



APLICAÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA À INVESTIGAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO VILA NOVA E VALE DO RIO AMAPARI, AMAPÁ - BRASIL

C. Gonçalves¹, D.I.T. Fávoro¹, A.J. Melfi², S.M.B. de Oliveira³, M.B.A. Vasconcellos¹, M.C. Forti⁴, A.H. Fostier⁵, J.R.D. Guimarães⁶, R. Boulet⁷

¹Supervisão de Radioquímica - IPEN/CNEN, Caixa Postal 11.049, CEP: 05422-970, São Paulo, SP

²Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ-USP e NUPEGEL-USP, Caixa Postal 9, CEP 13418-900, Piracicaba, SP

³Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências-USP, Caixa Postal 11.348, CEP 05422-970, São Paulo, SP

⁴Divisão de Ciências Atmosféricas, INPE/MCT e NUPEGEL - USP, Caixa Postal 9, CEP 13418-900, Piracicaba, SP

⁵Laboratório de Química Analítica, CENA-USP, CEP 13418-900, Piracicaba, SP

⁶Laboratório de Radioisótopos, Instituto de Biofísica - UFRJ, Bloco G, CCS, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ

⁷Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera-USP e IRD-França

Recebido em 12/98; aprovado para publicação em 04/00

ABSTRACT

Soil and sediment samples, collected in two different regions from Amapá State, Vila Nova river basin and Amapari river valley, were separated in the sandy and muddy fractions. Neutron activation analysis (NAA) was applied to analyse the samples, making possible to quantify 32 elements, including mercury, in both fractions. Precision and accuracy of instrumental NAA were verified by means of analysis of the NIST SRM 2704, IAEA Soil-7 and GSJ JB-1 reference materials. For the radiochemical procedure, the reference materials NIST SRM 2704 and BCR CRM 280 for sediments and USGS GXR-5, for soils were analyzed. The detection limits of the elements analyzed are presented. The samples were also submitted to X-ray diffraction, in order to determine the mineralogical composition. With the multielemental results, it was observed their behaviour according to grain size and applied Varimax (R mode) rotation factorial analysis to verify geochemistry signature of the soils and sediments from both studied regions. Hg levels in soil and sediment samples from both studied areas are higher than crustal average.

RESUMO

Amostras de solo e sedimento, coletadas em duas regiões distintas do Amapá, bacia do rio Vila Nova e vale do rio Amapari, foram separadas nas frações granulométricas areia e silte+argila. A estas amostras aplicou-se o método de ativação neutrônica (AAN), o qual permitiu a quantificação de 32 elementos, inclusive mercúrio, em ambas as frações. A validação da metodologia foi realizada por meio da análise dos materiais de referência NIST SRM 2704, GSJ JB-1 e IAEA Soil-7 na AAN instrumental, e para a AAN com separação radioquímica, pelos materiais NIST SRM 2704 e BCR CRM 280 para sedimentos e USGS GXR-5 para solos. Apresentam-se os limites de detecção para os elementos analisados no presente trabalho. As amostras foram também submetidas à difração de raios-X, para análise mineralógica. Com os resultados obtidos, pôde-se observar o comportamento dos elementos com a granulometria e aplicar a análise fatorial de componentes principais com rotação Varimax (modo R) para estabelecer a assinatura geoquímica dos solos e sedimentos das regiões investigadas. Verificou-se que o Hg está presente nos solos e sedimentos nas áreas estudadas, em teores superiores à média crustal.

INTRODUÇÃO

A intensa utilização de Hg para amalgamação do ouro nas áreas de garimpo no estado do Amapá ocasionou grande impacto ambiental na região. Para estudá-lo, foram investigadas amostras de solos e sedimentos provenientes de áreas afetadas e não afetadas diretamente pela ação garimpeira, tais como a bacia do rio Vila Nova e a bacia do Igarapé Pedra Preta,

no vale do rio Amapari, respectivamente (Fig. 1). Além do Hg, foram dosados os teores de outros elementos maiores e traços, com a finalidade de determinar a assinatura geoquímica dos solos e sedimentos. Para esse fim, foram desenvolvidas técnicas de análise por ativação neutrônica instrumental que possibilitaram a determinação da maioria dos elementos maiores e vários elementos-traços, incluindo os elementos terras-raras.

Para o Hg, foi necessário o desenvolvimento de técnica de separação radioquímica, descrita no trabalho de Gonçalves & Fávoro (1997).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Foram realizadas três campanhas de amostragem: a primeira

