DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR EM AMOSTRAS DE SOLO DA REGIÃO DO TARTARUGALZINHO, ESTADO DO AMAPÁ, PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

Déborah I.T. Fávaro*, Adolfo J. Melfi**, Sonia M.B. de Oliveira***, Cristina Gonçalves*, Marina B.A.Vasconcellos*

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP Caixa Postal 11049 05422-970, São Paulo, Brasil

**Instituto Astronômico e Geofísico-NUPEGEL-Universidade de São Paulo Av. Miguel Stefano, 4200 04301-904, São Paulo

***Instituto de Geociências-NUPEGEL-Universidade de São Paulo Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária 01498-970 São Paulo, Brasil

RESUMO

No presente trabalho, amostras de solo coletadas na região de Tartarugalzinho, estado do Amapá, foram analisadas pela técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI). As amostras de solo foram coletadas em 2 regiões de mineração de ouro, a saber: Garimpo da Fofoca e Garimpo Seta. Essas amostras foram peneiradas a 2 mm, trituradas a uma granulometria de 200 mesh e homogeneizadas. Em seguida, foram irradiadas por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, no reator do IPEN/CNEN-SP. Após diferentes tempos de resfriamento e contagem foi possível a determinação da concentração dos seguintes elementos: As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zr, Zn e elementos terras raras. A precisão e a exatidão do método foram verificadas por meio da análise dos materiais de referência Buífalo River Sediment (NIST SRM 2704) e Soil 7 (IAEA), que possuem valores certificados para a maioria dos elementos determinados no presente trabalho.

I. INTRODUÇÃO

A análise por ativação com nêutrons pode ser usada para caracterização multielementar de solos e sedimentos.

Neste trabalho foram analisadas amostras de solo pela técnica de análise **p**or ativação com nêutrons instrumental (AANI) e determinaram-se as concentrações dos seguintes elementos: As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zr, Zn e elementos terras raras, em níveis de concentração variando de $\mu g g^{-1} a \%$. São esses os elementos passíveis de serem determinados via AANI por meio de irradiações longas em amostras geológicas. A análise dos microelementos presentes a nível de $\mu g g^{-1}$ é de fundamental importância, pois fornece informações para o estudo dos processos pedogenéticos, além de permitir o estabelecimento de peculiaridades geoquímicas de uma área.

A análise multielementar pode ainda auxiliar o pesquisador a formular hipóteses e testar teorias sobre a formação, distribuição e interações físico-químicas dos vários minerais que fazem parte do solo [1].

Robinson e colaboradores[2] utilizaram a técnica de AAN para determinar Hg e elementos como As, Cr, Sb, Se, U e Zn em cerca de 5000 amostras de solos.

Hoffman[3] e Parry[4] apresentaram uma revisão a respeito do uso da AANI e da RNAA(análise por ativação com separação radioquímica) em geoanálise, mostrando suas potencialidades e limitações.

O método de ativação com nêutrons (AAN) é uma ferramenta particularmente poderosa para análises geoquímicas, uma vez que permite a determinação da maioria dos macroelementos, presentes a nível de % e, de grande parte dos microelementos ao nível µg g⁻¹ ou até mesmo abaixo da média das concentrações da crosta terrestre em uma única análise instrumental. Bulnayev[5], estudando a composição e distribuição de microelementos em sedimentos, conseguiu analisar Ce, Cs, Eu, Gd, Ho, Lu, Sb, Sm, Ta, Tb, Tm, U e Yb, os quais não tinham sido determinados empregando-se outras técnicas analíticas.

