

**Fábio de Oliveira Jorge**

**Caracterização de Sedimentos Marinhos do Litoral do Estado de São Paulo, Plataforma Continental do Rio de Janeiro e da Ilha Rei George, Antártica, por Espectroscopia Mossbauer, PIXE, e Susceptibilidade Magnética: um Estudo de Magnetismo Ambiental.**

Tese a ser apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, área de Física de Materiais e Meio Ambiente.

Orientadora: Carmen Silvia de Moya Partiti.

São Paulo  
2010

*A minha orientadora, Profa. Dra. Carmen Silvia de Moya Partiti, que sempre acreditou no trabalho e no seu orientado há pelo menos 18 anos.*

*Ao Prof. Dr. Hercílio Rechenberg por ter iniciado o laboratório de Espectroscopia Mössbauer e ter liderado o mesmo, até julho de 2009.*

*A Renato Cohen, ao Prof. Dr. Hercílio Rechenberg, Prof. Dr. Luiz Naganime, equipe do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do IFUSP pelo apoio e incentivo.*

*A Renato Cohen, pelo auxílio nas medidas de Espectroscopia Mössbauer.*

*Aos colegas e colaboradores do IFUSP (Prof. Dr. Manfredo H. Tabacnicks e equipe do Laboratório de Feixes Iônicos do IFUSP), IO-USP (Prof. Dr. Michel Mahiques, Prof. Dr. Rubens C. L. Figueira e equipe), LCT-POLI-USP (Prof. Dr. Henrique Kahn e equipe) e UFPR (Prof. Dr. Cezar C. Martins) que enriqueceram o trabalho com sua colaboração.*

*Aos professores do curso de Laboratório de Física 3 e 4 e os professores dos Laboratórios de Licenciatura em Física do IFUSP e seus alunos, que enriqueceram minha visão sobre a Física como um todo.*

*Aos funcionários da Secção de alunos da Graduação e da CPG, sempre resolvendo os inúmeros pepinos que surgiam.*

*Aos colegas do Lab. Didáticos, do Lab. Demonstrações e Show da Física do IFUSP onde tudo começou a 18 anos atrás.*

*Aos colegas do Departamento de Física Nuclear do IFUSP, onde trabalho atualmente.*

*Aos poucos e raros amigos que restaram nesta reta final, que mesmo nos momentos de crise, desencontro e desentendimento persistiram.*

*Ana Ligia, Antônio Carlos, Andressa, Blanes, Carol, Cássia, Celso, Cláudia, Eloísa, Evandro, Francisco, Fabiana, Jim, Jorge, Letícia, Messias, Nelson, Patrícia, Sílvio, Sybele, Takara, Vitória, Wanda e Udo.*

*Aos meus alunos e ex alunos, que muito me ensinaram nestes últimos 8 anos.*

*Aos que acompanharam meu trabalho com interesse e ajudaram sempre.*

*Aqui cheguei em 1992, com 18 anos, sem saber o que faria de minha vida e agora termino a jornada em 2010 com 38 anos, depois de 19 anos servindo a Universidade de São Paulo, ainda pensando no que vou fazer, mas satisfeito, com a consciência da missão cumprida!*

***Dedico este trabalho:***

***A meus pais: Bernardo Jorge Filho e Isabel de Oliveira Jorge.  
Que sempre me apoiaram!***

# Índice dos capítulos.

<b>1 – Introdução.</b>	<b>1</b>
<b>2 – Intemperismo e sedimentação.</b>	<b>4</b>
<b>3 – Amostras, locais de coleta, metodologia e preparo.</b>	<b>5</b>
<b>3.1 - Coleta de testemunhos e preparo das amostras.</b>	<b>5</b>
<b>3.2 - Coleta de amostras de topo e preparo das amostras.</b>	<b>5</b>
<b>3.3 – Critério para escolha dos pontos de coleta e das amostras analisadas.</b>	<b>6</b>
<b>3.4 – Características dos locais de coleta das amostras.</b>	<b>7</b>
<b>3.5 - Histórico de ocupação humana das áreas selecionadas para o estudo.</b>	<b>8</b>
<b>3.6 - Largo de Santa Rita (LSR), Santos e Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, SP.</b>	<b>10</b>
<b>3.7 – Testemunhos Ferraz (FZ) e Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.</b>	<b>11</b>
<b>3.8 - Amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.</b>	<b>12</b>
<b>3.9 – Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD) da Ilha do Cardoso, São Paulo.</b>	<b>13</b>
<b>3.10 – Datação das amostras selecionadas dos testemunhos.</b>	<b>14</b>
<b>4 – Susceptibilidade magnética.</b>	<b>16</b>
<b>4.1 – Introdução.</b>	<b>16</b>
<b>4.2 – Magnetismo em amostras naturais.</b>	<b>18</b>
<b>4.3 – Medidas de susceptibilidade magnética: Resultados.</b>	<b>22</b>
<b>5 – Microscopia óptica.</b>	<b>27</b>
<b>5.1 – Baía de Santos (LSR) e Cubatão (CS2), São Paulo.</b>	<b>28</b>
<b>5.2 – Ilha Rei George (BP e FZ), Antártica.</b>	<b>30</b>
<b>5.3 – Plataforma continental (PC).</b>	<b>32</b>



5.4 - Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD) da Ilha do Cardozo, São Paulo.	33
6 – PIXE (Particle Induced X-ray Emission).	34
6.1 – Introdução.	34
6.2 – Detecção e caracterização das linhas de raios X.	35
6.3 – Equação diferencial do PIXE e limite para alvos finos.	36
6.4 – Cálculo das concentrações corrigidas.	41
6.5 – Incertezas.	43
6.6 – Preparação das amostras de sedimentos para medidas em PIXE.	44
6.7 – Resultados das medidas: PIXE.	46
7 – Espectroscopia Mössbauer.	58
7.1 – Introdução.	58
7.2 – Arranjo experimental.	60
7.3 – Preparação das amostras.	62
7.4 – Aquisição e ajuste dos espectros Mossbauer.	62
7.5 – Espectroscopia Mossbauer aplicada a argilominerais e óxidos.	64
7.6 – Resultados e discussão: Espectroscopia Mössbauer.	68
8 – Discussão Final.	86
8.1 – Modelagem da susceptibilidade magnética.	86
8.2 - Modelagem da Susceptibilidade Magnética, Testemunhos LSR, CS2, BP e FZ.	91
9 – Discussão final. Amostras de topo.	123
10 – Conclusões.	129
11 – Perspectivas futuras.	133
12 – Referências bibliográficas.	134

**13 – Argilominerais e carbonatos.**

**14 - Metais e compostos presentes na crosta terrestre.**

**15 - Geoquímica dos cátions encontrados em minerais, rochas e sedimentos.**

**16 – Minerais, rochas e sedimentos como fontes de metais traço e metais pesados**

**17 – Efeitos de metais pesados em ecossistemas e na saúde humana em função do estado de oxidação.**

**18 - Ferro no ambiente.**

**19 – Contaminação de solos e sedimentos por metais pesados.**

**20 – Minerais e rochas.**

**21 - Descrição do material de origem biológica identificado nas amostras P6561, P6625 e P6626.**

## Índice de figuras.

**Figura 2.1:** Agentes e processos de intemperismo e sedimentação.

**Figura 3.1:** Pontos de coleta das amostras.

**Figura 3.2:** Áreas onde ocorre a alitização na América do Sul (em vermelho) e acidólise total (em azul).

**Figura 3.3 :** Base Comandante Ferraz, Brasil (esquerda) e Base Henryk Arctowisk, Polônia (direira) situadas na baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 3.4:** Pontos de coleta no Largo de Sta. Rita, Santos, e Rio Casqueiro, Cubatão, litoral de São Paulo.

**Figura 3.5:** Pontos de coleta na base Comandante Ferraz, Ilha Rei George, antártica.

**Figura 3.6:** Pontos de coleta na plataforma continental.

**Figura 3.7:** Ponto de coleta da amostra PEN, na Praia do Engenho, Ilha Anchieta e da amostra CARD, na Ponta da Praia da Ilha do Cardozo, São Paulo.

**Figura 3.8:** Distribuição e datação das amostras selecionadas dos testemunhos.

**Figura 4.1:** Função de Langevin (extraído de Butler, 1992).

**Figura 4.2:** MS2C da Bartington Instruments.

**Figura 4.3:** Medida de Susceptibilidade magnética dos testemunhos feita pelo Instituto Oceanográfico da USP.

**Figura 4.4:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Figura 4.5:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Figura 4.6:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Botany Point (BP), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica.

**Figura 4.7:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para para Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica.

**Figura 5.1:** Foto do esteromicroscópio Zeiss utilizado para obter as fotos dos grãos minerais das amostras analisadas.

**Figura 5.2:** Microscopia óptica das amostras dos testemunhos coletados no Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo e Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo (aumento de 10x).

**Figura 5.3:** Microscopia óptica das amostras dos testemunhos coletados no Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo e Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo (aumento de 10x).

**Figura 5.4:** Microscopia óptica das amostras dos testemunhos coletados na Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (aumento de 10x).