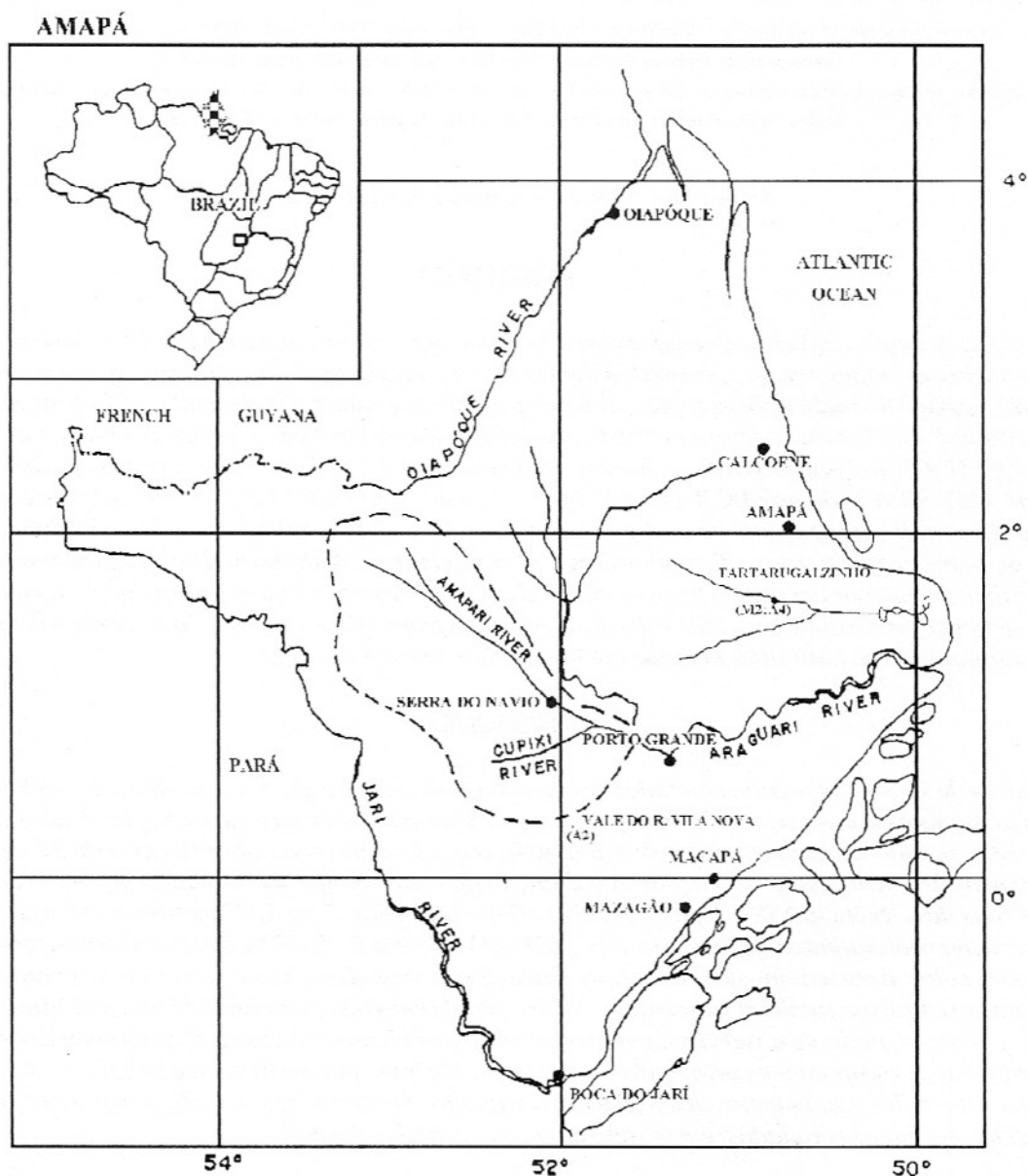


Figura 1 - Mapa da área estudada.

em julho de 1994, a segunda em março de 1995 e a terceira em julho de 1996, findando o trabalho. A descrição das amostras é apresentada na Tabela 1.

As amostras foram coletadas em sacos de polietileno e mantidas congeladas até a chegada ao laboratório. A preparação envolveu separação, por peneiramento sob fluxo d'água, das frações silte+argila (<63 µm) e areia (entre 2 mm e 63 µm). Essas frações foram analisadas separadamente, a fim de verificar a variação do comportamento dos elementos analisados com a granulometria.

As duas frações obtidas foram secas em estufa a 50°C e homogeneizadas, sendo, em segui-

da, armazenadas em sacos de polietileno e analisadas na Super-
visão de Radioquímica do IPEN, pelo método de ativação neutrônica (AAN). A secagem a 45-50°C é recomendada para evitar perda de Hg por volatilização.

Metodologia

Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

No presente trabalho, utilizou-se o método de AAN comparativo, segundo o qual amostras e padrões contendo quantidades conhecidas dos elementos de interesse são irradiados simultaneamente, sob um fluxo de nêutrons, ocor-

rendo a formação de isótopos radioativos, por meio de reações nucleares. Uma vez que cada isótopo produzido no processo de ativação possui características de emissão próprias (meia vida e energia das partículas ou radiação gama emitidas) é possível efetuar determinações quantitativas da concentração por comparação com padrões. O método de ativação neutrônica tem sido extensivamente empregado em estudos geoquímicos devido à viabilidade de se quantificar, em uma única análise instrumental, muitos elementos, com precisão da ordem de 1% e exatidão ao redor de 10%, sem requisitar qualquer procedimento de digestão prévio (Bulnayev, 1995; Robinson *et*

Tabela 1 - Amostras de solo e sedimento coletadas neste trabalho.

Localização	Amostra	Descrição	Período de coleta	
Vale do rio Amapari	SDPP001	sedimento de fundo do Igarapé Pedra Preta	Julho de 1994	
	SDAP001			
	SDAP002			
	SDAP003	sedimento de fundo do Rio Amapari		
	SDAP004			
	SN1	solo coletado em 3 profundidades: 0-10 cm, 40-50 cm e 160-170 cm	Julho de 1996	
	SN5	solo coletado nas profundidades: 0-20 cm, 200 cm e 400 cm		
	Bacia do rio Vila Nova	SLPP0201	solos superficiais da cabeceira do Igarapé Pedra Preta	Março de 1995
		SLPP0202		
		SLPP0203		
SLPP0204				
SLPP0205				
SDVN004		sedimentos de fundo do Rio Vila Nova, a montante do garimpo do Chicão	Julho de 1994	
SDVN001				testemunho recolhido à margem do rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão, fatiado em 3 partes: 20-30 cm, 10-20 cm, 0-10 cm
SDVN007				sedimentos de fundo do Rio Vila Nova, a jusante do garimpo do Chicão
VN2		VN2	solo sobre aluviões do Rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão, coletado nas profundidades 0-7 cm, 40-50 cm e 60-70 cm	Julho de 1994
			solo sobre embasamento - poço, dentro do garimpo do Vicente, coletado nas profundidades 0-10 cm e 200 cm	
	solo sobre embasamento, dentro do garimpo do Vicente, coletado nas profundidades 0-10 cm e 100 cm			

al., 1994; Jundi *et al.*, 1993). Os limites de detecção para a técnica variam, para a maioria dos elementos, entre 0,01 e 1 mg kg⁻¹ (Alloway, 1995).

No presente trabalho, a AAN possibilitou, ao mesmo tempo, a determinação de As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, Yb, Zn e Zr. Todos os elementos, excetuando o Hg, puderam ser determinados aplicando-se o método puramente instrumental (Gonçalves *et al.* 1996; 1997a). No caso do Hg, foi necessário desenvolver um procedimento de separação radioquímica, devido ao fato de que, nas concentrações encontradas, esse elemento apresenta interferência causada pela presença do Se (Gonçalves & Fávoro, 1997). Para melhor interpretar os dados químicos, foi determinada a composição mineralógica das amostras por difração de raios-X.

A metodologia utilizada para a realização deste trabalho consistiu em três partes: irradiações curtas, longas e separação radioquímica.

AAN Instrumental - Preparação dos padrões sintéticos: os padrões sintéticos foram preparados a partir da dissolução de sais ou óxidos dos elementos, espectroscopicamente puros, em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas. Em seguida, alíquotas dessas soluções foram pipetadas sobre papel de filtro Whatman nº 41, e deixados à temperatura ambiente para a secagem. Essas tiras de papel foram acondicionadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico diluído e água destilada, e selados, estando dessa forma, prontos para análise.