No presente trabalho, amostras de solo foram coletadas em 2 regiões de garimpo, a saber : Garimpo da Fofoca (Perfil A: 6 amostras em diferentes profundidades e Fáceis argila mosqueada: 3 amostras) e Garimpo Seta (1 amostra), na região de Tartarugalzinho, no Estado do Amapá. Esse estudo faz parte de um projeto multidisciplinar cujo objetivo vem a ser o "Estudo do Ciclo do Hg no Ecossistema da Floresta Amazônica"(FINEP/PADCT) (Figura 1). Nessa região estão sendo analisadas amostras de solos, sedimentos, ar, água, peixes e cabelos humanos em relação ao teor de Hg. Entretanto, existem poucas informações a respeito do teor de outros elementos que podem estar correlacionados com o Hg, principalmente nas amostras de solos e sedimentos.

No presente trabalho as amostras de solo foram submetidas a técnica de ativação neutrônica para a determinação multielementar e difração de raios X, para a determinação da composição mineralógica.



Figura 1. Mapa da região em estudo.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos padrões sintéticos. Os padrões sintéticos dos elementos analisados foram preparados pipetando-se 50 µL das soluções padrões dos elementos, em alguns casos soluções multielementares, sobre uma tira de papel de filtro Whatman nº 41, a qual foi deixada `a temperatura ambiente para sua secagem. Em seguida, essas tiras de papel foram acondicionadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico diluído e água destilada, e estes foram selados usando-se ferro de solda. Essas soluções foram preparadas dissolvendo-se os elementos forma па de sais ou óxidos. espectroscopicamente puros, em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas.

Como materiais de referência foram utilizados Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) e Soil 7 (IAEA), que não sofreram nenhum tratamento prévio.

Descrição das amostras. As amostras de solos foram coletadas em 2 regiões de garimpo: Fofoca e Seta. No garimpo da Fofoca foi amostrado um perfil de solo e diferentes fáceis de um nível de argila mosqueada. No garimpo Seta foi amostrada uma couraça desenvolvida sobre quartzito. A TABELA 1 apresenta a descrição das amostras.

As amostras coletadas foram congeladas e transportadas até o Departamento de Geologia Geral (IG/USP), onde foram tratadas. As amostras foram separadas, por peneiramento, em : >2mm(descartada) e <2mm que foi moída a 0,062 mm. Essa fração foi escolhida em função de trabalhos prévios que indicam ser a mais adequada para o estudo de amostras de solo [6]. Uma alíquota da fração foi submetida `a difratometria de raios-X e duas outras foram enviadas para análise de Hg (técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio no CENA/USP) e determinação multielementar (por AANI no IPEN/CNEN-SP). Os resultados para Hg serão divulgados numa publicação que tratará especificamente do tema.

TABELA 1. Descrição das amostras de solo analisadas no presente trabalho.

CÓDIGO	PERFIL A - GARIMPO DA FOFOCA
A1	latossolo amarelo homogêneo - 0-1 m
A2	concentração localizada de ferro, 2m
A3	concentração localizada de ferro mais
	acentuada, 3m
A4	cascalheira, 3,8m
A5	nível ferruginizado, 4m
A6	rocha alterada, 4,5m
A7	rocha alterada. 5,5m
	FÁCEIS ARGILA MOSQUEADA -
	GARIMPO DA FOFOCA
B 1	argila cinza
B2	concreções ferruginosas
B 3	argila creme de revestimento
	COURAÇA - GARIMPO SETA
C1	couraça sobre quartzito

Irradiação das amostras e padrões. Na AANI, amostras, materiais de referência e padrões sintéticos foram irradiados no reator IEA-R1 do IPEN por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹.

Foram realizadas 2 séries de contagens, uma cerca de 7 dias após a irradiação, com um tempo de contagem de aproximadamente 2 horas, quando foram determinados os seguintes elementos: As, Br, Hf, K, La, Lu, Nd, Sb, Sm e U.

A segunda contagem foi feita após um período de 20 dias de resfriamento e um tempo de contagem de aproximadamente 4 horas. Os seguintes elementos foram determinados: Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Yb, Zn e Zr.