**Figura 5.5:** Microscopia óptica das amostras dos testemunhos coletados na Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (aumento de 10x).

**Figura 5.6:** Microscopia óptica das amostras da plataforma continental. (aumento de 10x).

**Figura 5.7:** Microscopia óptica das amostras PEN (a) e amostra CARD (b). Aumento de 10x.

**Figura 6.1:** Linhas utilizadas em espectroscopia.

**Figura 6.2:** Diagrama esquemático e grandezas envolvidas nas medidas de PIXE.

**Figura 6.3:** Amostra de PIXE montada em porta amostra.

**Figura 6.4:** Molde para prensagem das pastilhas (A), prensa para compactação das amostras (B), pastilhas de amostra diluídas em ácido bórico fixadas no porta-amostras (C) e câmara PIXE (D).

**Figura 6.5:** Concentração dos elementos detectados por PIXE nas amostras PEN (a) e CARD (b).

**Figura 6.6:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras da do Rio de Janeiro (P6949, P6626, P6627, P6561) e São Paulo (P6947).

**Figura 6.7:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho do Boutany Point, base Comandante Ferraz, Antártica.

**Figura 13.8:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho da base Comandante Ferraz, Antártica.

**Figura 13.9:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho do Largo de Santa Rita, Santos, São Paulo.

**Figura 6.10:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Figura 7.1:** Parâmetros de uma linha espectral.

**Figura 7.2:** Deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ).

**Figura 7.3:** Espectrômetro Mossbauer (a), detalhe do driver Mossbauer, detector e pré amplificador (b).

**Figura 7.4:** Diagrama esquemático do espectrômetro Mössbauer.

**Figura 7.5:** Amostra, vista de frente (a), vista de lado (b). Escala em centímetros.

**Figura 7.6:** Espectro Mössbauer do ferro metálico.

**Figura 7.7:** Valores típicos para o desdobramento quadrupolar (Deq) e do isomer shift (IS) para o  $\text{Fe}^{2+}$  (em azul) e  $\text{Fe}^{3+}$  (em laranja) para os silicatos<sup>1</sup>. O índice IV significa que o  $\text{Fe}^{3+}$  tem estrutura tetraédrica e o índice VI indica tanto o  $\text{Fe}^{3+}$  como o  $\text{Fe}^{2+}$  em estrutura octaédrica.

**Figura 7.8:** Intervalos de valores de IS para números de coordenação do  $\text{Fe}^{2+}$  e do  $\text{Fe}^{3+}$  incorporados a silicatos e argilominerais.

**Figura 7.9:** Dubletos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em um espectro Mössbauer incorporados a argilominerais presentes em uma amostra de sedimento marinho medida a 4,2K.

**Figura 7.10:** Espectro Mössbauer de uma amostra\* de bauxita medida a 300K apresentando fase superparamagnética (curvatura do espectro mostrada pela linha tracejada) (amostra LCT-POLI-USP).

**Figura 7.11:** Espectros Mössbauer das amostras do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo, medidos a 4,2K.

**Figura 7.12:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Figura 7.13:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por espectroscopia Mossbauer para as amostras 1 (LSR02), 2 (LSR1214), 3 (LSR2022), 4 (LSR3638) e 5 (LSR200) do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

**Figura 7.14:** Espectros Mössbauer das amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, medidos a 4,2K.

**Figura 7.15:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Figura 7.16:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por espectroscopia Mossbauer para as amostras 1 (FC002), 2 (FC003), 3 (FC006), 4 (FC102) e 5 (FC222) do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Figura 7.17:** Espectros Mössbauer das amostras do Botany Point, Ilha Rei George, Antártica, medidos a 4,2 K.

**Figura 7.18:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras do Botany Point, ilha Rei George, Antártica, medidos a 4,2 K.

**Figura 7.19:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por espectroscopia Mossbauer para as amostras 1 (BP02), 2 (BP24), 3 (BP46), 4 (BP68) e 5 (BP810) do testemunho coletado no Botany Point, Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 7.20:** Espectros Mössbauer das amostras de Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica, medidos a 80K.

**Figura 7.21:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras de Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica, medidos a 80K.

**Figura 7.22:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por espectroscopia Mossbauer para as amostras 1 (FZ02), 2 (FZ24), 3 (FZ46), 4 (FZ68) e 5 (FZ810) do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 7.23:** Espectros Mössbauer das amostras PEN e CARD, medidas a 80K e 300K.

**Figura 7.24:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras amostras PEN e CARD, medidas a 80K e 300K.

**Figura 7.25:**  $\text{Fe}^{2+}$  (em preto) e  $\text{Fe}^{3+}$  (em vermelho) das amostras PEN (1) e CARD (2).

**Figura 7.26:** Espectros Mössbauer das amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo. medidos a 80K.

**Figura 7.27:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro (P6626, P6627, P6561, P6949) e São Paulo (P6947) medidas a 80K.

**Figura 7.28:** Correlação entre desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por espectroscopia Mossbauer para as amostras 1 (P6626), 2 (P6627), 3 (P6947), 4 (P6561) e 5 (P6949) da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.

**Figura 8.1:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

**Figura 8.2:** Concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ligados a silicatos e óxidos de ferro.

**Figura 8.3:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (LSR02), 2 (LSR1214), 3 (LSR2022), 4 (LSR3638) e 5 (LSR200) do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

**Figura 8.4:** Contribuição do Al, Mn, Ti, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> para o valor da susceptibilidade magnética modelada em J T<sup>-2</sup> kg<sup>-1</sup>.

**Figura 8.5:** Densidade das amostras do testemunho coletado no largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo, em função da profundidade.

**Figura 8.6:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo, em unidades do SI.

**Figura 8.7:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e o valor da susceptibilidade magnética medida.

**Figura 8.8:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

**Figura 8.9:** Concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> ligados a silicatos e óxidos de ferro.

**Figura 8.10:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (FC002), 2 (FC003), 3 (FC006), 4 (FC102) e 5 (FC222) do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Figura 8.11:** Contribuição do Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ca<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> para o valor da susceptibilidade magnética do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Figura 8.12:** Densidade das amostras do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, em função da profundidade.

**Figura 8.13:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, em unidades do SI.

**Figura 8.14:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e susceptibilidade magnética medida.

**Figura 8.15:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

**Figura 8.16:** Concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> ligados a silicatos e óxidos de ferro.

**Figura 8.17:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (BP02), 2 (BP24), 3 (BP46), 4 (BP68) e 5 (BP810) do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 8.18:** Contribuição do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada para o testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 8.19:** Densidade das amostras do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica. em função da profundidade.

**Figura 8.20:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica, em unidades do SI.

**Figura 8.21:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e susceptibilidade magnética medida.

**Figura 8.22:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

**Figura 8.23:** Concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ligados a silicatos e óxidos de ferro.

**Figura 8.24:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (FZ02), 2 (FZ24), 3 (FZ46), 4 (FZ68) e 5 (FZ810) do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 8.25:** Contribuição do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

**Figura 8.26:** Densidade das amostras do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica, em função da profundidade.

**Figura 8.27:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica, em unidades do SI.

**Figura 8.28:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e susceptibilidade magnética medida.

**Figura 9.1:** Concentração dos elementos detectados por PIXE nas amostras PEN (a) e CARD (b).

**Figura 9.2:**  $\text{Fe}^{2+}$  (em preto) e  $\text{Fe}^{3+}$  (em vermelho) das amostras PEN (1) e CARD (2).

**Figura 9.3:** Densidade das amostras PEN e CARD.

**Figura 9.4:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm.

**Figura 9.5:** Imagem de microscopia óptica da amostra P6626.



**Figura 9.6:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm.

**Figura 9.7:** Imagem de microscopia óptica da amostra P6561.

**Figura 9.8:** Correlação entre desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (P6626), 2 (P6627), 3 (P6947), 4 (P6561) e 5 (P6949) da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.

**Figura 9.9:** Densidade das amostras da plataforma continental (PC).

**Figura 13.1:** Estrutura tetraédrica e folha tetraédrica, no centro dos tetraedros temos átomos de Si, nas arestas átomos de oxigênio.

**Figura 13.2:** Estrutura octaédrica e folha octaédrica, no centro dos octaedros temos átomos de Al ou Mg, nas arestas hidroxila ou oxigênio.

**Figura 14.1:** Localização na tabela periódica dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e dos elementos essenciais em pequenas concentrações.

**Figura 15.1:** Adsorção (1) e absorção (2) de uma espécie química (A) por um constituinte de sedimento.

**Figura 15.2:** Cátion  $Mg^{2+}$  na forma coloidal sendo transportado pela água.

**Figura 15.3:** Reação de troca iônica.

**Figura 15.4:** Reações de oxi-redução possíveis no diagrama Eh-pH para diversos tipos de ambientes.

**Figura 15.5:** Os cátions móveis (que permanecem em solução) estão nas regiões em azul e os imóveis (que formam precipitados) na região em laranja, em negrito, elementos mais comuns na crosta terrestre, em azul,  $Fe^{2+}$ , em vermelho,  $Fe^{3+}$ .