Nas irradiações curtas, cerca de 100 mg de amostra e padrões sintéticos contendo os elementos a serem analisados foram irradiados conjuntamente por um minuto em um dispositivo de polietileno,

sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² n cm⁻² s⁻¹. Após diferentes tempos de decaimento, foram feitas três séries de contagens, de acordo com os parâmetros nucleares (tempo de meia-vida, seção de choque e abundância isotópica) dos radioisótopos medidos. Assim, foi possível a quantificação dos elementos Ti, V, Mg, Na, Mn, a partir da medida da atividade dos seus respectivos radioisótopos de meia-vida curta.

Nas irradiações longas, 200 mg de amostra e padrões sintéticos dos elementos de interesse foram envolvidos em folhas de alumínio e irradiados em dispositivos também de alumínio por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² n cm⁻² s⁻¹, para determinação dos radioisótopos de meia-vida de dias até anos. Duas séries de contagens foram realizadas: uma após três a quatro dias de decaimento, durante a qual as amostras foram contadas por duas horas, quantificando-se os seguintes elementos: As, Br, Ho, K, La, Na, Nd, Sb, Sm e U. A segunda contagem foi feita após 15 a 20 dias de decaimento, por cerca de 12 horas. Os seguintes elementos puderam ser determinados: Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Tb, Th, Yb, Zn e Zr. Para validação dessa metodologia, os materiais de referência Buffalo River Sediment SRM 2704 (NIST - National Institute of Standards & Technology), Japanese Basalt JB-1 (GSJ - Geological Survey Of Japan) (Govindaraju, 1984) e Soil-7 (IAEA - International Atomic Energy Agency) (Toro *et al.*, 1990) foram analisados e os resultados se encontram apresentados na Tabela 2.

Separação Radioquímica

No caso do Hg, dois nuclídeos radioativos são formados após a ativação com nêutrons, ¹⁹⁷Hg e ²⁰³Hg. Geralmente, é vantajosa a escolha do pico de 77,6 keV do ¹⁹⁷Hg sobre o de 279,20 keV do

²⁰³Hg para análises quantitativas, já que o primeiro apresenta uma maior intensidade em relação ao segundo. Contudo, para análise de Hg em amostras ambientais, pode-se encontrar interferência causada pelo efeito Compton na região de baixa energia, interferindo na contagem do ¹⁹⁷Hg, por produzir uma alta radiação de fundo. Após a irradiação também é formado ⁷⁵Se, cuja meia-vida é de 119,77 dias. A presença do pico de 279,54 keV deste radioisótopo interfere diretamente na medida do ²⁰³Hg, de meia-vida de 46,61 dias (Bode *et al.*, 1990). Para se eliminarem tais interferências, dietilditiocarbamato de bismuto - Bi(DDC)₃ - foi introduzido como um agente de pré-concentração para extrair Hg pela técnica de extração por solvente.

O método consistiu na irradiação de 200 mg de amostra e o padrão de Hg por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² n cm⁻² s⁻¹, no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, em ampolas de quartzo. Após dez dias de decaimento, as amostras foram transferidas para bombas de Teflon, onde se adicionaram 100 mg de carregador de Hg. A adição do carregador (Hg não irradiado) antes da manipulação química da amostra reduziu os problemas de processamento em soluções extremamente diluídas, como a adsorção nas paredes dos recipientes. Para digestão da amostra, acrescentou-se 4 mL de água régia às bombas e estas foram aquecidas por um minuto em forno de microondas doméstico, sob potência média. As amostras e uma alíquota do padrão de Hg foram submetidas ao mesmo processamento químico. À solução-padrão adicionaram-se 200 mg de amostra inativa.

O pH da amostra solubilizada foi ajustado para 1,5 com NH₄OH. O Hg foi então extraído com 25 mL de Bi(DDC)₃ 0,005 mol L⁻¹ em

Tabela 2 - Resultados obtidos, em mg kg⁻¹, na análise dos Materiais de Referência NIST SRM 2704, GSJ JB-1 e IAEA Soil -7.

Elemento	NIST SRM 2704				Elem.	GSJ JB-1				Elem.	IAEA SOIL-7			
	Valor Obtido	Valor Esperado	D.P.R. (%)	E.R. (%)		Valor Obtido	Valor Esperado	D.P.R. (%)	E.R. (%)		Valor Obtido	Valor Esperado	D.P.R. (%)	E.R. (%)
As	22 ± 2 ⁽²⁾	23,4 ± 0,8	9,0	6,0						As	13,7 ± 0,8 ⁽⁶⁾	13,4 ± 0,8	5,8	2,2
Ba	408 ± 14 ⁽²⁾	414 ± 12	3,4	1,5	Ba	470 ± 44 ⁽⁴⁾	490	9,4	4,1	Co	8,2 ± 0,3 ⁽¹¹⁾	8,9	3,7	8,5
Co	12,0 ± 0,5 ⁽²⁾	14,0 ± 0,6	4,2	1,4	Co	35,7 ± 0,7 ⁽¹²⁾	38,7	1,96	7,8	Cr	63 ± 2 ⁽³⁾	60	3,2	4,8
Cr	124,3 ± 0,7 ⁽²⁾	135 ± 5	0,6	7,9	Cr	459 ± 7 ⁽⁶⁾	469	1,5	2,1	Fe ^(a)	2,6 ± 0,2 ⁽⁸⁾	2,57	7,7	1,2
Eu	1,31 ± 0,04 ⁽²⁾	1,3	3,1	0,8	Fe ^(a)	6,4 ± 0,5 ⁽⁹⁾	6,0	6,25	7,8	La	29,3 ± 0,6 ⁽³⁾	28	1,7	4,4
Fe ^(a)	3,8 ± 0,3 ⁽²⁾	4,11 ± 0,10	7,9	7,5	La	40,7 ± 0,9 ⁽⁶⁾	38	2,2	6,6	Nd	33 ± 3 ⁽²⁾	30	9	9
Hg	1,64 ± 0,05 ⁽²⁾	1,47 ± 0,07	3,1	10,4	Lu	0,37 ± 0,02 ⁽³⁾	0,31	5,4	16	Rb	46 ± 2 ⁽⁴⁾	51	4,4	9,8
La	36 ± 3 ⁽²⁾	29	8,3	19,4	Nd	26 ± 1 ⁽³⁾	27	3,9	3,7	Sc	8,04 ± 0,09 ⁽⁵⁾	8,3	1,1	3,1
Lu	0,71 ± 0,01 ⁽²⁾	0,6	1,4	15,5	Rb	36 ± 2 ⁽⁶⁾	41,2	5,6	12,6	Sb	1,63 ± 0,07 ⁽⁴⁾	1,7	4,3	4,1
Mn	564 ± 20 ⁽⁶⁾	555 ± 19	3,5	1,6	Sb	0,31 ± 0,04 ⁽⁵⁾	0,35	12,9	11,4	Sm	5,1 ± 0,1 ⁽⁴⁾	5,1	1,96	0,0
Na	5640 ± 276 ⁽⁴⁾	5470 ± 140	4,9	3,1	Sc	26,1 ± 1,9 ⁽⁸⁾	27,4	7,3	4,7	Tb	0,66 ± 0,05 ⁽⁵⁾	0,6	7,6	10
Rb	93 ± 3 ⁽²⁾	100	3,2	7,0	Sm	5,1 ± 0,6 ⁽³⁾	5,0	1,96	2,0	Yb	2,37 ± 0,08 ⁽⁷⁾	2,4	3,4	1,3
Sb	3,38 ± 0,07 ⁽²⁾	3,79 ± 0,15	2,1	10,8	Tb	0,74 ± 0,04 ⁽⁵⁾	0,76	2,6	5,4					
Sc	10,95 ± 0,08 ⁽²⁾	12	0,7	8,8	Yb	2,05 ± 0,08 ⁽⁷⁾	2,1	3,9	2,4					
Ti	4638 ± 253 ⁽³⁾	4570	5,5	1,5										
V	97 ± 4 ⁽⁴⁾	95 ± 4	4,1	2,1										
Yb	1,51 ± 0,04 ⁽²⁾	1,50	2,7	0,7										
Zn	361 ± 21 ⁽²⁾	438 ± 12	5,8	17,6										