Contagens. As medidas da atividade gama induzida foram feitas em um sistema de espectrometria gama de alta resolução com detector de Ge hiperpuro GEM 20190 ligado a uma placa ORTEC 8K e eletrônica associada, com resolução de 1,81 keV para o pico de 121.97 keV do ⁵⁷Co e 2,28 keV para o pico de 1332,49 keV do ⁶⁰Co.

Utilizou-se o programa de computação VISPECT2, em linguagem TURBO BASIC para processamento dos espectros.

Análise por difração de raios X. As amostras de solo em pó foram submetidas à difração de raios X, usando-se um difratômetro Philips com tubo de Cu, de 3 a 80° , à velocidade de 0.02° por segundo, no IG/USP.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação à análise mineralógica, observou-se que as amostras são constituídas por quartzo e mica como minerais residuais e caolinita, goethita e hematita como minerais neoformados. O perfil A é tipicamente laterítico, com concentração de ferro em direção ao topo, sob forma de goethita e hematita (TABELA 2).

TABELA 2. Resultados obtidos na análise mineralógica das amostras de solo por difração de raios X.

Amostra	Quartzo	Goethita	Hematita	Caolinita	Mica
A1	+++	(+)	-	(+)	-
A2	+++	(+)	(+)	(+)	(+)
A3	+++	(+)	-	+	(+)
<u>A4</u>	+++	(+)	(+)	(+)	(+)
A5	+++	+	(+)	+	++
A6	+++	-	-	+	+
A7	++	-	-	+	+++
B1	+++	(+)	+	++	++
B2	+++	(+)	-	++	+
B3	+++	-	-	++	++
C1	+++	++	+	++	(+)

+++ -dominante; ++ - abundante: + - presente: (+) - traços: - ausente.

Nas Figuras 2 e 3 encontram-se apresentados os resultados das análises dos materiais de referência Buffalo River Sediment e Soil 7, respectivamente. Os resultados apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 10% e erros relativos inferiores a 15%, mostrando dessa forma a precisão e a exatidão do método.



Figura 2. Normalização do Valor Obtido neste trabalho com os valôres certificados no material de referência Buffalo River Sediment.

a second of the second second



Figura 3. Normalização do Valor Obtido neste trabalho com os valores certificados no Material de Referência Soil 7.

Com relação à análise multielementar por AAN, pôde-se verificar a potencialidade da técnica permitindo a determinação de cerca de 25 elementos, numa análise puramente instrumental (TABELAS 3 e 4).

A TABELA 3 apresenta os resultados obtidos para as amostras B1, B2 e B3 (Garimpo Fofoca) e para a amostra C (Garimpo Seta). Verificou-se que as amostras B1 e B3 são bastante semelhantes e que a amostra B2 apresenta-se mais enriquecida nos elementos As, Fe e Sb. A amostra B2 se encontra empobrecida na maior parte dos outros elementos (litófilos). A couraça do Garimpo Seta (amostra C1) apresentou-se mais enriquecida nos elementos As, Cr, Fe, Hf, La, Sb, Ta, Th, U e Zr que a couraça do Garimpo Fofoca (amostra. B2).

Comparando-se os teores médios dos elementos na crosta terrestre apresentados por Taylor e MacLennan [7] com os teores encontrados nos solos do presente trabalho. verificou-se para as amostras do perfil A (TABELA 4), um enriquecimento dos elementos As, Ce, Cs, Hf, La, Lu. Nd, Rb, Sb, Se, Sm, Ta, Th, U, Yb e Zr. Os elementos Co, Cr. Eu, Fe, Na, Sc, Tb e Zn encontraram-se ligeiramente empobrecidos. Essa assinatura geoquímica é característica de solos derivados da alteração de rochas ácidas. Comparando-se com os resultados obtidos para as amostras B1, B2 e B3 (TABELA 3) com o clarke [7], observou-se um enriquecimento nos elementos As, Hf, K, Rb, Th e U, confirmando a proveniência granítica. Os demais elementos se mostraram empobrecidos. A amostra C se mostrou empobrecida nos elementos Co, Cr, Cs, Eu, K, Na, Rb, Sc, Sm e Zn em relação ao clarke. Os demais elementos se mostraram enriquecidos ou próximos do teor apresentado por Taylor & MacLenann [7], para média da crosta terrestre.