**Figura 15.6:** Intervalos de precipitação de cátions em solução em função de pH do meio. A região delimitada em vermelho corresponde a faixa de valores de pH da água do mar.

**Figura 17.1:** Ciclo do S em meio aquoso e reações destes com cátions metálicos, representados pela letra "A".

**Figura 7.2:** Classificação dos elementos químicos quanto a toxicidade e disponibilidade no ambiente na ausência de contaminação. Em verde, não tóxico. Em amarelo, muito tóxico e relativamente disponível. Em violeta, muito tóxico, mas insolúvel ou muito raro.

**Figura 18.1:** Valência e raios iônicos (em escala) do  $Mn^{+3}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

**Figura 18.2:** Mecanismos de transformação mineralógica envolvendo óxidos de ferro, em diversos litossistemas brasileiros (extraído de Fabris e Coey, 2002).

**Figura 18.3:** Empacotamento hcp do oxigênio intercalado pelo  $\text{Fe}^{3+}$  (a), tripleto formado pelo oxigênio e pelo ferro (b).

**Figura 18.4:** Empacotamento hcp do oxigênio intercalado pelo  $\text{Fe}^{3+}$  (a), (b).

**Figura 18.5:** Definição de ambientes óxico e anóxico.

**Figura 18.6:** Ciclo de formação da pirita em ambiente aquoso.

**Figura 18.7:** Ambientes de formação de compostos minerais de ferro.

**Figura 18.8:** Adsorção de vários cátions pela superfície da ferridrita em função do pH.

**Figura 18.9:** Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  na composição de óxidos e hidróxidos de ferro em função do potencial de oxidação pE e do pH à 25°C.

**Figura 18.10:** Diagrama de equilíbrio do sistema Fe, S e água na composição de óxidos e hidróxidos de ferro em função do potencial de oxidação pE e do pH do meio à 25°C em sedimentos marinhos.

**Figura 18.11:** Óxidos e hidróxidos de ferro formados em função da profundidade em ambiente.

**Figura 18.12:** Diagrama de equilíbrio do sistema Fe, S, Mn e água na composição de óxidos e hidróxidos de ferro em função do potencial de oxidação pE e do pH do meio à 25°C em sedimentos. A região delimitada pela linha tracejada contém as regiões de estabilidade para solos.

**Figura 19.1:** Reações em meio aquoso e na interface água-sedimento em condições normais.

**Figura 19.2:** Interferência dos metais pesados nas reações de redução na interface água-sedimento, concorrendo com o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ .

**Figura 20.1:** Basalto.

**Figura 20.2:** Andesito.

**Figura 20.3:** Sienito.

**Figura 20.4:** Gnaisse.

**Figura 20.5:** Granito.

**Figura 21.1:** Foraminífero da família Hormosina, subordem Textulariina na amostra P6626 (destacada pelo círculo em vermelho) (aumento de 10x).

**Figura 21.2:** Foraminíferos da família Globigerina, subordem Rotaliina na amostra P6626 (destacados pelos círculos em vermelho) (aumento de 10x).

**Figura 21.3:** Identificação duvidosa de testas de foraminíferos da subordem Miliolina (a) e da subordem Rotaliina (b) na amostra P6626 (aumento de 10x).

## Índice de tabelas.

**Tabela 3.1:** Datação das amostras do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

**Tabela 3.2:** Datação das amostras do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 3.3:** Datação das amostras do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 3.4:** Datação das amostras do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 4.1:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Tabela 4.2:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 4.3:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Botany Point (BP), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica.

**Tabela 4.4:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica.

**Tabela 6.1:** Concentração dos elementos detectados por PIXE nas amostras PEN e CARD, em partes por milhão (ppm).

**Tabela 6.2:** Concentração de elementos detectados nas amostras do Plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro (6949, 6626, 6627, 6561) e São Paulo (6947), em partes por milhão (ppm).

**Tabela 6.3:** Concentração de elementos detectados nas amostras do Antártica – Boutany Point (BP) em partes por milhão (ppm).

**Tabela 6.4:** Concentração de elementos detectados nas amostras do Antártica – Base Comandante Ferraz iguape em partes por milhão (ppm).

**Tabela 6.5:** Concentração de elementos detectados nas amostras do LSR – baía de Santos em partes por milhão (ppm).

**Tabela 6.6:** Concentração de elementos detectados nas amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, em partes por milhão (ppm).

**Tabela 7.1:** Parâmetros Mössbauer a temperatura de 4,2K e 295K de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal (extraído de Fabris, 2005).

**Tabela 7.2:** Parâmetros Mössbauer a temperatura de 110K de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal (Fabris, 2008 & Fabris, 2005).

**Tabela 7.3:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer à 4,2 K. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras do largo de Sta. Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Tabela 7.4:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer à 4,2 K. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 7.5:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer à 4,2 K. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras do Botany Point, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 7.6:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer à 80 K. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras de Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 7.7:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras da Ponta da Praia (CARD), Ilha do Cardoso, medida a 300 K e da Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta, medidas a 80 K, São Paulo.

**Tabela 7.8:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer à 80 K. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras de topo da Rio de Janeiro (P6626, P6627, P6561, P6949) e São Paulo (P6947).

**Tabela 8.1:** Concentração do Al, Mn, Ti,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  em ppm nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita, (LSR), Santos, SP.

**Tabela 8.2:** Contribuição do Al, Mn, Ti,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, SP.

**Tabela 8.3:** Densidade das amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, SP.

**Tabela 8.4:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, SP.

**Tabela 8.5:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Tabela 8.6:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Tabela 8.7:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI das amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

**Tabela 8.8:** Datação das amostras do testemunho coletado testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

**Tabela 8.9:** Concentração do Cr, K, Ca e Al em ppm, nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, SP.

**Tabela 8.10:** Contribuição do Cr, K, Ca,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e Al para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, SP.

**Tabela 8.11:** Densidade das amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), baía de Santos, SP.

**Tabela 8.12:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), baía de Santos, SP.

**Tabela 8.13:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 8.14:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 8.15:** Contribuição para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 8.16:** Datação das amostras do testemunho coletado testemunho coletado testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

**Tabela 8.17:** Concentração do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho Boutany Point (BP), Ilha Rei George – Antártica.

**Tabela 8.18:** Contribuição do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Boutany Point (BP), Ilha Rei George – Antártica.

**Tabela 8.19:** Densidade das amostras do testemunho Boutany Point (BP) baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.20:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Boutany Point (BP), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida.

**Tabela 8.21:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.22:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.23:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI nas amostras do testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.24:** Datação das amostras do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.25:** Concentração do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em ppm nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Ilha Rei George – Antártica.

**Tabela 8.26:** Contribuição do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Ilha Rei George – Antártica.

**Tabela 8.27:** Densidade das amostras do testemunho Ferraz (FZ), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida.

**Tabela 8.28:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida.

**Tabela 8.29:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.30:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.31:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 8.32:** Datação das amostras do testemunho coletado do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

**Tabela 9.1:** Densidade das amostras PEN e CARD.

**Tabela 9.2:** Densidade das amostras da plataforma continental (PC).

**Tabela 9.3:** Concentração dos elementos detectados por PIXE nas amostras PEN e CARD.

**Tabela 9.4:** Resultados dos ajustes de medidas de espectroscopia Mössbauer. Áreas relativas ( $A_r$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_m$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras da Ponta da Praia (CARD), Ilha do Cardoso, medida a 300K e da Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta, medida a 80K, São Paulo.

**Tabela 14.1:** Valores médios de concentração de elementos menores e elementos traço na crosta, em solos, em águas doces e na água do mar na ausência de fontes de contaminação em ppm (partes por milhão) e ppb (partes por bilhão). Exceção feita para o ferro, cuja concentração é representada em porcentagem do total, devido a sua abundância no meio.

**Tabela 15.1:** Área por unidade de massa  $S_A$  e número de sítios de carga por unidade de área  $N_s$  para vários tipos de materiais encontrados em sedimentos.

**Tabela 15.2:** CEC de materiais encontrados em solos e sedimentos. Em branco, argilominerais. Em cinza: óxidos de ferro. Em tom mais escuro: Matéria orgânica.

**Tabela 15.3:** Mobilidade de elementos químicos maiores, menores e traço em ambiente aquoso em função deste ser oxidante ou redutor e em função do pH.

**Tabela 15.4:** Cátions de elementos menores e traço que ocorrem associados ou substituindo íons de elementos maiores em função do estado de oxidação destes em fase aquosa. Destacando em negrito as substituições e associações possíveis com os cátions de **Fe<sup>3+</sup>** e **Fe<sup>2+</sup>**.



## Índice de quadros.

**Quadro 3.1:** Coordenadas geográficas dos testemunhos coletados em 2002 no Largo de Sta. Rita, Santos e Rio Casqueiro, Cubatão – SP.

