



DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SEDIMENTOS DA SALINA DO MEIO, PANTANAL DA NHECOLÂNDIA, MS

Favaro D. I. T.¹, Damatto, S. R.², Silva P. S. C.², Sakamoto A. Y.³, Mazzilli B. P.²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), Centro do Reator de Pesquisa, Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica LAN, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, defavaro@ipen.br

²Centro de Metrologia das Radiações, Divisão de Radiometria Ambiental, IPEN, damatto@ipen.br

³DCH/CPTL, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Três Lagoas, MS, sakamoto@ceul.ufms.br

Palavras-chave: Sedimentos, Elementos Terras Raras, Ativação Neutrônica, Pantanal

INTRODUÇÃO

Os ETRs têm sido largamente usados como indicadores geoquímicos em sedimentos. Esses elementos apresentam pequenas diferenças em suas propriedades químicas, permitindo somente um fracionamento limitado durante o intemperismo e sedimentação. 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).

O Pantanal Mato-grossense, situado no centro geográfico da América do Sul, é reconhecido como a maior e mais complexa zona úmida contínua de água doce do planeta. A região é uma planície aluvial influenciada por rios que drenam a bacia do Alto Paraguai, onde se desenvolve uma fauna e flora de rara beleza e abundância. A maior parte dos solos do Pantanal é arenosa e suportam pastagens utilizadas pelos herbívoros nativos e pelo gado bovino, introduzido pelos colonizadores da região (Alho *et al.*, 1988).

O rio Paraguai e seus afluentes percorrem o Pantanal e devido à baixa declividade da planície no sentido norte-sul e leste-oeste, a água que cai nas cabeceiras do rio Paraguai chega a gastar quatro meses ou mais para atravessar todo o Pantanal, formando diversos tipos de ecossistemas como campos inundáveis e ambientes aquáticos, com lagoas de água doce ou salobra, rios, vazantes, etc. Cerca de 30% da superfície do Pantanal é inundada na estação chuvosa, quando as águas do Rio Paraguai podem subir mais de 4 metros acima do nível da estação seca. A evaporação é elevada durante o ano todo.

Segundo a EMBRAPA, o Pantanal Mato-Grossense é dividido em 11 pantanais (sub-regiões), cada um com características próprias de solo, vegetação e clima e, entre eles encontra-se o Pantanal da Nhecolândia, que representa 17,8% da área do Pantanal. (<http://www.cpap.embrapa.br/unidade.html>).

A hidrografia da Nhecolândia é caracterizada pela presença de milhares de lagoas, às vezes salinas, relacionadas a uma topografia extremamente suave e à distribuição da vegetação, compondo dois sistemas "Cordilheira/Salina" e "Vazante/Baia". As cordilheiras são cordões alongados, arenosos, com 4 a 6m de altura, recobertos por uma vegetação arbórea densa. Nas últimas décadas, toda a região do Pantanal vem sofrendo agressões pelo homem, pela ausência de um planejamento de ocupação do solo, pela implantação de projetos continentais de desenvolvimento, pela expansão

da agricultura e da pecuária, pela utilização excessiva de agrotóxicos e fitosanitários, pela poluição urbana, pela exploração de ouro e diamante, pelo turismo não controlado etc (Sakamoto *et al.*, 1997).

Apesar da importância do Pantanal e do grande número de pesquisas já realizadas, ele continua sendo um meio pouco conhecido o que aumenta a possibilidade de sua degradação decorrente de ocupação e usos inadequados.

O presente trabalho é parte de um projeto maior que visa conhecer o funcionamento do ecossistema da Nhecolândia, uma sub-região do Pantanal (Barbiéri *et al.*, 2000, Queiroz Neto *et al.*, 2000) e tem como objetivo apresentar dados de concentração para os elementos terras raras de dois testemunhos coletados na Salina do Meio e um no Banhado, Pantanal da Nhecolândia.

MATERIAL E MÉTODOS AMOSTRAGEM

Foram coletados manualmente 2 testemunhos em novembro/2001 na Salina do Meio, um na área marginal e outro no centro, com lâmina d'água de cerca de 70cm, usando-se um tubo de PVC de uma polgada de diâmetro. O testemunho da margem da salina foi identificado como SM1 (57cm de profundidade) e o do centro da salina como SM2 (44cm). Outro testemunho (81cm) foi coletado na baía (B5), lagoa temporária de água doce. Os testemunhos foram seccionados a cada dois centímetros, resultando em 29 amostras para o testemunho SM1, 23 para o SM2 e 41 para o testemunho B5. As amostras foram pesadas e secas em estufa a 60°C e peneiradas em malha 0,090mm (170 mesh) com água desmineralizada, secas e finalmente homogeneizadas em almofariz de ágata.

