



## **Análise comparativa do fracionamento de Elementos Terras Raras (ETR) no trecho médio do Rio Paraíba do Sul, RJ**

Joanna M.C.O. Santos<sup>1</sup>, Danilo A. Souza<sup>2</sup>, Olga V. de O. GOMES<sup>3</sup>, Emmanoel V. SILVA-FILHO<sup>4</sup>

<sup>1,3,4</sup> Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, UFF – Universidade Federal Fluminense; Outeiro de São João Batista, s/n, CEP: 24.020-015, Centro, Niterói, RJ, Brasil. <sup>1</sup>joanna\_cunha\_santos@yahoo.com.br; <sup>3</sup>gomes.olga@gmail.com; <sup>4</sup>geoemma@vm.uff.br; <sup>2,3</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Instituto de Três Rios, Departamento de Ciências Administrativas e do Ambiente, Três Rios, RJ.

### **Resumo**

Os elementos terras raras (ETR), devido às suas propriedades únicas, são frequentemente utilizados como marcadores de processos geoquímicos fundamentais, em especial em bacias hidrográficas tropicais. Nesse contexto, o presente estudo analisa o fracionamento dos ETR e os fatores controladores da concentração dos ETR na fração dissolvida em diferentes setores do trecho médio do Rio Paraíba do Sul (RPS). As amostras foram coletadas em três setores da bacia hidrográfica do médio Paraíba do Sul sendo as mesmas filtradas e acidificadas para posterior determinação das concentrações de ETR por ICP-MS e outros parâmetros hidroquímicos. As maiores concentrações foram encontradas nos pontos situados nas mediações do sistema de transposição de águas do RPS, seguido pelas concentrações no trecho situado em Três Rios, e as menores concentrações no Rio Campo Belo. Observou-se ainda uma tendência de enriquecimento por terras raras pesadas, além da relação entre o COD e pH com as concentrações de La na fração dissolvida.

**Palavras-chave:** elementos terras raras, fracionamento, médio Paraíba do Sul.

### **Abstract**

The rare earth elements (REE), due to these unique properties, are often used as markers of fundamental geochemical processes, particularly in tropical watersheds. In this context, this study examines the fractionation of REE and the factors controlling the REE concentrations in dissolved fraction in different sectors of the middle Paraíba do Sul river (RPS). Water samples were collected in three sectors of the middle Paraíba do Sul watershed, the samples were filtered and acidified for later REE determinations by ICP-MS and other hydrochemical parameters. The highest concentrations were found in the points at the water diversion system of RPS, followed by Três Rios and Campo Belo river. There also a trend of heavy REE enrichment and the relation between DOC and pH concentrations of La in the dissolved fraction.

**Keywords:** rare earth elements, fractioning, middle Paraíba do Sul river.

## **1. Introdução**

Os elementos terras raras (ETR) são elementos de origem litológica, que apresentam propriedades químicas únicas, e por essa razão são utilizados como traçadores de processos geoquímicos fundamentais (SULTAN & SHAZILI, 2009). O fracionamento e distribuição dos ETR têm sido estudados nas últimas décadas (XU & HAN, 2009; SULTAN & SHAZILI, 2009). Muitos estudos têm investigado o comportamento de ETR em águas fluviais e têm mostrado que há relação direta entre os padrões de distribuição dos ETR e a litologia (DUPRÈ et al., 1996; SHOLKOVITZ et al., 1999). O objetivo do trabalho é comparar o padrão de fracionamento dos ETR em diferentes pontos situados no trecho médio da bacia do RPS, e avaliar quais parâmetros influenciam estes padrões de distribuição de ETR.