**Quadro 3.2:** Coordenadas geográficas das amostras coletadas na baía do Almirantado – Ilha Rei George – Antartica.

**Quadro 3.3:** Coordenadas geográficas das amostras coletadas na plataforma continental.

**Quadro 3.4:** Coordenadas geográficas das amostras coletadas em 2002 na plataforma continental.

**Quadro 4.1:** Fatores de conversão para valores de susceptibilidade magnética, onde  $M$  é a massa molar ( $\text{kg mol}^{-1}$ ),  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$  e  $\rho$  é a densidade em  $\text{kg/m}^3$ .

**Quadro 6.1:** Números quânticos e notação utilizada em espectroscopia.

**Quadro 7.1:** Parâmetros Mössbauer de alguns filosilicatos para o  $\text{Fe}^{2+}$  e para o  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios (**S**) de coordenação octaédrica (**M1** e **M2**) e em sítios (**S**) de coordenação tetraédrica (**T**).

**Quadro 8.1:** Susceptibilidades diamagnética ( $k_{\text{diamagnético}}$ ) e paramagnética ( $k_{\text{paramagnético}}$ ) de alguns íons em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  (Fabris & Coey, 2002).

**Quadro 8.2:** Estrutura e propriedades magnéticas de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal.

**Quadro 8.3:** Susceptibilidade magnética  $K$  em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  para alguns minerais e óxidos de ferro (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992).

**Quadro 8.4:** Susceptibilidade magnética  $\chi$  em unidades do SI para alguns minerais e óxidos de ferro (adaptado de Miranda, 2010).

**Quadro 8.5:** Densidade de alguns minerais e óxidos de ferro em  $\text{kg/m}^3$ .

**Quadro 8.6:** Susceptibilidade magnética  $K$  em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  para alguns minerais, rochas e óxidos de ferro (adaptado de Resende et al. 1986, Coey et al. 1992, Fabris e Coey 2005).

**Quadro 8.7:** Susceptibilidade magnética  $\chi$  em unidades do SI para algumas rochas (adaptado de Luiz e Silva, 1995).

**Quadro 13.1:** Carbonatos menos comuns encontrados na crosta terrestre (adaptado de Langmuir, 1997).

**Quadro 16.1:** Mineral de origem, metais presentes e susceptibilidade ao intemperismo.

**Quadro 17.1:** Classificação dos elemento químicos quanto a toxicidade e disponibilidade no ambiente na ausência de contaminação.

**Quadro 18.1:** Óxidos e hidróxidos de ferro e suas reações de transformação em função do  $\text{Log}(K)$ .

## Abstract

Environmental magnetism is a new area that studies magnetic properties of soils, sediments and rocks and relates these properties with environmental parameters and pollution. With this proposal sets of sediments were collected from the Largo Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo; from Baía do Almirantado, Rei George, Antarctic, Ferraz (FZ) and Botany Point (BP); Rio Casqueiro, Cubatão, São Paulo (CS2, re-studied in the present work including oxides contribution) and isolated samples of Plataforma Continental. The CS2 and LSR samples are similar from a heavily polluted region. On the other hand, FZ and BP samples are similar from regions without human occupation. Thus a specific interest to study samples from these regions is justified.

The samples were characterized by Mössbauer Spectroscopy (MS), Magnetic Susceptibility and PIXE (Particle Induced X-ray Emission). The latter allowed to detect and to quantify the content of chemical elements of atomic number above 12. The presence of trace metals as Al, Si, S, Cl, K, Ti, Mn and Fe was detected and quantified using the PIXE technique in all samples. P, V, Co were detected and quantified in LSR samples. P, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br and Zr were detected and quantified in CS2 samples. V, Cr, Co, Cu, Zn, I and W were detected and quantified in BP samples. V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn and I were detected and quantified in FZ sample. P and Co were detected and quantified in PEN sample. P and Mo were detected and quantified in CARD sample. Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Br and I were detected and quantified in P6947 sample. Cr, Co, Cu, Zn and La were detected and quantified in P6949 sample. Cr, Co, Cu, Zn and La were detected and quantified in P6561 sample. Co, Ni, Cu, Zn, I, Sr, Zr and La were detected and quantified in P6626 sample. Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Br, I e Sr were detected and quantified in P6627 sample.

The Mössbauer measurements presents  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  sites and in some samples an additional sextet, due the presence of goethite for LSR and CS2 samples, hematite for FZ and BP samples. The relative area of paramagnetic iron was larger than the others MS components in samples of São Paulo, Litoral, so we associated chemistry weathering with paramagnetic phases. On the other hand, the iron oxides relative areas of Antarctic samples were larger than the others MS components, so we associated physical weathering with magnetic iron oxides phases. Thus the paramagnetic iron detected could be a measure of transition metals presence or a pollution index.

The peaks of experimental magnetic susceptibility curve were related to pollution. The combined results of MS and PIXE allowed us to perform the fitting of the magnetic susceptibility curve that yield a perfect fit with experimental data. In the particular case of Fe we used the related proportions of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  obtained by MS measurements. The iron oxides contributions are also found in literature. The model of magnetic susceptibility is the original contributed of the present work.

We can conclude that our results of MS, PIXE and magnetic susceptibility are in good agreement and can be used in models with the objective to study the environmental impacts effects.

## Resumo

Magnetismo ambiental é uma área nova e multidisciplinar que estuda propriedades magnéticas de solos, sedimentos, rochas e relaciona essas propriedades com parâmetros ambientais e poluição. Assim a caracterização dos minerais presentes em solos e sedimentos é ferramenta fundamental de estudo, principalmente devido à presença do Fe.

Com este objetivo, amostras de sedimentos foram coletadas na forma de testemunhos no Largo de Santa Rita (LSR) e Rio Casqueiro (CS2), Santos, São Paulo (no presente trabalho acrescentamos aos cálculos também a contribuição dos óxidos de ferro) e Ferraz (FZ) e Botany Point (BP), da baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica. Os testemunhos da baía de Santos são semelhantes porque são provenientes de uma região extremamente poluída. De outra forma, os testemunhos da Antártica são semelhantes por serem de regiões sem ocupação humana. Assim um interesse específico em estudar amostras destas regiões é justificado. E amostras isoladas de superfície da plataforma continental do Rio de Janeiro e São Paulo, incluindo amostras da ilha do Cardozo e ilha Anchieta, por apresentarem particularidades interessantes.

As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia Mössbauer (EM), Susceptibilidade Magnética (SM) e PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Esta última técnica permite detectar e quantificar elementos químicos de número atômico acima de 12. Os elementos quantificados nos resultados de PIXE são: em todas as amostras Al, Si, S, Cl, K, Ti, Mn e Fe; no testemunho LSR: P, V, Co; no testemunho CS2: P, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br e Zr; no testemunho BP: V, Cr, Co, Cu, Zn, I e W; no testemunho FZ: V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e I; na amostra PEN: P, Co; na amostra CARD: P e Mo; na amostra P6947: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Br e I; na amostra P6949: Cr, Co, Cu, Zn e La; na amostra P6561: Cr, Co, Ni, Br e I; na amostra P6626: Co, Ni, Cu, Zn, I, Sr e Zr e na amostra P6627: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Br, I e Sr.

A partir das medidas de EM determinamos as proporções de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e de  $\text{Fe}^{3+}$  ligado aos óxidos de ferro e os identificamos. Determinamos que o óxido de ferro presente nos testemunhos LSR e CS2 é a goethita. O óxido de ferro identificado nas amostras dos testemunhos Ferraz e Botany Point foi a hematita. Esta também foi identificada na amostra da praia do engenho, ilha Anchieta. Em única amostra entre as amostras da plataforma continental foi detectado e quantificado um óxido de ferro.

Nas amostras dos testemunhos do litoral de São Paulo, a fase do ferro predominante é a paramagnética, portanto, associamos a fase paramagnética do ferro ao domínio do intemperismo químico. Por outro lado amostras dos testemunhos da Antártica, a fase do ferro predominante é dos óxidos de ferro, portanto, associamos a fase de óxidos de ferro ao domínio de intemperismo físico. Assim a presença de ferro amorfo (ferridrita ou fugerita) poderia ser um índice de quantidade de metais de transição presentes na coluna sedimentar.

Modelamos o valor da susceptibilidade magnética ponderando as contribuições individuais de cada elemento químico e do  $\text{Fe}^{3+}$ , do  $\text{Fe}^{2+}$  e dos óxidos de ferro. O cálculo da susceptibilidade magnética modelada é a contribuição original deste trabalho, onde verificamos que os picos no valor de Susceptibilidade Magnética correspondem às situações de maior contaminação ambiental.

Por fim, concluímos que nossos resultados de Espectroscopia Mössbauer, PIXE e Susceptibilidade Magnética estão de acordo e podem ser usados em modelos com o objetivo de observar impactos ambientais.

## Introdução.

Magnetismo ambiental é uma área nova e multidisciplinar que estuda propriedades magnéticas de solos, sedimentos, rochas e relaciona essas propriedades com parâmetros ambientais e poluição. Assim a caracterização dos minerais presentes em solos e sedimentos é ferramenta fundamental de estudo, principalmente devido à presença do Fe.