() - número de determinações

^(a) - concentração em %.

clorofórmio. A fase orgânica contendo $\text{Hg}(\text{DDC})_2$ foi transferida para um frasco de contagem para posterior determinação do Hg por meio da atividade dos radioisótopos ^{197}Hg e ^{203}Hg . A precisão e exatidão do método foram testadas com os materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Lake Sediment (BCR CRM 280) e GXR-5 (USGS - United States Geological Survey) (Tabela 3).

Espectrometria Gama - Em todos os casos, a medida da atividade emitida pelos raios-gama dos isótopos ativados foi efetuada em um espectrômetro gama de alta resolução com detector de Ge hiperpuro GEM 20190P ligado a placa ORTEC ACE8K e eletrônica associada. A resolução do sis-

tema foi de 1,0 keV para o pico de 121,97 do ^{57}Co e 1,85 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co . Para processamento dos espectros, recorreu-se ao programa de computação VISPECT2 (Piccot, 1989), em linguagem TURBOBASIC. A aplicação deste programa permitiu a determinação de um grande número de elementos devido à possibilidade de resolução de picos sobrepostos.

Análise Mineralógica - As amostras de solos e sedimentos foram submetidas à difração de raios-X para análise mineralógica. Os difratogramas variaram de 3 a 80° , a velocidade de $0,02^\circ$ por segundo, utilizando-se um difratômetro Philips PW 3710 com anticátodo $\text{CuK}\alpha$ e monocromador do NUPEGEL-USP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precisão e a exatidão do método instrumental, verificadas pela análise dos materiais de referência, mostraram desvios padrões relativos entre 0,6 a 12,9% e erros relativos inferiores a 10% para 89% dos casos (Tabela 2). Os resultados do método empregando-se separação radioquímica (Tabela 3), mostraram erros relativos inferiores a 3% e desvios padrões relativos inferiores a 5%, comprovando a exatidão e a precisão do método empregado para análise de Hg.

Na Tabela 4 estão dispostos os limites de detecção para os elementos determinados neste trabalho. Os valores foram calculados

Tabela 3 - Resultados obtidos para Hg, em mg kg^{-1} , na análise dos materiais de referência NIST - SRM 2704, BCR - CRM 280 e USGS - GXR-5, via separação radioquímica.

Material de Referência	Valor Encontrado	Valor certificado	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
NIST SRM 2704	$1,50 \pm 0,03^{(3)}$	$1,47 \pm 0,07$	2,0	2,0
BCR CRM 280	$0,69 \pm 0,03^{(2)}$	$0,670 \pm 0,019$	4,8	2,7
USGS GXR-5	$0,161 \pm 0,003^{(2)}$	0,158	1,9	1,9

() - número de determinações.

Tabela 4 - Limites de detecção, em mg kg^{-1} , obtidos neste trabalho.

Elemento	Sedimentos	Solos	Elemento	Sedimentos	Solos
As	0,3	0,2	Na	29	*
Ba	23	24	Nd	1	2
Br	0,3	0,1	Rb	2,7	5
Ce	0,3	0,7	Sb	0,16	0,03
Co	0,1	0,2	Sc	0,012	0,006
Cr	0,7	0,7	Se	0,25	0,03
Cs	0,2	0,05	Sm	0,006	0,007
Eu	0,003	0,007	Ta	0,007	0,024
Fe	0,007	0,004	Tb	0,085	0,038
Hf	0,069	0,04	Th	0,053	0,08
Hg	0,014	0,056	Ti	443	*
Ho	0,07	0,089	U	0,007	0,064
K	233	39	V	0,9	*
La	0,06	0,036	W	3,6	0,46
Lu	0,003	0,007	Yb	0,07	0,064
Mg	41	*	Zn	3,3	1
Mn	0,5	*	Zr	32	14

conforme Currie (1968), partindo-se dos espectros dos materiais de referência NIST SRM 2704 para sedimentos e Soil 7 (IAEA), para solos.

As faixas de concentrações totais dos elementos investigados são mostradas na Tabela 5. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

Os resultados mostram que a maior parte dos elementos analisados está presente nos solos e sedimentos das duas regiões estudadas em teores da ordem de grandeza de suas abundâncias crustais

médias. O mercúrio, no entanto, encontra-se bastante enriquecido, mesmo na área do vale do rio Amapari, onde não há notícias de contaminação direta pelos garimpos. Seu teor médio na crosta é da ordem de $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ (Belkin & Sparck, 1993), e no vale do rio Amapari, chega a $0,38 \text{ mg kg}^{-1}$ em algumas amostras. Já na área de influência do garimpo (Bacia do rio Vila Nova), os teores de Hg são em torno de uma ordem de grandeza superiores aos encontrados na área de referência, indicando forte contaminação.

A análise por difração de raios-X (Tabela 6) mostrou que a fração $<63 \text{ mm}$ dos sedimentos compõe-se predominantemente de quartzo e caolinita, havendo traços de mica. Em uma amostra do rio Amapari (SDAP001) apareceu goethita em pequena quantidade. A fração areia é composta de quartzo. No caso dos solos, estes se apresentaram ricos em quartzo, caolinita e goethita, em ambas as frações.