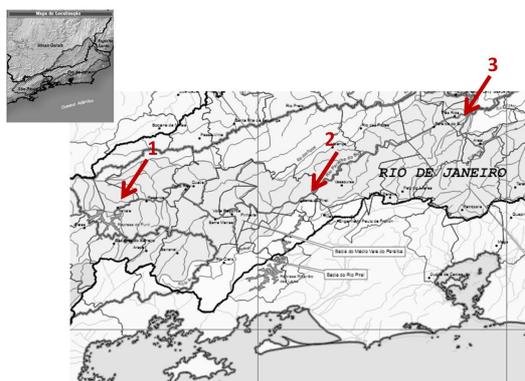


## 2. Caracterização da área de estudo

O estudo foi realizado em rios, situados em áreas que integram o trecho médio do Rio Paraíba do Sul (RPS), RJ. Na **Área 1** (Figura 1) foram selecionados 10 pontos de amostragem na bacia hidrográfica do Rio Campo Belo (60 km<sup>2</sup>), trecho com menor influência antrópica, situado no município de Itatiaia, estendendo-se desde as vertentes do planalto de Itatiaia (2400-2600 m de altitude) até a margem esquerda do RPS. Na área ocorrem afloramentos de rochas alcalinas intrusivas formadas no período Pré-Cambriano brasileiro. Predominam rochas do tipo nefelina-sienitos, sienitos com predominância de minerais como biotita, apatita e magnetita. Na **Área 2** foram selecionados três pontos sob influência do sistema de transposição de águas (MOLISANI et al., 2006), sendo um no RPS em Barra do Piraí (a montante), Reservatório do Vigário (ponto intermediário) e Canal de São Francisco (a jusante). A **Área 3** está situada nos arredores de Três Rios, e nesse setor foram selecionados pontos na área urbana do município de Três Rios, e um ponto situado no Rio Piabanha (afluente). Nas áreas 2 e 3 predominam a litologia do tipo gnaisses.

## 3. Material & Métodos

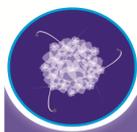
As amostragens foram realizadas no período chuvoso, e no campo foram feitas medidas dos parâmetros físico-químicos utilizando uma sonda multiparamétrica (Hanna Instruments). Os ETR foram determinados em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS (Thermo Fisher Scientific). As concentrações de COD foram determinadas no analisador de carbono (Thermo Fisher Scientific).



**Figura 1:** Mapa de localização da área de estudo, destacando as três regiões onde foram realizadas as amostragens.

## 4. Resultados & Discussão

A Tabela I apresenta as concentrações de COD, ETR para os diferentes pontos de amostragem. A Figura 2 apresenta o fracionamento dos ETR nos pontos amostrados. É



possível observar que nos pontos do Rio Campo Belo e nos pontos localizados no entorno da cidade de Três Rios um enriquecimento de ETR pesados, o que não é tão evidente nos pontos situados ao longo do sistema de transposição. Essas diferenças podem ser atribuídas às características geológicas, pela proximidade da área com a rocha fonte, assim como aos fatores hidroquímicos que podem exercer influência na disponibilidade dos ETR na fração dissolvida. Como, por exemplo, devemos considerar que as regiões analisadas de Itaitiaia e Três Rios enriquecidas em ETRs pesados estão próximas as rochas fonte, sendo a taxa de intemperismo maior que na Área 2, uma região de deposição, haja vista se tratar de uma região de transposição de águas. Uma vez normalizados por PAAS, a região do Campo Belo apresentou anomalias positivas para todos os ETRs pesados, já na região de Três Rios, o Gd, Dy e Er apresentaram anomalias negativas enquanto todos os outros ETRs pesados apresentaram anomalias positivas.

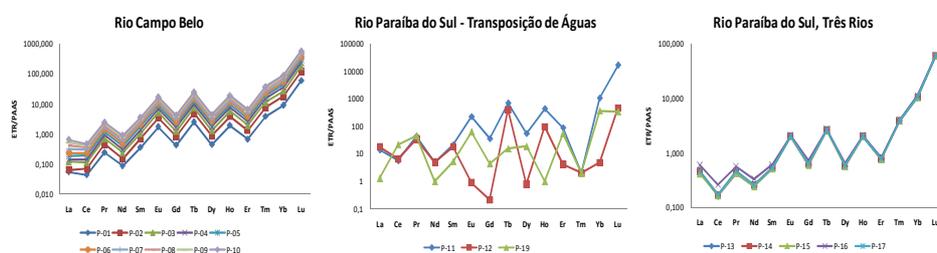
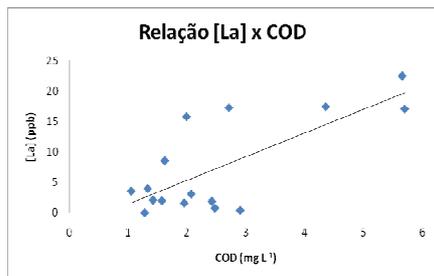
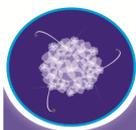


Figura 2: Padrão de distribuição dos ETR normalizados por PAAS (folhelhos australianos).

A Figura 3 indica a relação positiva entre La e COD, as maiores concentrações de La na fração dissolvida ocorrem nos pontos onde as concentrações de COD são maiores, corroborando com XU & HAN (2009).

Tabela 1: Concentrações na fração filtrada de COD ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), concentrações dos ETR ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e somatório de ETR nos pontos de amostragem situados no trecho de Três Rios (P1-P6), em Itaitiaia (P1-P10) e no trecho do Rio Paraíba do Sul (P1-P3).