A ação das águas superficiais (fluviais, pluviais, etc.) sobre silicatos e óxidos, através de mecanismos de solubilização e lixiviação, denominados intemperismo químico, liberam em solução o Fe da estrutura cristalina silicática promovendo sua degradação. O fato do Fe apresentar propriedades particulares, quando em meio aquoso, que é o caso de sedimentos marinhos, permite uma concentração relativa do elemento nos minerais secundários (formados por intemperismo químico), observado pela grande ocorrência de fases minerais portadoras de ferro em solos e sedimentos. Por sua vez o gelo e os ventos promovem o intemperismo físico das rochas, reduzindo-as a fração areia, silte ou argila.

Em ambientes quentes e úmidos, como no Brasil, o intemperismo químico dos diferentes tipos de rochas pode conduzir à transferência dos elementos e substâncias primárias tendo como consequência a concentração ou dispersão das mesmas. A intensa alteração química das rochas e a mineralogia original vão determinar os elementos disponíveis a serem trabalhados pelos fenômenos que ocorrem na superfície. Assim, o desenvolvimento e aplicação de procedimentos para caracterizar, identificar e quantificar as fases de Fe são de grande importância para o estudo destes ambientes.

Já em ambientes frios como a Antártica, o intemperismo físico é dominante, e os elementos e substâncias primárias se encontram ligados a suas rochas e minerais de origem, que no caso provém de rochas basálticas e andesíticas.

Este trabalho tem por objetivo contribuir para a compreensão dos processos pelos quais alguns elementos disponíveis no meio natural, na forma de cátions ou ânions, oriundos da própria rocha ou por atividade humana, podem ser incorporados por fases portadoras de ferro tais como os óxidos de ferro e os argilominerais. Este estudo tem, por um lado, um interesse acadêmico que se refere ao estudo da alteração dos portadores de ferro presentes nos sedimentos e, por outro lado, um interesse aplicado, pois esses parâmetros poderão ser utilizados na análise e controle de impactos ambientais causados pela solubilização e consequente saída de elementos, tais como os metais traço e sua incorporação pelos componentes minerais dos solos e na cristalização dos óxidos de ferro em sedimentos.

Para tal descrever o conjunto de alterações físico-químicas produzidas pela contaminação por metais pesados em solos e sedimentos e de que forma estes concorrem com os  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  encontrados tanto sob a forma livre, quanto combinado em óxidos e hidróxidos, pelos elétrons fornecidos pelos constituintes quimicamente ativos (argilominerais, matéria orgânica, etc.) de sedimentos e solos cujos ambientes sejam redutores.

Com este objetivo, retomamos o estudo da dissertação de mestrado do testemunho do Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo (Jorge, 2005, Partiti e Jorge, 2006) e estendemos o mesmo estudo para as amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo e para os testemunhos Ferraz (FZ) e Botany Point (BP) da baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica e amostras de superfície da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo. O ambiente de sedimentação das amostras LSR são semelhantes as amostras do CS2 por isso foram escolhidas para comparação dos dois resultados. Já as amostras do testemunho BP e FZ são diferentes dos

testemunhos LSR e CS2 por terem sido formadas em ambientes de sedimentação diferentes e terem como origem materiais provenientes de diferentes fontes. Assim temos duplas de testemunhos com situações semelhantes mas as duplas são diferentes para enriquecer a discussão de resultados. As amostras da plataforma continental e outras amostras isoladas que foram escolhidas para este estudo são amostras que apresentam particularidades interessantes que acrescentam pontos importantes em nossa discussão.

As técnicas utilizadas neste trabalho são Espectroscopia Mössbauer, que é uma técnica extremamente útil no estudo da mineralogia, pois diferencia adequadamente os diferentes estados de oxidação, estados de spin e características estruturais; PIXE, que permite determinar a concentração em ppm dos elementos e susceptibilidade magnética, uma vez que estamos interessados em propriedades magnéticas dos sedimentos.

Modelamos o valor da susceptibilidade magnética e comparamos com os resultados experimentais. O objetivo desta modelagem é a de se estabelecer de que forma os cátions metálicos e os minerais contidos nos sedimentos contribuem para o valor medido da susceptibilidade magnética e como a ação antrópica pode interferir nestas contribuições. O cálculo da susceptibilidade magnética modelada é a contribuição original deste trabalho.

Fizemos uma correlação com eventos históricos da ação antrópica sobre as amostras estudadas e verificamos que os picos no valor de Susceptibilidade Magnética correspondem a situações de maior contaminação ambiental.

No capítulo 1 apresentamos a introdução, no qual falamos da importância da Espectroscopia Mössbauer para a caracterização do Fe.

No capítulo 2 definimos termos usados em geociências como: intemperismo e processos de sedimentação.

No capítulo 3 descrevemos os métodos de coleta, armazenamento e preparação de amostras, uma descrição das áreas amostradas e o contexto histórico de ocupação humana, de modo a associar tais eventos aos resultados das análises mais adiante.

No capítulo 4 as medidas de susceptibilidade magnética dos testemunhos permitem verificar como esta varia em função da profundidade e escrever um modelo que leva em conta as diversas contribuições para o valor desta.

No capítulo 5 apresentamos resultados de microscopia óptica.

No capítulo 6 PIXE nos fornece a composição elementar das amostras.

No capítulo 7 resultados de Espectroscopia Mössbauer nos dão as proporções de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e óxidos de ferro, identificação destes e possíveis substituições, como por exemplo do ferro pelo alumínio ou titânio.

No capítulo 8 apresentamos os resultados da modelagem da susceptibilidade magnética das amostras dos testemunhos a partir de PIXE, Espectroscopia Mössbauer, correlação entre concentração em partes por milhão e medidas de susceptibilidade magnética e padronização de unidades utilizando-se da densidade das amostras de sedimento.

No capítulo 9 caracterizamos de amostras de topo da Ilha Anchieta, Ilha do Cardozo e plataforma continental por PIXE, Espectroscopia Mössbauer e densidade.

Reunimos também anexos em um apêndice, que constituem o capítulo 13 que se dirigem aos interessados em aprofundar conceitos de geociências, em particular de geoquímica. Os não interessados e os profissionais da área podem prescindir da leitura desses capítulos sem prejuízo para a compreensão do trabalho.

No item 13 do capítulo 13 definimos argilominerais e carbonatos.

No item 14 do capítulo 13 definimos metais pesados e metais traço

No item 15 do capítulo 13 introduzimos definições de geoquímica dos elementos químicos em ambiente aquoso e de sedimentação, mais especificamente em ambiente marinho, pois estes processos são fundamentais juntamente para compreensão de como se define os estados de oxidação e os processos de formação de óxidos, hidróxidos, sulfetos, silicatos e outros compostos.

No item 16 do capítulo 13 descrevemos as fontes naturais de metais traço e pesados: rochas, sedimentos e minerais.

No item 17 do capítulo 13 é descrita a ação dos elementos químicos sobre os seres vivos e a saúde humana.

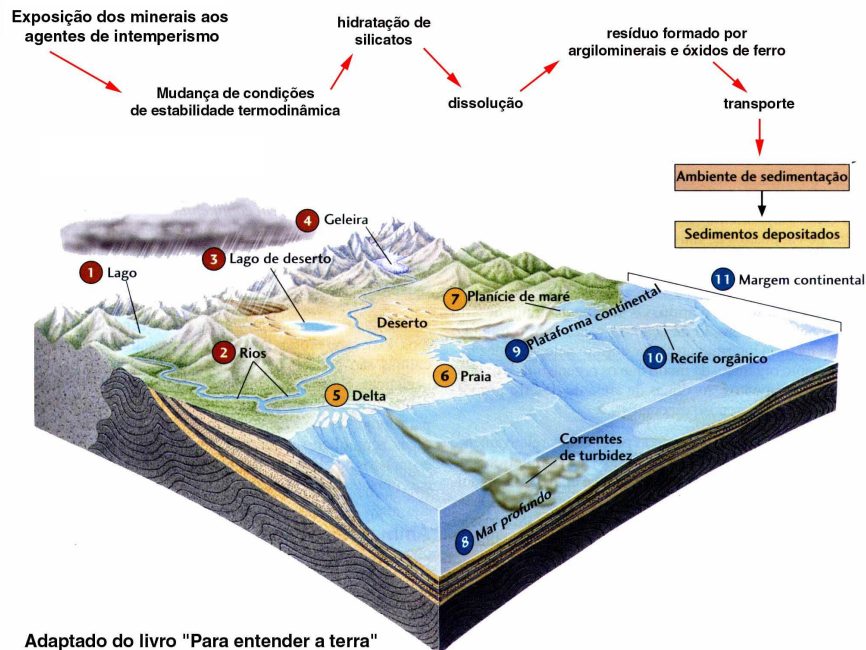
No item 18 do capítulo 13 destacamos a geoquímica do ferro, visto que ele, além de ser um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre é o principal contribuinte para as propriedades magnéticas de solos e sedimentos e consequentemente o foco do trabalho.

No item 19 do capítulo 13 descrevemos a concorrência entre íons de metais pesados e os cátions de Fe e Mn em ambiente aquoso.

No item 20 do capítulo 13 apresentamos uma descrição das rochas e minerais mais comumente encontrados nas áreas estudadas.