Com os resultados obtidos das amostras coletadas durante a primeira campanha (Julho de 1994),

Tabela 5 - Intervalos de concentração total (mg kg^{-1}) dos elementos determinados neste trabalho.

Elemento	Vale do rio Amapari		Bacia do rio Vila Nova	
	Sedimentos (n=5)	Solos (n=11)	Sedimentos (n=6)	Solos (n=7)
As	1,6-61	26-390	2,6-356	11-142
Ba	297-444	59-739	88-336	3,8-382
Br	16-33	0,79-17	0,87-32	1,2-26
Ce	47-139	27-43	13-100	11-45
Co	26-53	4,2-57	7,6-22	4,3-21
Cr	131-348	135-555	160-797	78-556
Cs	2,5-3,8	0,44-3,9	0,52-4,2	0,32-2,2
Eu	0,90-1,5	0,39-0,47	0,23-1,3	0,23-0,80
Fe ^(a)	2,9-9,9	4,5-14	2,0-7,0	1,9-25
Hf	9,7-38	4,9-10	7,4-33	3,6-89
Hg	0,022-0,380	0,094-0,380	0,24-2,98	0,18-26,70
K	3012-7558	1280-19900	2400-7200	113-5182
La	21-66	9,7-27	6,2-49	5,1-28
Lu	0,59-1,2	0,20-0,31	0,27-1,2	0,22-1,4
Mg ^(a)	2,4-7,2	3,2-4,5	1,3-4,1	0,99-5,1
Mn	544-1377	230-30469	316-603	86,8-1871
Na	203-804	187-580	387-736	83-465
Nd	14-15	6,1-15	7,1-40	4,2-16
Rb	36-46	13-36	16-38	2,0-41
Sb	0,09-0,27	0,38-18	0,63-5,2	0,15-2,3
Sc	14-20	13-53	7,1-34	7,0-49
Se	1,6-2,8	0,75-2,1	1,6-2,8	0,04-3,8
Sm	7,8-15	1,8-2,4	1,3-8,5	1,0-3,8
Tb	0,91-0,97	0,21-0,34	0,68-1,1	0,20-1,7
Th	11-30	5,9-15	2,9-19	3,5-38
Ti ^(a)	0,69-0,87	0,83-1,2	0,70-1,2	0,44-2,7
U	0,17-7,4	3,4-4,7	5,1-7,9	1,8-10
V	91-247	124-476	51-235	66-521
Yb	2,7-4,7	1,3-2,3	1,0-5,8	1,4-13
Zn	139-197	102-268	68-161	54-580
Zr	651-1060	167-257	155-1016	91-1194

(a) - teor em %

n - número de amostras

Tabela 6 - Resultados das análises mineralógicas, por difração de raios X, das amostras analisadas no presente trabalho.

Amostra	Fração	Caolinita	Goethita	Hematita	Mica	Quartzo
SDPP001	Silte	+	-	-	-	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
SDAP001	Silte	++	(+)	-	-	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
SDAP002	Silte	++	-	-	(+)	+++
SDAP003	Silte	++	+	-	(+)	++
SDAP004	Silte	+	-	-	+	+++
SDVN001 (20-30 cm)	Silte	++	(+)	-	+	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
SDVN001 (10-20 cm)	Silte	++	(+)	-	+	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
SDVN001 (0-10 cm)	Silte	++	(+)	-	+	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
SDVN004	Silte	++	(+)	-	-	+++
SDVN006	Silte	+	+	-	+	+++
SDVN007	Silte	++	+	-	(+)	++
SN1 (0-10 cm)	Silte	++	(+)	-	-	++
	Areia	+	(+)	-	-	+++
SN1 (40-50 cm)	< 2 mm	+	++	-	-	+++
SN1 (160-170 cm)	Silte	+++	++	-	-	+
	Areia	++	+	-	-	++
SN5 (0-20 cm)	< 2 mm	++	++	+	(+)	+++
SN5 (200 cm)	< 2 mm	+	++	+	(+)	+++
SN5 (400 cm)	< 2 mm	+++	++	++	-	++
SLPP0201	< 2 mm	++	+	-	(+)	+++
SLPP0202	< 2 mm	+	+	-	-	+++
SLPP0203	< 2 mm	+	+	-	+	+++
SLPP0204	< 2 mm	++	+	-	(+)	+
SLPP0205	< 2 mm	+++	++	-	+	+
VN2 (0-7 cm)	Silte	-	-	-	-	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
VN2 (40-50 cm)	< 2 mm	+	+	-	-	+++
VN2 (60-70 cm)	Silte	-	-	-	-	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
VN3 (0-10 cm)	Silte	-	(+)	-	-	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
VN3 (200 cm)	Silte	+++	++	-	-	+
	Areia	++	++	-	-	+++
VN4 (0-10 cm)	Silte	-	(+)	-	-	+++
	Areia	-	-	-	-	+++
VN4 (100 cm)	Silte	+	+	-	-	+++
	Areia	(+)	(+)	-	-	+++

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

verificou-se a relação entre as concentrações dos elementos na fração < 63 μm e na fração areia (Figuras 2 e 3). A maior parte dos elementos-traços encontrou-se mais enriquecida na fração silte+argila, com algumas exceções. Na amostra SDPP001, todos os elementos apresentaram-se mais enriquecidos na fração mais fina; o mercúrio atingiu uma concentração 21 vezes maior na fração silte+argila que na fração areia desta amostra. Para as profundidades 10-20 cm e 0-10 cm de SDVN001, os níveis de Fe foram muito próximos nas duas frações, assim como os dos elementos-traços, com exceção do Hg, Mn, Nd e V, que atingiram teores de 1,5 a 7 vezes maiores na fração < 63 μm .

O teor de Fe alcançou níveis similares em ambas as frações para todas as amostras de solo. Os demais elementos também apresentaram-se, de maneira geral, igualmente concentrados nas duas frações. Alguns elementos alcançaram níveis mais altos na fração mais fina (Ba, Hf, V, Zr e terras-raras Ce, Lu, Tb e Yb no perfil 0-7 cm da amostra VN2; Hg, Sb, Se, Lu, Tb e U no perfil 60-70 cm desta mesma amostra; Rb no perfil 0-10 cm da amostra VN3). Na amostra VN4, a maior parte dos elementos, incluindo o Fe, encontrou-se mais enriquecida na fração areia da amostra retirada a 0-10 cm; na amostra retirada a 100 cm, estes elementos, em quase sua totalidade, estiveram mais enriquecidos na fração < 63 μm .