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Os elementos terras raras (ETR) foram determinados pela técnica de ativação neutrônica instrumental (AANI), para os testemunhos SM1, SM2 e B5. Para a análise, cerca de 200 mg das amostras de sedimentos (duplicatas), 150 mg dos materiais de referência e padrões sintéticos dos elementos de interesse, foram submetidos à irradiação por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$, no reator de pesquisas do IPEN. Para validação dessa metodologia, foram usados materiais de referência BEN (Basalt) e Soil-7 (IAEA) (Larizzatti *et al.*, 2001).

10945



RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 apresenta os valores da razão ETR leves/ETR pesados (ETRL/ETRP), para os três testemunhos analisados.

Observa-se um enriquecimento das ETRs leves com o aumento da profundidade, para os testemunhos SM2 e B5.

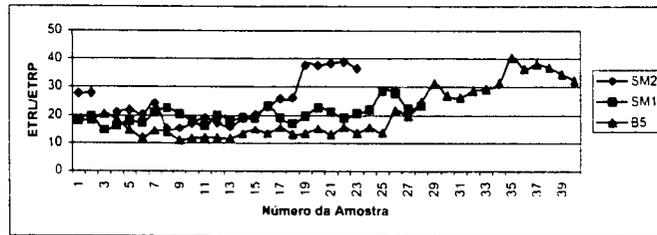


Figura 1. Razões ETR leves/ETR pesados obtidas com os dados dos testemunhos B5, SM1 e SM2.

A figura 2 apresenta os resultados das análises de agrupamento para os ETRs, nos 3 testemunhos analisados. Para o testemunho B5, a análise de agrupamento permitiu a separação das amostras em 2 grupos distintos: grupo 1, composto pelas amostras B5-01 a B5-25 e o grupo 2, pelas amostras B5-26 a B5-41. Para

as amostras do testemunho SM1, também foi possível a separação em 2 grupos: grupo 1 contendo as amostras de 01 a 12 e o grupo 2, de 13 a 29. Já para o testemunho SM2, a análise de agrupamento permitiu a separação em 3 grupos distintos: grupo 1 (SM2-01 a 24), grupo 2 (SM2-26 a 34) e finalmente o grupo 3 (SM2 36 a 44).

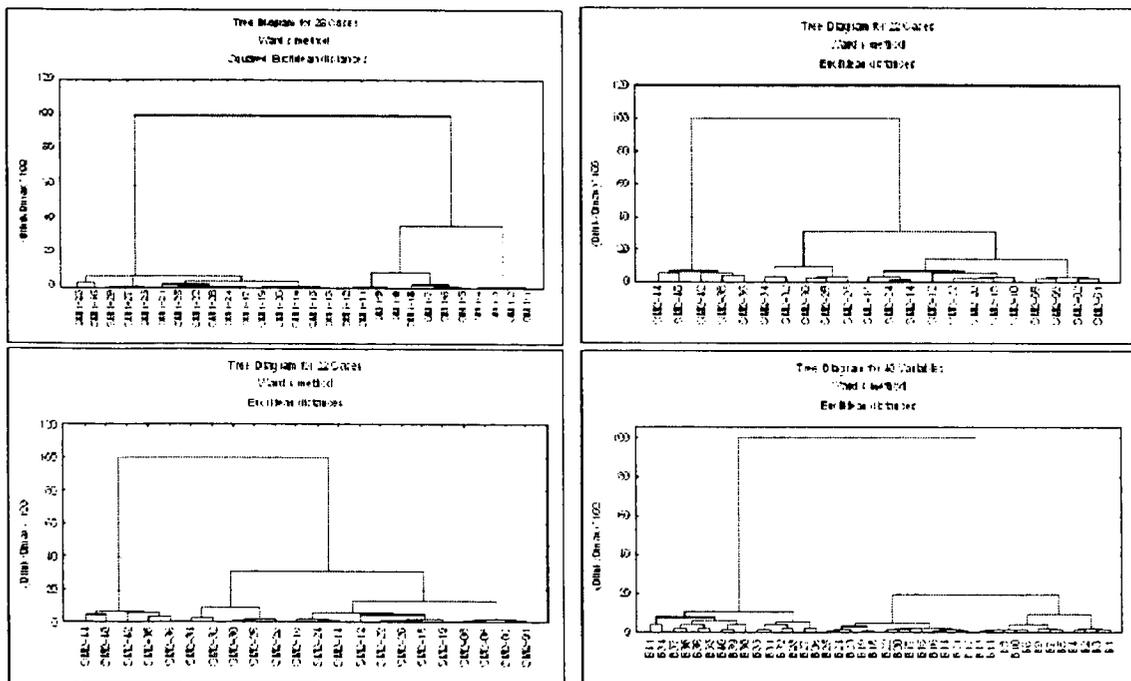


Figura 2. Análise de Agrupamento para os ETR, nos 3 testemunhos analisados B5, SM1 e SM2.