No item 21 do capítulo 13 temos a descrição do material biológico encontrado nas amostras da plataforma continental.

## 2 – Intemperismo e Sedimentação.



**Figura 2.1:** Agentes e processos de intemperismo e sedimentação (adaptado de Siever et al, 2005).

A sedimentação de argilominerais, óxidos de ferro e matéria orgânica ocorre principalmente em ambiente lacustre ou no oceano. Em ambos os meios as mudanças na mineralogia dos argilominerais e também dos óxidos de ferro ocorrem na interface sedimento-água devido ao intemperismo.

Nas fases iniciais da deposição do sedimento, a solução aquosa se torna mais concentrada em elementos dissolvidos, alterando o equilíbrio químico e as condições de intemperismo. Os elementos em solução têm um potencial químico diferente dos presentes nos argilominerais, óxidos de ferro e matéria orgânica formados durante o processo (Velde, 1992).

Vários argilominerais, óxidos de ferro e alumínio têm a sua origem em ambiente superficial. As reações que ocorrem entre eles são argilomineral-argilomineral e óxido-argilomineral, com uma certa contribuição de elementos químicos das soluções sedimentares. Os argilominerais são muito afetados pelo potencial de oxidação do ambiente. Já o material orgânico controla o estado de oxidação dos silicatos em ambiente sedimentar (Velde, 1992).

A ação de organismos vivos<sup>1</sup>, em material sedimentar na interface de sedimento-água é bem conhecida. Pode acontecer através de bioturbação, por animais escavadores, ou por ação microbiana, que mudam o estado de oxidação de ferro, ou que convertem sulfetos em sulfatos. Esta ação química tende a permitir que alguns elementos sofram difusão, ou ainda possam ser fixados por um processo microbiano sob a forma de sulfatos, sulfetos ou carbonato mineral. Estas fases minerais podem ser destruídas e os elementos poderiam então migrar para camadas superiores. Uma fixação secundária traz os elementos em outro ciclo que os move para camadas abaixo, e assim sucessivamente. Em resumo, a interface sedimento-água provoca uma reciclagem de certos elementos onde os animais bioturbadores e microorganismos são ativos (Velde, 1992).

<sup>1</sup> Neste estudo não trataremos da ação de organismos vivos, pois este não é o nosso escopo no momento.



### **3 – Amostras, locais de coleta, metodologia e preparo.**

#### **3.1 - Coleta de testemunhos e preparo das amostras.**

A coleta dos testemunhos foi realizada em setembro de 2002 pelo grupo do prof. Michael Mahiques do Instituto Oceanográfico da USP, utilizando-se um “vibro core” (Martins, 2005), conforme figura 11.1. Desta maneira, obteve-se os testemunhos do Largo de Santa Rita (LSR), Rio Casqueiro 2 (CS2) (Jorge, 2005), Baía de Santos (LSR) e da Ilha Rei George, Baía do Almirantado, Antártica (BP e FZ), coletados em um tubo de PVC, para a medida da susceptibilidade magnética em função da profundidade, sem a abertura do mesmo.

Realizada a medida, o tubo é aberto (fatias de 1cm de espessura do testemunho) e a única preparação que as amostras sofrem um processo de secagem a temperaturas não superiores a 350 K, (Mangini, 2009), processos de separação química podem reduzir a proporção de metais pesados em amostras naturais. Além disso, aquecimento em excesso e aplicação de campos magnéticos elevados sobre as amostras pode produzir alterações nas propriedades magnéticas de minerais, compostos e óxidos de ferro presentes, levando a resultados errôneos quanto às suas propriedades magnéticas. Após o processo as amostras são armazenadas em ambiente com umidade e temperatura controladas.

#### **3.2 - Coleta de amostras de topo e preparo das amostras.**

Foram coletadas amostras de topo (0 a 2cm de profundidade) da região da plataforma continental desde a Ilha do Cardoso, litoral do Estado de São Paulo até Cabo Frio, litoral do Estado do Rio de Janeiro.

As amostras de topo, coletadas na interface água-sedimento, permitem definir em termos de comparação relativa com amostras de maior profundidade, as alterações introduzidas ou não pela atividade humana.

Estas amostras foram homogeneizadas, armazenadas em embalagem plástica e secadas em estufa à 40°C (313 K) durante 24 horas.

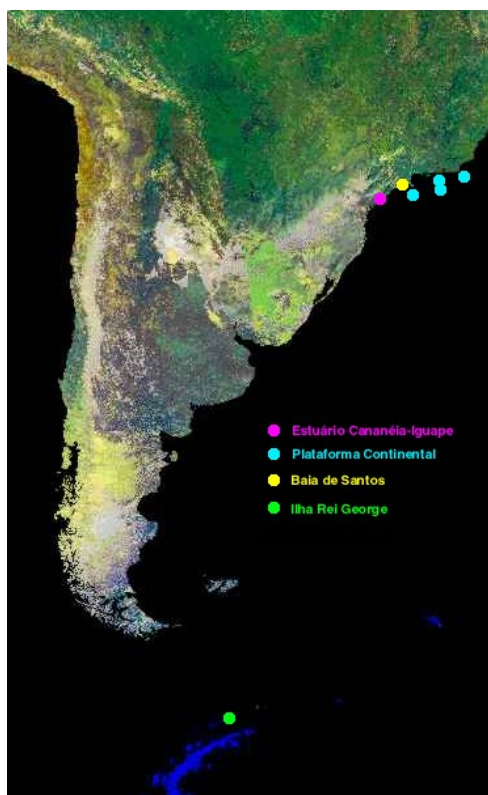
### 3.3 – Critério para escolha dos pontos de coleta e das amostras analisadas.

A escolha dos testemunhos do Largo de Santa Rita (LSR) e Rio Casqueiro 2 (CS2), baía de Santos, litoral de São Paulo, dos testemunhos de Comandante Ferraz (FZ) e Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica, foi motivada por se tratarem de diferentes ambientes de sedimentação, climas distintos e pela atividade antrópica diferenciada sobre estes.

O critério para a escolha das amostras dos testemunhos do Largo de Santa Rita (LSR) e Rio Casqueiro 2 (CS2), baía de Santos, litoral de São Paulo, e das amostras dos testemunhos de Comandante Ferraz (FZ) e Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica, para o estudo foi o de uma variação significativa no valor da susceptibilidade magnética medida em função da profundidade.

Para as amostras de topo o critério adotado foi o de amostras que apresentem grandes diferenças de concentração de elementos químicos com relação à média esperada para a crosta terrestre, de modo a estabelecer distinções entre altas concentrações de elementos traço de origem natural e de origem antrópica.

Na figura 3.1 vemos os pontos de coleta das amostras de topo e dos testemunhos cujas algumas amostras foram estudadas.



**Figura 3.1:** Pontos de coleta das amostras.

### 3.4 – Características dos locais de coleta das amostras.

É importante descrever as características físico-químicas e o histórico da ocupação humana dos locais de coleta das amostras, de modo a estabelecer relações entre o ambiente e a influência antrópica sobre os carbonatos, óxidos e hidróxidos formados e cátions de ferro adsorvidos ou absorvidos por argilominerais e matéria orgânica, pois estes definem as propriedades magnéticas dos sedimentos coletados.

Quanto ao clima, o litoral na região sudeste do Brasil é quente e úmido, com precipitação acima de 1500 mm/ano e temperatura média maior que 20°C, ocorrendo o fenômeno de alitização combinada a existência de uma boa drenagem que promove a remoção dos cátions solúveis e deixa Si, Al e F. Na acidólise total não há formação de minerais secundários, que é o que ocorre na ilha Rei George, Antártica pois o clima é frio e seco com temperaturas médias menores que 10°C. O Fe ocorre ligado a carbonatos, resultando em uma cor clara das amostras e um alto valor de susceptibilidade magnética (figura 3.2).

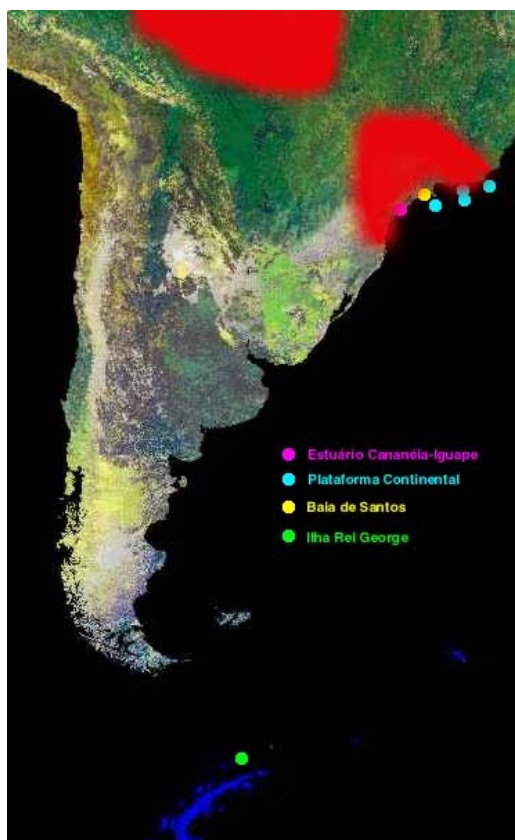


Figura 3.2: Áreas onde ocorre a alitização na América do Sul (em vermelho) e acidólise total na Antártica (em azul).