Observa-se que houve uma associação dos elementos-traços com o Fe e com a fração < 63 μm dos sedimentos. Assim, o procedimento de separação granulométrica (frações silte+argila e areia) foi realizado para toda a amostragem de sedimento das duas áreas investigadas - vale do rio Amapari e bacia do rio Vila Nova, para que a fração mais fina pudesse ser usada na comparação

dos resultados, em particular do Hg. A separação granulométrica dos sedimentos e análise preferencial da fração mais fina é um procedimento comumente utilizado (Pfeiffer *et al.* 1989, 1991; Lacerda *et al.*, 1990; Rodrigues Fo & Maddock, 1995; Ravinchandram *et al.*, 1995; Gosar *et al.*, 1997).

Para os solos, ao contrário dos sedimentos, a análise por difração de raios-X (Tabela 6) mostrou que a fração areia não é constituída essencialmente por quartzo, mas também pelos argilo-minerais, mica, hematita e goethita que se encontram concentrados nas frações mais grossas, em concreções. Este é um dos motivos por não se verificar uma associação preferencial de elementos traços com a fração silte+argila. O nível dos elementos apresentou-se praticamente similar em ambas as frações. Assim, o procedimento apropriado para análise do solo foi descartar apenas a fração > 2 mm e analisar areia+silte+argila conjuntamente.

Dispondo-se dos níveis de concentração de diversos elementos nas amostras de sedimento e solo analisadas, efetuou-se a Análise Fatorial com rotação Varimax modo R (entre variáveis). Essa técnica estatística (Jöreskog *et al.*, 1976) supõe que a variância de cada uma das p variáveis originais é reproduzida por um conjunto de q variáveis (fatores) introduzidas pelo método ($k < p$). As q variáveis são combinações lineares das p variáveis originais. Os coeficientes das combinações lineares que expressam os fatores em função das variáveis são as cargas. Quanto maior a carga de uma determinada variável, maior sua influência no fator considerado.

Para os sedimentos do vale do rio Amapari, o primeiro fator é responsável por 52,3% da variância total, o segundo por 26,9% e o terceiro, por 13,8%. As cargas supe-

riores a 0,9 para o primeiro fator corresponderam a Hf, Na, Se, Th, Ti e Yb e para o segundo fator corresponderam a Ba, Co, Eu, Rb e K, representando assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica. Ao terceiro fator, com cargas superiores a 0,9, corresponderam As, Cr, Sb, Sc, V e Zn, o que sugere uma associação relacionada a rochas máficas (Cr e V) possivelmente associada a sulfetos (As, Sb e Zn).

No caso dos solos do vale do rio Amapari, o primeiro fator foi responsável por 36,3%, o segundo por 17,9% e o terceiro, por 13,6% da variância total. As cargas superiores a 0,9 para o primeiro fator corresponderam a Ce, La, Nd e Sm, e cargas superiores a 0,8 para o segundo fator corresponderam a Hf, Hg, Yb e Zr. Estes elementos representam assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica. As cargas superiores a 0,8 para o terceiro fator corresponderam a As, Co, Mn e Sb, o que sugeriu novamente uma associação relacionada a rochas máficas e ultramáficas (Co, Mn), talvez contendo sulfetos (As, Sb).

Nos solos do Vale do rio Amapari, o Hg esteve associado ao fator 2, que representa filiação granítica. Nos sedimentos, este elemento esteve no grupo das rochas máficas-ultramáficas/sulfetos, porém com carga baixa (0,77).

Na análise fatorial com rotação Varimax dos dados químicos dos sedimentos da bacia do rio Vila Nova, o primeiro fator é responsável por 57,2% da variância total e o segundo, por 22,2%. As cargas superiores a 0,8 para o primeiro fator corresponderam a Ce, Hf, K, La, Lu, Mg, Sm, Th, Ti, Yb e Zr, representando a assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica. As cargas superiores a 0,8 para o segundo fator corresponderam a As, Sb, Sc, V e Zn, o que sugeriu uma associação relacionada a rochas máficas (Sc,

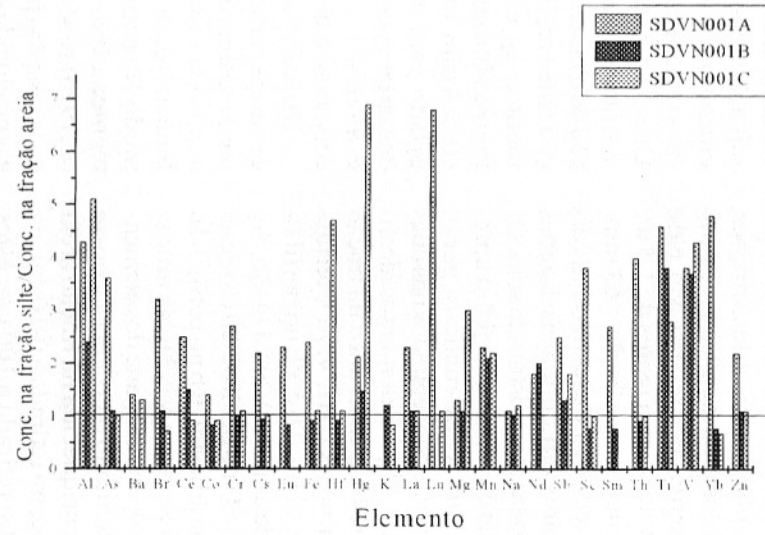
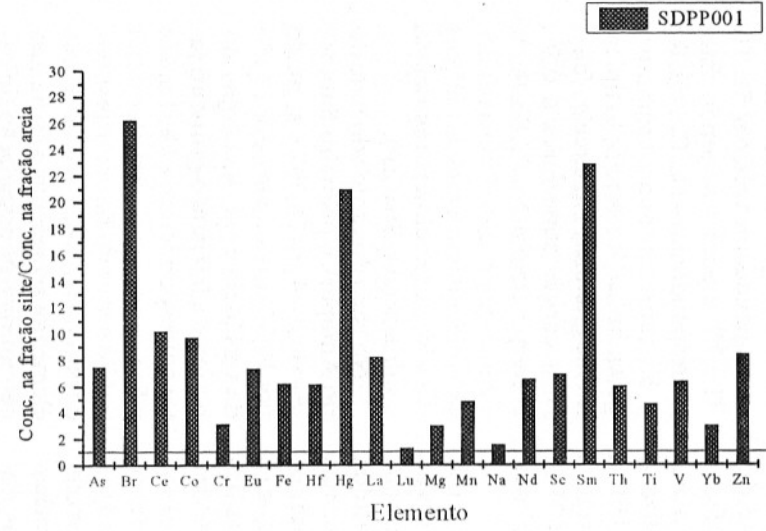
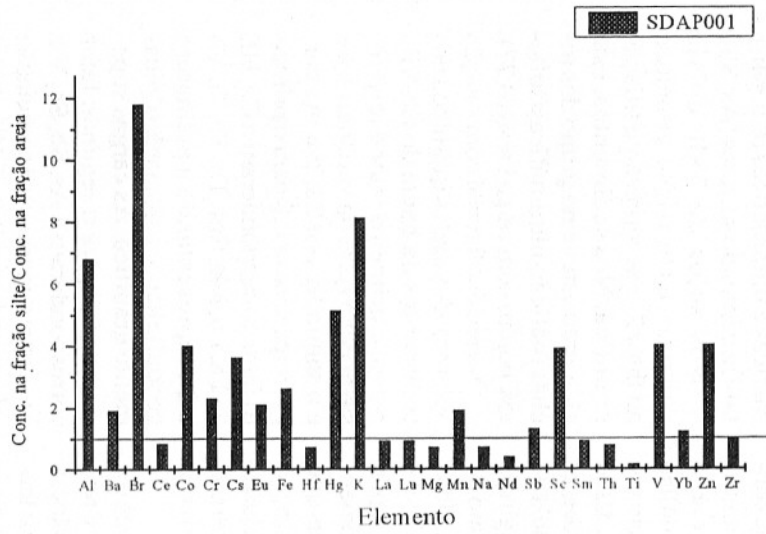