Foi efetuada Análise Fatorial Varimax modo R (entre variáveis) para os teores das 10 amostras analisadas. O Fator 1 indica comportamento semelhante do Eu, Hf e Tb, de um lado, e Ba e Sc, de outro. O Fator 2 aponta para um comportamento semelhante de As, Cr e Fe. O Fator 3 reúne As e Se. O primeiro fator diz respeito à assinatura geoquímica de rochas ácidas. Os dois últimos devem estar relacionados à mineralização.

. . . .

TABELA 3. Resultados obtidos, em $\mu g g^{-1}$, na análise das amostras de solo por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (Garimpo Fofoca e Seta).

Elem	B1	B2	B 3	C1	
As	5,8 ± 0,9	30.9 ± 4.6	6.3 ± 0.9	321 ± 48	
Ba	1083 ± 222	898 ± 185	1273 ± 261	368 ± 76	
Br	0,76 ± 0,03	$0,90 \pm 0,10$	$1,0 \pm 0,2$	2.8 ± 0.6	
Ce	$25,7 \pm 0,6$	22.5 ± 0.5	37,4 ± 0,9	48,9 ± 1,2	
Со	1.18 ± 0.04	$1,05 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0.05$	1,40±0,02	
Cr	$4,7 \pm 0,3$	7,9 ± 0,5	8,3 ± 0,6	$77,2 \pm 5.2$	
Cs	$1,29 \pm 0,02$	0,87 ± 0,01	$1,69 \pm 0,02$	1.94±0,03	
Eu	$0,39\pm0.01$	$0,28 \pm 0,03$	$0,49 \pm 0,05$	0.59±0.02	
Fe(%)	1.32 ± 0,01	7,88 ± 0,07	1.35 ± 0.01	13.9 ± 0,4	
Hſ	4,25 ± 0,04	$3,98 \pm 0,04$	5,44 ± 0,05	13,8 ± 0.1	
K(%)	1,92 ± 0,08	$1,43 \pm 0,06$	$2,41 \pm 0,10$	0,64±0.03	
La	11,8 ± 0,10	11,1 ± 0,10	16,9 ± 0,1	26.2 ± 0.2	
Lu	0,31 ± 0,10	0,30 ± 0,09	$0,4 \pm 0,1$	0.4 ± 0.1	
Na	49 0 ± 32	384 ± 25	61 <u>2</u> ± 39	248 ± 16	
Nd	10.8 ± 0.8	9,6 ± 1,0	14,2 ± 1.1	15.4 ± 1,2	
Rb	$48,5 \pm 2,1$	36,9 ± 1,6	64,3 ± 2,7	25,4 ± 1,1	
Sb	$0,23 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0.02$	1.32±0.04	
Sc	24.7 ± 0.8	24.6 ± 0.8	29.6±1,0	20.7 ± 0.7	
Se	-	1,3 ± 0,5	-	3.5 ± 1,3	
Sm	1.58 ± 0.07	$1,46 \pm 0,07$	$2,18\pm0,10$	2.7 ± 0.1	
Та	$0,58\pm0,05$	$0,51 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0.06$	2.3 ± 0.1	
Tb	$0,20 \pm 0,06$	0.08 ± 0.04	0,23 ± 0,06	•	
Th	3,60 ± 0,11	4.78 ± 0,14	5,4 ± 0,2	30.7 ± 0.9	
U	$1,4 \pm 0,2$	1.62 ± 0.07	1.84 ± 0.09	4.9 ± 0.5	
Yb	1.34 ± 0.05	$1,13 \pm 0.05$	1.49 ± 0.06	2.5 ± 0.1	
Zn	-	+	-	38.3 ± 2.1	
Zr	81,0 ± 0,1	46.51±0.06	47.30±0,06	234,0±0.3	

- abaixo do limite detecção

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à FINEP e CNPQ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Bode, P., Hoffman, E.L., Lindstrom, R.L.; Parry, S.J. Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory, IAEA-TECDOC-564, 1990.