A tabela 1 apresenta os valores de concentração médios para os ETRs, nos grupos identificados pela análise de agrupamento. Observa-se que há uma grande variação de concentração para os ETRs (ΣETR) com o aumento da profundidade, em todos os 3 testemunhos analisados. Mostra, também, os valores de (ΣETR), $(La/Sm)_N$, $(La/Yb)_N$, $(ETRL/ETRP)$ e Ce/Ce^* . Para o

procedimento de normalização, utilizaram-se os valores de concentrações médios dos ETRs do NASC (North American Shale Composite) (Taylor & McLennan, 1985): $La = 32 \text{ mg kg}^{-1}$, $Ce = 73 \text{ mg kg}^{-1}$, $Nd = 33 \text{ mg kg}^{-1}$, $Sm = 5,7 \text{ mg kg}^{-1}$, $Eu = 1,24 \text{ mg kg}^{-1}$, $Tb = 0,85 \text{ mg kg}^{-1}$, $Yb = 3,1 \text{ mg kg}^{-1}$, $Lu = 0,48 \text{ mg kg}^{-1}$.



Tabela 1. Concentração média (mg kg⁻¹) dos ETRs nos sedimentos e os valores normalizados pelo NASC, para os grupos obtidos a partir da análise de agrupamento

Amostragem	B5		SM1		SM2		
	01- 25 cm	26 - 41 cm	01 - 12 cm	13 - 29 cm	01 - 24 cm	26 - 34 cm	36 - 44 cm
La	8,3	16,1	5,7	9,7	9,7	17,1	28,1
La(N)	0,29	0,76	0,18	0,30	0,30	0,54	0,88
Ce	21,0	55,3	14,0	23,5	24,2	45,6	86,9
Ce(N)	0,17	0,49	0,19	0,32	0,33	0,62	1,19
Nd	5,5	16,3	5,7	9,4	11,0	15,1	30,9
Nd(N)	0,27	0,53	0,17	0,28	0,33	0,46	0,94
Sm	1,52	3,02	1,15	1,68	1,70	3,06	5,56
Sm(N)	0,29	0,61	0,20	0,29	0,30	0,54	0,98
Eu	0,35	0,76	0,27	0,36	0,40	0,65	1,55
Eu(N)	0,33	0,59	0,22	0,29	0,32	0,53	1,25
Tb	0,28	0,50	0,21	0,30	0,31	0,48	0,77
Tb(N)	0,63	0,71	0,25	0,36	0,37	0,56	0,90
Yb	1,96	2,19	1,81	2,53	1,80	2,61	2,85
Yb(N)	0,72	0,76	0,58	0,82	0,58	0,84	0,92
Lu	0,35	0,36	0,29	0,44	0,31	0,46	0,44
Lu(N)	0,72	0,76	0,61	0,91	0,31	0,46	0,44
Σ ETR	39	95	29	48	25	40	71
(La/Sm)N	1,01	1,26	0,89	1,08	1,10	1,00	0,94
(La/Yb)N	0,41	1,03	0,31	0,37	0,53	0,63	0,96
ETRL/ETRP	13,7	16,3	10,2	12,2	8,3	8,5	11,7
Ce/Ce*	1,27	1,52	2,44	2,46	1,07	1,22	1,33

A anomalia de Ce foi calculada pela equação:
 $Ce/Ce^* = 3(Ce/Ce_N) / (2(La/La_N) + (Sm/Sm_N))$; N representa a concentração do elemento no NASC.

A figura 3, apresenta o padrão de distribuição dos valores de ETR normalizados pelos condritos, para os 3 testemunhos analisados. Os padrões de distribuição dos ETR entre os três testemunhos é semelhante para as terras raras leves, no entanto pode-se observar (Fig. 3) que nos testemunhos B5 e SM1, que foram coletados em regiões sujeitas a períodos de estiagem, a remoção dos ETRP é menos efetiva que no testemunho SM2, que é menos afetado por períodos de seca. Observa-se também uma anomalia positiva de Ce nos três testemunhos (Tab. 1).

