriquecimento ou levemente enriquecidos ao longo do perfil, quando comparado aos padrões locais do rio Botafogo e internacional (NASC), indicando que suas concentrações situam-se dentro dos limites da normalidade ambiental estuarina.

Agradecimentos

A primeira autora agradece à Universidade Federal de Pernambuco (PRO-PESq) pela Bolsa concedida, bem como à Universidade de A Coruña, Espanha, através da Profa. M. Teresa Taboada Castro, pela co-orientação da Tese de Doutorado. Os agradecimentos são dirigidos também às empresas MFG Transportes e Eripecas pelo apoio financeiro na consecução do trabalho.

REFERÊNCIAS

- Alagarsamy, R., You, C.F., Nath, B.N., Sijin Kumar, A.V. 2010. Determination of rare earth, major and trace elements in authigenic fraction of Andaman Sea (Northeastern Indian Ocean) sediments by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Microchemical Journal*, 94: 90-97.
- Andrews, J.E., Greenaway, A.M., Dennis, P.F. 1998. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbor, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46:743-756.
- Aston, S.R., Bruty, D., Chester, R., Padgham, R.C. 1973. Mercury in lake sediments: A possible indicator of technological growth. *Nature*, 241: 450-451.
- Åström, M. 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175: 249-258.
- Byrne, R.H. & Kim, K.H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 54: 2645-2656.
- Bohrer, M.B.C. 1995. *Biomonitoramento das lagoas de tratamento terciário dos efluentes líquidos industriais (SITEL) do pólo petroquímico do Sul. Triunfo, RS, através da comunidade zooplanc-tônica*. Tese de Doutorado, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos. 470 p.
- Borrego, J., López-González N., Carro B., Lozano-Soria O. 2005. Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 86: 119-129.
- Caccia, V. G. & Millero, F. J., 2007. Distribution of yttrium and rare earths in Florida Bay sediments. *Marine Chemistry*, 104: 171-185.
- Canbay, M., Aydin, A., Kurtulus, C., 2010. Magnetic susceptibility and heavy-metal contamination in topsoils along the Izmit Gulf coastal area and IZAYTAS (Turkey). *Journal of Applied Geophysics*, 70: 46-57.
- Chaudhuri, S. & Cullers, R.L., 1979. The distribution of rare-earth elements in deeply buried Gulf coast sediments. *Chemical Geology*, 24: 327-338.
- Condie, K.C., Dengate, J., Cullers, R.L. 1995. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 279-294.
- CPRH- Agência Estadual de Meio Ambiente 2011(on line), **Área estuarina dos Rios Jaboatão e Pirapama**. Homepage: http://www.cprh.pe.gov.br/perfis_ambientais.
- Dasklakis, K.D. O. & Connor T.P. 1995. Normalization and elemental sediment

- contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29: 470-477.
- Eckert, J.M. & Sholkovitz, E.R. 1976. The flocculation of iron, aluminum and humates from river water by electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 40: 847- 848.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.P., Dupuy, C., 1999. Trace metal geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). *Chemical Geology*. 157: 319-334.
- Galuszka, A. 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 52: 86-870.
- Gschwend, P.M. & Hites, R.A. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern US. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45: 2359- 2367.
- Hannigan, R. & Dorva, E., Jones, C. 2010. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. *Chemical Geology*, 272: 20-30.
- Haskin, M.A. & Haskin, L.A. 1966. Rare-earths in European shales: a redetermination. *Science*, 154: 507-509.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia de Estatística, 2010 (On line), Informações Estatísticas, Homepage: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm>.
- Khadijeh, R.E.S., Elias, S.B., Wood, A.K., Reza, A.M. 2009. Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts. *Journal of Rare Earths*, 27: 1066- 1071.
- Kucera, J., Mizera, J., Randa, Z., Vávrová, M. 2007. Pollution of agricultural crops with lanthanides, thorium and uranium studied by instrumental and radiochemical neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 271: 58-587.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M. 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15: 695-723.
- Leybourne, M.I., Johannesson, K. H., 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE + Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5962-5983.
- Lima, E.A.M., 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco*. Tese de Doutorado, Pós - graduação em Geociências - UFPE. 208 p.
- Lima Filho, M.F., 1998. *Análise Estratigráfica e Estrutural da Bacia Pernambuco*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências - USP. 180p.
- Lima, M. M. F., 2007. *Diagnóstico da evolução de algumas espécies químicas e matéria orgânica, em testemunho sedimentar holocênico no estuário do rio Manguaba, estado de Alagoas*, Dissertação de Mestrado, Pós - graduação em Geociências - UFPE, 77 p.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D. 1995. Incidents of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19: 8-97.
- Loureiro, S.T A., 2007. *Potencial biotecnológico de leveduras isoladas de sedimento do manguezal Barra das Jangadas, Jaboatão dos Guararapes, Pernambuco, Brasil*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco. 56 p.
- Marins, R.V., Paula Filho, F.J., Lacerda, L.D., Rodrigues, S.R., Marques, W.S. 2004. Distribuição de mercúrio total