[2] Robinson, L., Dyer, F.F., Combs, D.W., Wade, J.W., Teasley, N.A., Carlton, J.E., Ondracek, A.I., Stokely, J.R. Determination of Hg and other elements in soils using Neutron Activation Analysis, J. of Radioanal. Nucl. Chemistry, Articles, vol 179(2), p. 305-313, 1988.

[3] Hoffman, E.L. Instrumental Neutron Activation Analysis in Geoanalysis. J. Geochem. Expl. 44, p. 297-302, 1992.

[4] Parry, S.J. The role of Neutron Activation Analysis with Radiochemistry in Geoanalysis. J. Geochem. Expl., 44, p. 321-33, 1992.

[5] Bulnayev, A.I. Neutron Activation Analysis Investigation of the Composition and Geochemical Peculiarities of Lake Baikal Bottom Sediments. Analyst. vol. 120, p.1445-1452, 1995.

[6] Gonçalves, C., Fávaro, D.I.T., Vasconcellos, M.B.A., Oliveira, S.M.B. Determinação de Metais Pesados e Outros Elementos de Interesse em Amostras de Solo provenientes da Serra do Navio, Amapá, Por Ativação com Nêutrons. Anais do VI Congresso de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 1996.

[7] Taylor, S.R. & MacLennan, S.M. The Continental Crust : its composition and evolution. Blackwell Scientific, Palo Alto, CA, 1985.

ABSTRACT

In the present paper, soil samples collected in the Tartarugalzinho region, State of Amapá, were analyzed by instrumental neutron activation analysis. The concentration of about 24 elements such as: As, Ba, Br. Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Zr e Zn could be determined. The soil samples, collected near gold mining activities, were separated into fractions smaller than 2 mm and powdered to the granulometry of 200 mesh and homogeneized. Analysis of the reference materials Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) and Soil 7 (IAEA) showed the accuracy and precision of the method.