### **3.5 - Histórico de ocupação humana das áreas selecionadas para o estudo.**

Abaixo descrevemos o histórico de ocupação humana e conseqüente ação antrópica nas áreas selecionadas para a coleta das amostras.

#### **Histórico da ocupação e atividade industrial em Cubatão - SP e da baía de Santos – SP e implicações para a contaminação dos sedimentos fluviais e marinhos.**

Com uma área de apenas 160 quilômetros quadrados, Cubatão é formado por 23 indústrias, entre as quais uma refinaria, uma siderúrgica, nove fábricas de produtos químicos e sete de fertilizantes.

Segundo estudos da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (Cetesb), em 1980, o complexo industrial de Cubatão estava emitindo cerca de 30 mil toneladas por mês de material poluente, apenas no ar, isto é, gases e particulados. Partículas maiores, também eram emitidas, ainda segundo a Cetesb, à taxa de um milhão e meio de toneladas ao ano. Estas partículas depositavam-se no solo, nos rios e no mangue. No total, 75 tipos de poluentes principais constantemente eram emitidos pelas fábricas, inclusive nos fins de semana.

Em termos de quantidade, o poluente cuja concentração é mais alta em Cubatão são os óxidos de enxofre e o material particulado. Combinando-se com o vapor d'água da atmosfera, isto é, eles transformam-se em ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico condensa-se na atmosfera e cai sob a forma de chuva ácida, que interfere em todo o ecossistema da Baixada Santista (Guterbelet, 1996).

Em 1950 temos a ampliação do porto de Santos e a instalação de um oleoduto ligando São Paulo a Baixada Santista e um terminal de carga e descarga de petróleo, visando abastecer a futura refinaria Artur Bernardes e o polo industrial de Cubatão.

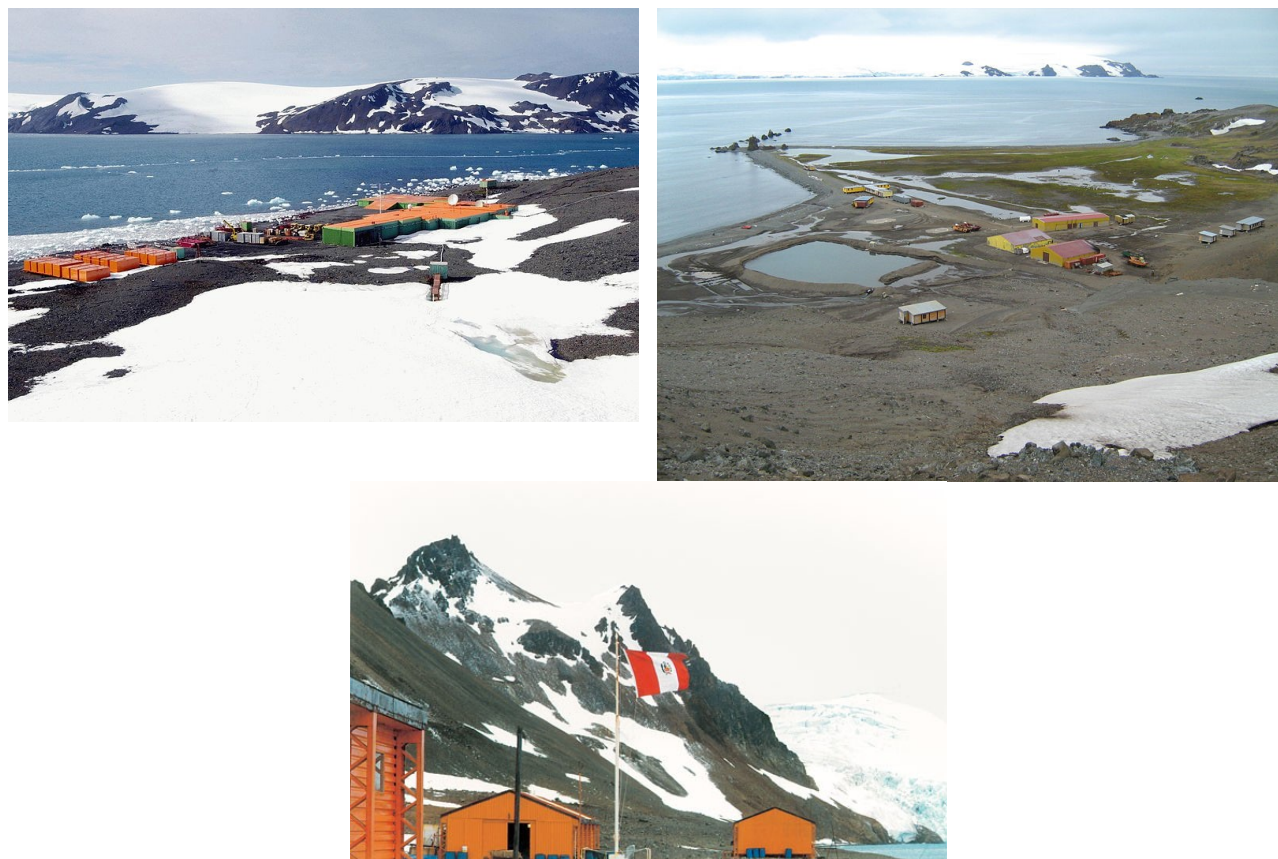
Em 1955, quando entrou em operação a refinaria Artur Bernardes em Cubatão. Antes disso, havia ali escassa concentração industrial. A primeira indústria da cidade foi a Companhia Curtidora Max, instalada por alemães em 1912, fechada em 1914 e reaberta por brasileiros em 1918. A Light chegou em 1926. Instalou uma primeira usina nesse ano e depois mais duas, em 1952 e 1955. Mas o clima - quente e úmido - e a topografia da região não eram adequados à instalação de complexos industriais. Dentro de seu perímetro, Cubatão tinha 58% de morros e serras, 24% de mangues.

O que determinou a instalação da refinaria, no entanto, foi a excelente localização da área no ponto de vista estritamente econômico: próxima ao porto de Santos e de uma grande metrópole, São Paulo, e podendo valer-se de vias de transportes entre os dois pontos estratégicos. A ferrovia Santos - São Paulo já existia desde o começo do século e a rodovia Anchieta começou a ser construída em 1938.

Logo após a refinaria, instalou-se a Alba (1956), a Companhia Brasileira de Estireno (1957), a Union Carbide (1958) e a Copebrás (1959), todas elas relacionadas com subprodutos do petróleo. Após 1964, o processo de industrialização se acelera. A Cosipa, siderúrgica, é de 1965 e por fim, a Ultrafertil, em 1970 (Martins, 2005).

## Histórico da ocupação e atividade das bases científicas na Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica e implicações para a contaminação dos sedimentos marinhos.

A estações Henryk Arctowski (Polônia), Comandante Ferraz (Brasil), e Machu Pichu (Peru) (figura 3.3) iniciaram suas operações em 1977, 1984 e 1989 respectivamente. A ilha Rei George é uma exposição vulcânica que surgiu entre o final do cretáceo e início do período mioceno, sendo constituída de rochas vulcânicas máficas, como basaltos, basaltos-andesitos e andesitos e uma pequena proporção de riolitos e dacitos (Santos et al, 2005). A atividade humana na área consiste de atividade de pesquisa, uso de veículos movidos a combustíveis fósseis e recentemente, atividades turísticas. O testemunho Ferraz (FZ) foi coletado próximo a estação de tratamento de esgoto da base Comandante Ferraz (Brasil), pois estávamos interessados em verificar se a estação é fonte de metais pesados e o testemunho Botany Point (BP) próximo ao “Finger Point” sendo este um ponto de controle.



**Figura 3.3** : Base Comandante Ferraz, Brasil (esquerda), Base Henryk Arctowisk, Polônia (direira) e Base Machu Pichu (Peru) situadas na baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

A seguir vamos descrever os pontos de coleta das amostras de topo e dos testemunhos estudados.



### 3.6 - Largo de Santa Rita (LSR), Santos e Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, SP.



**Figura 3.4:** Pontos de coleta no Largo de Sta. Rita, Santos, e rio Casqueiro, Cubatão, litoral de São Paulo.

O critério para a escolha das amostras do Largo de Santa Rita (LSR) e Rio Casqueiro 2 (CS2) para o estudo, conforme já discutido, foi o de uma variação importante no valor da susceptibilidade magnética medida em função da profundidade. As coordenadas geográficas dos pontos de coleta são dadas no quadro 3.1 e figura 3.4.

**Quadro 3.1:** Coordenadas geográficas dos testemunhos coletados em 2002 no Largo de Sta. Rita, Santos e Rio Casqueiro, Cubatão – SP.