- como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27: 763-770.
- Marins, R.V., Lacerda, L.D., Mounier, S. 2000. CD Rom Proc. Silver Anniversary Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Ann Arbor, USA.
- Marmolejo-Rodríguez, A.J., Prego, R., Meyer-Willerer, A., Shumilin, E., Sapozhnikov, D. 2007. Rare earth elements in iron oxy-hydroxide rich sediments from the Marabasco river-estuary system (Pacific coast of Mexico). REE affinity with iron and aluminium. *Journal of Geochemical Exploration*, 94: 43-51.
- McLennan, S.M., 1992. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In B. R. Lipin, & G. A. McKay (Eds.), *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements, Reviews in Mineralogy* 21.
- Nesbitt, H.W., MacRae, N.D., Kronberg, B.I. 1990. Amazon deep-sea fan mud: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 100: 118-123.
- Oliveira, S.M.B., Larizzatti, F.E., Fávoro, D.I.T., Moreira, S.R.D., Mazzilli, B.P., Piovano, E.L. 2003. Rare earth element patterns in lake sediments as studied by NAA. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 258: 531-535.
- Parente, C. V., Guillou, J. J., Carvalho Júnior, L. E. 1998. Comportamento Geoquímico dos Elementos Terras Raras da sequência metacarbonática magnésiana pré-cambriana (~1.8ga) da faixa móvel orós. *Revista Brasileira de Geociências*. 28: 431-438.
- Pfaltzgraff, P.A.S., Leal, O., Souza Júnior, L.C.C., Souza, F.J.C., Accioly, A.C.A., Santos, A.S., Melo, C.R., Moreira, F.M., Almeida, I.S., Araújo, L.M. N., Rocha, D.E.G.A., Oliveira, R.G., Shinzato, E., Amaral, A.A. Ferreira, R.V. 2002. *Sistemas de informações geo-ambientais da região metropolitana do Recife*. Recife, CPRM- Serviço Geológico do Brasil.
- Richardson, D.H.S. 1992. Pollution monitoring with lichens. Slough, England: Richmond Publishing Co. Ltd. 76p.
- Santos, W.S., 2004. *Moluscos dos substratos inconsolidados do médio-litoral do estuário do rio Jaboatão, Pernambuco-Brasil*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco. 78 p.
- Santos, I.R., Fávoro, D.I.T., Schaefer, C.E.G.R., Silva-Filho, E.V. 2007. Sediment geochemistry in coastal maritime Antarctica (Admiralty Bay, King George Island): Evidence from rare earths and other elements. *Marine Chemistry*, 107: 464-474.
- Shatrov, V.A., Sirotin V.I., Voitsekhovskiy G.V., Belyavtseva E.E. 2007. Rare earth elements as indicators of the tectonic activity of the basement. *Doklady Earth Science*, 423: 1467-1468.
- Sholkovitz, E., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of the rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567-1580.
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114: 77-84.
- Sholkovitz, E. R. 1978. The flocculation of the dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during the estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters*, 41: 77-86.
- Sholkovitz, E.R. 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 83- 845.
- Suguio, K. 1973. Introdução à sedimentologia. São Paulo, Edgard Blucher. 317p.
- Taylor, S.R., McLennan S.M., 1985. The Continental Crust: Its composition and evolution Blackwell Oxford. 312 p.

- Thomas, R., Meybeck, M. 1996. The use of particulate material. Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. Chapter 4; D. Chapman (Ed.). London (UK), *UNESCO/WHO/UNEP*, (2nd ed.).
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placenti, F., Sprovieri, M., Mazzola S. 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 182–191.
- Villeneuve, J.P. & Holm, E. 1984. Atmospheric background of chlorinated hydrocarbons studied in Swedish lichens. *Hemosphere*, 13: 1133-1138.
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X. 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 201: 407-419.
- Zeng, Q.J., Zhu, G., Cheng, H.L., Xie, Z.B., Chu, H.Y. 2006. Phytotoxicity of lanthanum in rice in haplic acrisols and cambisols. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 64: 226-233.