Figura 2 - Relação entre as concentrações na fração <63 μm e na fração areia nas amostras de sedimento.

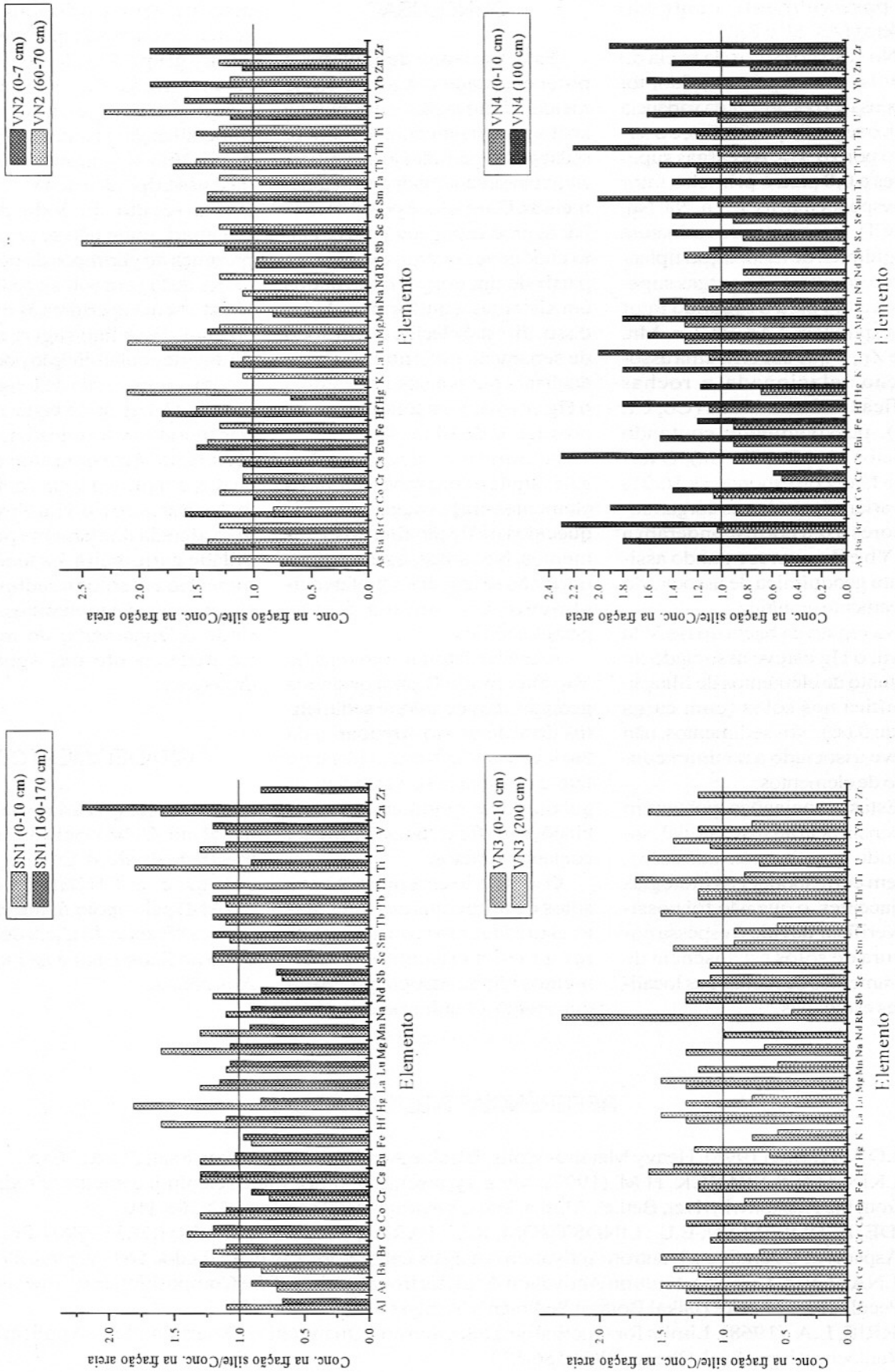


Figura 3 - Relação entre as concentrações na fração <63 mm e na fração areia nas amostras de solo.

V) possivelmente contendo sulfetos (As, Sb e Zn).

No caso dos solos da bacia do rio Vila Nova, o primeiro fator foi responsável por 36,2% da variância total, o segundo por 20,5%, e o terceiro por 16,9%. As cargas superiores a 0,8 para o primeiro fator corresponderam a Ce, La, Na, Nd, Sm e Ti, representando assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica. As cargas superiores a 0,8 para o segundo fator correspondem a As, Ba, Co, Mn, Sb e Zn, o que sugeriu uma associação relacionada a rochas máficas e ultramáficas (Co, Cr, Mn), possivelmente contendo sulfetos (As, Ba, Sb, Zn). O terceiro fator correspondeu a 16,9% da variância total, e as cargas superiores a 0,8 corresponderam a Hf, Yb e Zn, representando assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica.

Na região da bacia do rio Vila Nova, o Hg esteve associado ao conjunto de elementos de filiação granítica nos solos (com carga baixa: 0,66). Nos sedimentos, não esteve associado a nenhum conjunto de elementos.