Os resultados indicam que se trata de um ambiente redutor que favorece a remobilização de argilas por processos hidromórficos que, segundo Sakamoto et al. (1997), é uma condição característica do Pantanal da Nhecolândia. A razão dos somatórios ETRL/ETRP aumenta com a profundidade indicando que nas camadas superficiais ocorre lixiviação preferencial dos ETRL.

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. No ponto B5, em profundidades superiores a 25cm ocorre um aumento significativo nas concentrações de todos os elementos e um enriquecimento preferencial em ETRL, como pode ser observado pela razão (La/Yb)_N (Tabela 1). No testemunho SM1 observa-se um comportamento semelhante, enquanto que no testemunho SM2 pode-se identificar uma zona de transição, de 26 a 43 cm, onde as concentrações, o somatório dos ETRL e a razão La/Yb apresentam valores intermediários entre o topo e o fundo do testemunho, provavelmente, devido à influência da coluna de água permanente.

CONCLUSÕES

O padrão de distribuição dos ETRs pode ser utilizado como indicador geoquímico em sedimentos. Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que as condições redutoras dos ambientes estudados favorecem a remobilização das terras raras leves devido a processos hidromórficos.

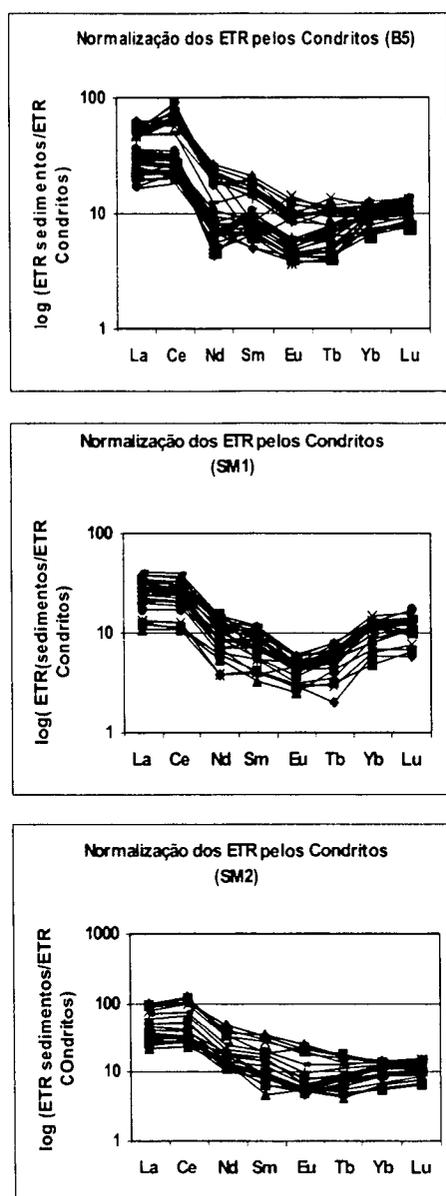


Figura 3. Normalização dos valores de ETR em relação aos Condritos

REFERÊNCIAS

- Alho, C.J.R., Lacher, T.E., Gonçalves, H.C. (1988). Environmental degradation in the Pantanal ecosystem. *Bioscience* 38(3): 164-171.
- Barbiéri, L., Queiroz Neto, J. P., Ciornei, G., Sakamoto, A., Capellari, B. (2000). Geoquímica das águas de superfície e dos lençóis freáticos da Nhecolândia, Pantanal de Mato Grosso (MS, Brasil). III Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os desafios do novo Milênio. Corumbá, MS. Embrapa - CPAP/UFMS/Campus de Corumbá. 27 a 30 de novembro.
- Larizzatti, F.E.; Fávoro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P.; Piovano, E.L. (2001). Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata, Córdoba, Argentina. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(1), 263-268.
- 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(3), 531-535.
- Queiroz Neto, J.P., Lucati, H.M., Sakamoto, A.Y. (2000). Granulometria dos solos arenosos da lagoa do Meio (Fazenda Nhunirim, Embrapa Pantanal). III Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os desafios do novo Milênio. Corumbá, MS. Embrapa CPAP/UFMS/Campus de Corumbá. 27 a 30 de novembro.
- Sakamoto, A. Y., Fernandes, E., Queiroz Neto, J.P., Lucati, H.M., Capellari, B. Configuração e Dinâmica Hidrológica do pantanal da Nhecolândia (MS). (1997) VII Simpósio Brasileiro de Geografia Aplicada, Curitiba, PR de 11 a 16 de outubro.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca., p. 25-27.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v.72, p.175-191.