	ID	COD	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{ETR}$
Trecho de Três Rios	P1	5.7	17.110	12.720	3.730	7.836	2.920	2.217	2.841	2.025	2.515	2.032	2.232	1.947	2.168	1.951	64.244
	P2	5.7	22.540	20.950	5.070	10.640	3.407	2.277	3.403	2.086	2.861	2.094	2.424	1.974	2.328	1.973	84.027
	P3	4.4	17.480	13.700	4.192	8.296	3.008	2.241	2.971	2.037	2.588	2.043	2.269	1.953	2.212	1.957	66.947
	P4	1.6	8.577	10.920	3.086	5.225	2.463	2.141	2.473	1.978	2.271	1.985	2.108	1.933	2.070	1.936	49.166
	P5	2.7	17.310	13.600	3.971	8.180	2.984	2.234	2.907	2.031	2.553	2.036	2.254	1.951	2.187	1.953	66.151
	P6	2.0	15.850	13.270	3.800	7.747	2.892	2.216	2.826	2.020	2.495	2.030	2.221	1.946	2.161	1.949	63.423
Trecho de Itaitiaia	P1	1.6	2.021	3.464	2.134	2.695	1.982	1.894	1.967	1.919	1.923	1.917	1.898	1.905	1.880	1.910	29.509
	P2	2.9	0.416	2.062	1.957	2.104	1.890	1.883	1.900	1.911	1.890	1.911	1.879	1.902	1.861	1.908	25.474
	P3	1.4	2.127	3.506	2.158	2.770	1.997	1.885	1.981	1.920	1.935	1.918	1.903	1.905	1.886	1.910	29.801
	P4	2.5	0.783	2.426	1.982	2.189	1.903	1.888	1.907	1.911	1.893	1.911	1.886	1.902	1.870	1.908	26.359
	P5	2.0	1.624	3.806	2.098	2.638	1.971	1.904	1.968	1.917	1.927	1.917	1.917	1.904	1.883	1.909	29.369
	P6	2.4	1.910	3.407	2.137	2.767	1.991	1.910	1.993	1.922	1.952	1.922	1.916	1.906	1.896	1.911	29.540
	P7	2.1	3.105	4.831	2.311	3.341	2.059	1.885	2.031	1.924	1.957	1.922	1.918	1.906	1.897	1.911	32.998
	P8	1.1	3.590	4.793	2.310	3.318	2.071	1.889	2.043	1.927	1.977	1.926	1.924	1.907	1.901	1.912	33.488
	P9	1.3	0.025	0.015	0.002	0.017	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0	0.001	0	0.003	0	0.074
	P10	1.3	4.003	4.790	2.330	3.308	2.063	1.884	2.033	1.924	1.947	1.918	1.904	1.904	1.879	1.909	33.796
Transp. RPS	P1	4.5	1.02	1.01	0.37	0.42	0.15	0.00	0.00	0.31	0.03	0.10	0.03	nd	nd	0.02	3.452
	P2	5.4	0.74	0.83	0.44	0.35	0.15	0.26	0.21	0.55	0.26	0.45	0.27	nd	0.24	0.55	5.293
	P3	3.1	0.13	1.85	0.42	0.12	0.04	0.07	0.03	0.01	0.09	0.00	0.17	nd	0.08	0.01	3.035



**Figura 3:** Relação entre as concentrações de La dissolvidas e COD nas amostras coletadas no trecho médio do Paraíba do Sul.

## 5. Considerações Finais

O padrão de distribuição dos ETR no trecho médio do Rio Paraíba do Sul pode resultar das características geológicas, assim como dos fatores físico-químicos. Os resultados indicam ainda o uso favorável dos ETR como bons indicadores dos processos biogeoquímicos que regem as bacias hidrográficas.

## 6. Referências Bibliográficas

DUPRÈ, B.; GAILLARDET, J.; ROUSSEAU, D.; ALLÈGRE, C.J. 1996. Major and trace elements of riverbone material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1301-1321.

MOLISANI, M.M.; Kjerfve, B.; Silva, A.P.; Lacerda, L.D. 2006. Water discharge and sediment load to Sepetiba bay from an anthropogenically-altered drainage basin, SE Brazil. *Journal of Hydrology*, 321, 425-433.

SHOLKOVITZ, E.R.; SYMCCZAK, R.; CASEY, K. 1999. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 68, 1-2.

SULTAN, K.; SHAZILI, N. A. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu river basin, Malaysia. *Journal of the rare earths*, v. 27, p. 152-158, 2009.

XU, Z.; HAN, G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry*, v. 24, p. 1803-1816, 2009.

## 7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao INCT-TMCOcean (573-601/2008-9).