Estas associações, postas em evidência pela análise fatorial, sobretudo as referentes aos solos, devem corresponder às litologias subjacentes, o que não foi possível verificar devido à espessa cobertura de solos e à ausência de afloramentos de rochas nas localidades estudadas.

CONCLUSÃO

Este trabalho demonstra a potencialidade e a robustez do método de ativação neutrônica na análise multielementar de solos e sedimentos, permitindo quantificar simultaneamente mais de trinta elementos. Com isso, é possível avaliar os processos geoquímicos tanto endógenos quanto exógenos a partir de um conjunto de dados consistentes e uniformes. Além disso, foi estabelecido um método de separação radioquímica para analisar com precisão e exatidão o Hg em matrizes sólidas com teores acima de 14 mg kg⁻¹.

A análise das frações silte+argila e areia mostrou que os elementos-traço estão mais enriquecidos na fração fina dos sedimentos. Nos solos, os elementos-traço não se associam preferencialmente a nenhuma fração granulométrica.

A análise fatorial com rotação Varimax modo R para os dados geoquímicos de solos e sedimentos do vale do rio Amapari e da bacia do rio Vila Nova evidenciou fatores relacionados a associações geoquímicas graníticas e a associações máficas, possivelmente contendo sulfetos.

O mercúrio está presente nos solos e sedimentos das duas áreas estudadas em teores superiores à média crustal. Nos sedimentos não se associa preferencialmente a nenhuma das asso-

ciações acima referidas. Nos solos, no entanto, aparece sempre no grupo dos elementos característicos de associações graníticas, sugerindo que a mineralização primária na Bacia do rio Vila Nova esteja associada a esse tipo de rocha.

Na região do Vale do rio Amapari, onde não se registra a presença de garimpos de ouro, os teores de Hg em solos e sedimentos são bem superiores às médias crustais. Esse fato sugere fontes difusas de contaminação podendo ter um componente de longa distância. O Hg pode estar sendo transportado via atmosfera-solo-sedimento bem como através dos cursos d'água via água-sedimento. Na Bacia do rio Vila Nova, região afetada diretamente por atividade garimpeira, os teores de mercúrio em solos e sedimentos são extremamente elevados, refletindo o lançamento do mercúrio diretamente nas águas de drenagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pela bolsa de mestrado da aluna Cristina Gonçalves e a FINEP/PADCT (CIAM) pelo apoio financeiro ao projeto "Estudo do Ciclo do Mercúrio no Ecossistema da Floresta Amazônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. (1995). Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, 2ª. ed., 363p.
- BELKIN, H.E. & SPARCK, H.M. (1993). Mercury, arsenic, antimony and selenium contents of sediment from the Kuskokwin river, Bethel, Alaska, USA. *Environmental Geology*, **22**:106-110.
- BODE, P.; HOFFMAN, E.L.; LINDSTROM, R.L.; PARRY, S.J.; ROSENBERG, R.J. (1990). Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory. I.A.E.A. Tecdoc 564, Vienna, 251p.
- BULNAYEV, A.I. (1995). Neutron Activation Analysis Investigation of the Composition and Geochemical Peculiarities of Lake Baikal Bottom Sediments. *Analyst*, **120**:s1445-1452.
- CURRIE, L.A. (1968). Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination - Application to Radiochemistry. *Anal. Chem.*, **40**(3):586-593.

- GONÇALVES, C.; FÁVARO, D.I.T.; VASCONCELLOS, M.B.A.; OLIVEIRA, S.M.B. (1996). Determinação de metais pesados e outros elementos de interesse em amostras de solo provenientes da Serra do Navio, Amapá, por ativação com nêutrons. *In: Congresso Geral de Energia Nuclear, VI, Rio de Janeiro, Anais (CD ROM).*
- GONÇALVES, C.; FÁVARO, D.I.T.; OLIVEIRA, S.M.B.; VASCONCELLOS, M.B.A.; FOSTIER, A.H.; GUIMARÃES, J.R.D. (1997). Análise multielementar de sedimentos da Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova, Amapá, pelo método de ativação neutrônica. *In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 6, Salvador, Anais, 1:338-341.*
- GONÇALVES, C. & FÁVARO, D.I.T. (1997). Determinação de mercúrio em amostras geológicas via separação radioquímica. *In: Encontro de Aplicações Nucleares, VI, Poços de Caldas, Anais, (CDROM).*
- GOSAR, M.; PIRC, S.; BIDOVEC, M. (1997). Mercury in the Idrija river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *Journal of Geochemical Exploration, 58:125-131.*
- GOVINDARAJU, K. (1984). Special Issue of Geostandards Newsletter. *Geo News, Special Issue, 8, p.15 do Apêndice I.*
- JÖRESKOG, K.; KLOVAN, J. & REYMENT, R. (1976). *Geological Factor Analysis.* Elsevier Scientific Publishing Company, 177p.
- JUNDI, J.A.L.; RANDLE, K.; EARWAKER, L.G. (1993). Elemental analysis of the marine sediment reference materials Mess-1 and Pacs-1 by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 174(1):145-151.*
- LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; SILVEIRA, C.G.; BASTOS, W.R. (1990). Mercúrio no meio ambiente: risco potencial das áreas garimpeiras no Brasil. *Acta Limnol. Brasil, 3:967-977.*
- PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W.R. (1989). Mercury Concentrations in Inland Waters of Gold Mining Areas in Rondonia, Brazil. *Sci. Tot. Environ., 87/88:233-238.*
- PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W.R. (1991). Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. *Forest Ecology and Management, 38:239-245.*
- PICCOT, D. (1989). Comunicação Pessoal.
- RAVINCHANDRAM, M.; BASKARAN, M.; SANTSCHI, P.H.; BIANCHI, T.S. (1995). History of Trace Metal Pollution in Sabine - Neches Estuary, Beaumont, Texas. *Environ. Sci. Tec., 29(6):1495-1503.*
- ROBINSON, L.; DYER, F.F.; COMBS, D.W.; WADE, J.W.; TEASLEY, N.A.; CARLTON, J.E.; ONDRACEK, A.L.; STOKELY, J.R. (1994). Determination of Hg and other trace elements in soil using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 179(2):305-313.*
- RODRIGUES FILHO, S. & MADDOCK, J.E.L. (1995). Mercurial pollution - a comparison between two gold mining areas in the Brazilian Amazon. *Proc International Conference Heavy Metals in the Environment, Hamburgo, 1:303-306.*
- TORO, E.C., PARR, R.M., CLEMENTE, S.A. (1990). Biological and Environmental Reference Materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants. *IAEA/RL/128, Vienna, p.48-49.*