Elem.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	Taylor & McLennan
As	19 ± 2	62 ± 3	23 ± 3	17 ± 2	977 ± 105	13 ± 1	15 ± 2	1.0
Ba	174 ± 4	153 ± 4	283 ± 29	163 ± 17	315 ± 32	n.d.	2010 ± 205	425
Br	6,5 ± 1,6	4.70 ± 0.05	4 ± 1	$0,70 \pm 0,18$	3,6 ± 0,9	0.37 ± 0.05	n.d.	2.5
Се	50 ± 4	44 ± 4	47 ± 2	108 ± 4	56 ± 2	58 ± 2	133 ± 5	33
Со	$2,60 \pm 0,05$	0,42±0,05	$2,04 \pm 0.02$	1,64 ± 0,01	1,78 ± 0,02	$2,00 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0.01$	23
Cr	74 ± 5	127 ± 9	79 ± 8	67 ± 7	122 ± 12	39 ± 4	59±6	185
Cs	$2,35 \pm 0,09$	1,78 ± 0,07	$1,69 \pm 0,09$	0,46 ± 0,03	1,66 ± 0,09	1,19 ± 0,07	$3,3 \pm 0,2$	1,0
Eu	$0,62 \pm 0,02$	0.59 ± 0,02	0,58 ± 0,01	$0,53 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0.01$	1,1
Fe(%)	3,29 ± 0,07	$12,4 \pm 0.3$	$5,02 \pm 0,05$	$2,64 \pm 0,03$	$13,6 \pm 0,1$	1.04 ± 0.01	$1,93 \pm 0,02$	7,06
Hf	$32,9 \pm 0,9$	n.d.	$29,08 \pm 0,06$	24.0 ± 0.02	$24,5 \pm 0,02$	28,5±0,3	20.5 ± 0.2	3,0
K(%)	$0,22 \pm 0,01$	0,36 ± 0,01	0.73 ± 0.02	$0,38 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,04$	1.16 ± 0.03	5,8 ± 0,1	0,9
La	$25,4 \pm 0,2$	22.6 ± 0.3	24.9 ± 0.7	54,7 ± 1,5	$29,5 \pm 0,8$	30,5±0,8	64.2 ± 0.70	16
Lu	1.2 ± 0.3	0,77 ± 0,03	0,8 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0,6 ± 0,2	$0,7 \pm 0,2$	0.49 ± 0.05	0.3
Na	233 ± 3	247 ± 3	334 ± 13	123 ± 5	375 ± 15	312 ± 12	944 ± 37	2,3 (%)
Nd	18 ± 2	18,6± 0,4	17 ± 1	26 ± 4	19 ± 2	18 ± 2	51 ± 3	16
Rb	$15,39 \pm 0,09$	15,80 ±0,09	31 ± 1	$9,5 \pm 0.4$	58 ± 2	49 ± 2	255 ± 10	32
Sb	0,57 ± 0,01	$1,43 \pm 0,04$	$0,71 \pm 0.02$	0,43 ± 0,01	4,1 ± 0,1	0.52 ± 0.02	$0,47 \pm 0.02$	0.2
Sc	10.9 ± 0.6	17,3 ± 0,9	$12,3 \pm 0,4$	7.5 ± 0,3	$17,0 \pm 0,6$	$9,4 \pm 0,3$	15.6 ± 0,5	30
Se	1.4 ± 0.7	$2,8 \pm 1,3$	1,6 ± 0,7	2.4 ± 1.1	$2,7 \pm 1,2$	1,8 ± 0,3	n.d.	0,05
Sm	6.4 ± 0.3	5,8 ± 0.2	$10,10 \pm 0.05$	12.5 ± 0.07	9,39 ± 0,05	9,61 ± 0,06	24.9 ± 0.1	3,5
Та	$2,55 \pm 0,05$	2.31 ± 0.05	$2,15 \pm 0.07$	5.0 ± 0.2	$2,47 \pm 0.09$	2.9 ± 0.1	$1,94 \pm 0.08$	1,0
Tb	0.63 ± 0.03	0.58 ± 0.04	0.48 ± 0.04	0.35 ± 0.03	$0,45 \pm 0,07$	0,47 ± 0,04	0,38 ± 0,06	0,6
Th	<u>19 ± 1</u>	23±1	23.1 ± 0.2	18.9 ± 0.1	41.1 ± 0.3	25.2 ± 0.2	$71,7 \pm 0.5$	3,5
U	$5,1 \pm 0,2$	5,6 ± 0,2	6.9 ± 0.2	$3,8 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	4,6 ± 0,2	$7,9 \pm 0,3$	0,91
Yb	4.8 ± 0.4	$4,1 \pm 0.3$	4.0 ± 0.5	2.6 ± 0.2	$3,3 \pm 0,3$	3,73 ± 0,06	2.5 ± 0.5	2,2
Zn	64 ± 5	96±7	48 ± 2	49 ± 2	36 ± 2	30 ± 1	31 ± 2	80
Zr	611 ± 39	541 ± 34	628 ± 67	465 ± 50	543 ± 58	643 ± 69	577 ± 62	100

TABELA 4. Resultados obtidos, em µg g⁻¹, em amostras de solo coletadas à diferentes profundidades, no Garimpo Fofoca. por Ativação Neutrônica Instrumental

n.d. - não determinado

.

. •

· .

.