<b>Largo de Santa Rita (LSR)</b>		
<b>Amostras</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Lsr02 – 0 a 2 cm	23° 54'37'' S	46° 20'17'' W
Lsr1214 – 12 a 14 cm	23° 54'37'' S	46° 20'17'' W
Lsr2022 – 20 a 22 cm	23° 54'37'' S	46° 20'17'' W
Lsr3436 – 34 a 36 cm	23° 54'37'' S	46° 20'17'' W
Lsr200 – 200 cm	23° 54'37'' S	46° 20'17'' W
<b>Rio Casqueiro 2</b>		
<b>Amostras</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
Fc002 – 0 a 2 cm	23° 55'28'' S	46° 23'55'' W
Fc003 – 2 a 3 cm	23° 55'28'' S	46° 23'55'' W
Fc006 – 5 a 6 cm	23° 55'28'' S	46° 23'55'' W
Fc102 – 102 cm	23° 55'28'' S	46° 23'55'' W
Fc222 – 222 cm	23° 55'28'' S	46° 23'55'' W

### 3.7 – Testemunhos Ferraz (FZ) e Botany Ponit (BP), Ilha Rei George, Antártica.

As coordenadas geográficas dos pontos de coleta são dadas no quadro 3.2 e figura 3.5.

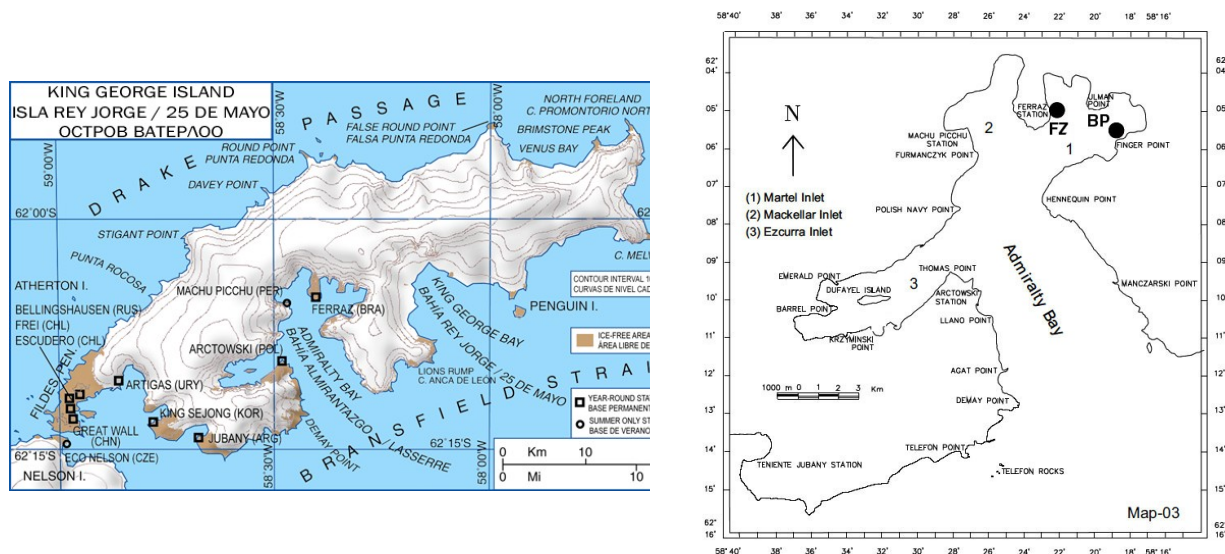


Figura 3.5: Pontos de coleta na Base Comandante Ferraz, ilha Rei George, antártica.

**Quadro 3.2:** Coordenadas geográficas das amostras coletadas em 2005 na baía do Almirantado – Ilha Rei George – Antartica.

#### Botany Point (BP)

Amostras	Latitude	Longitude
Bp02 – 0 a 2 cm	62° 05,862' S	058° 20,266' W
Bp24 – 2 a 4 cm	62° 05,862' S	058° 20,266' W
Bp46 – 4 a 6 cm	62° 05,862' S	058° 20,266' W
Bp68 – 6 a 8 cm	62° 05,862' S	058° 20,266' W
Bp810 – 8 a 10 cm	62° 05,862' S	058° 20,266' W

#### Comandante Ferraz (FZ)

Amostras	Latitude	Longitude
Fz02 – 0 a 2 cm	62° 05,125' S	058° 23,390' W
Fz24 – 2 a 4 cm	62° 05,125' S	058° 23,390' W
Fz46 – 4 a 6 cm	62° 05,125' S	058° 23,390' W
Fz68 – 6 a 8 cm	62° 05,125' S	058° 23,390' W
Fz810 – 8 a 10 cm	62° 05,125' S	058° 23,390' W

### 3.8 - Amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.

As coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras podem ser vistas no quadro 3.3 e figura 3.6.



Figura 3.6: Pontos de coleta na plataforma continental.

**Quadro 3.3:** Coordenadas geográficas das amostras coletadas em 2002 na plataforma continental.

Plataforma continental		
Amostras	Latitude	Longitude
P6947 (defronte de Santos – SP)	24°00,44' S	46°21,70' W
P6626 (Parati-Mangaratiba – RJ)	23°13,90' S	43°45,10' W
P6561 (Parati-Mangaratiba, PC – RJ)	23°42,111' S	44°00,279' W
P6627 (Parati-Mangaratiba, PC – RJ)	23°57,99' S	43°52,56' W
P6949 (0,2cm) (Cabo Frio, RJ)	23°03,00' S	42°00,6' W



### 3.9 – Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD) da Ilha do Cardoso, São Paulo.

As coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras podem ser vistas no quadro 3.4 e figura 3.7.



**Figura 3.7:** Ponto de coleta da amostra PEN, na Praia do Engenho, Ilha Anchieta e da amostra CARD, na Ponta da Praia da Ilha do Cardoso, São Paulo.

**Quadro 3.4:** Coordenadas geográficas das amostras PEN e CARD coletadas em 2002.

Plataforma continental		
Amostras	Latitude	Longitude
PEN	23°31 S	45°03 W
CARD	25°03 S	47°54 W

### 3.10 – Datação das amostras selecionadas dos testemunhos.

A data de deposição dos sedimentos contidos nas amostras selecionadas dos testemunhos LSR e CS2 para o estudo foi feita pelo método de concentração de carbonato (Martins, 2005), conforme tabela 3.1 e 3.2.

**Tabela 3.1:** Datação das amostras do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Intervalo de deposição</b>
0 a 2	2002
12 a 14	1990
20 a 22	1982
34 a 36	1970
200 a 210	1863

**Tabela 3.2:** Datação das amostras do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Intervalo de deposição</b>
0 a 2	1998 a 2002
2 a 4	1996 a 1998
4 a 6	1940 a 1960
100 a 102	1896
222	1532

Para o testemunho BP foi utilizada a taxa de deposição, sendo esta de  $0,28 \pm 0,03$  cm/ano, onde podemos estimar o intervalo de tempo para deposição de uma camada de 2 cm como 7 anos (Martins et al, 2009).

**Tabela 3.3:** Datação das amostras do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

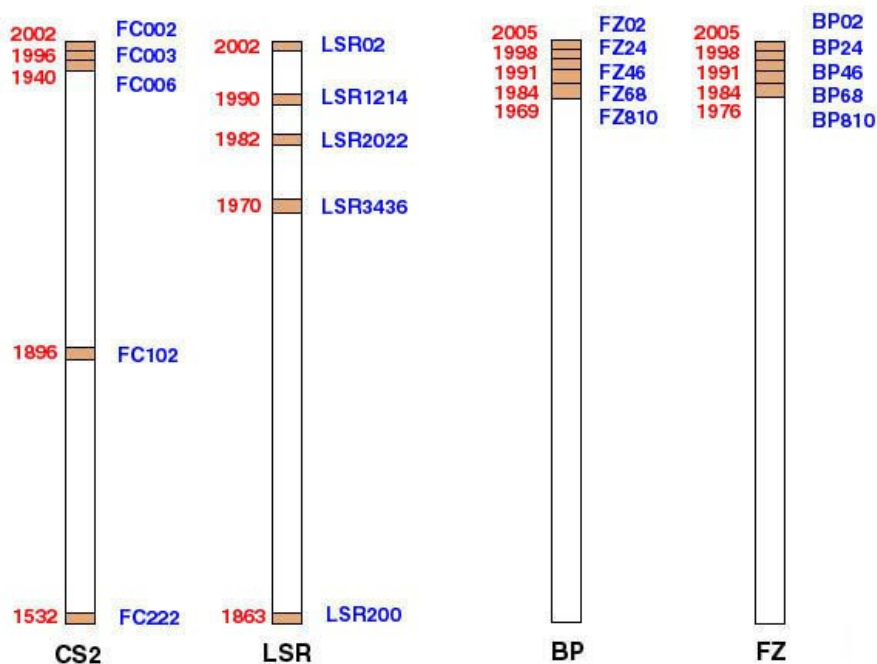
<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Intervalo de deposição</b>
2	1998 a 2005
4	1991 a 1998
6	1984 a 1991
8	1976 a 1984
10	1969 a 1976

Para o testemunho FZ também foi utilizada a taxa de deposição, sendo esta de  $0,35 \pm 0,03$  cm/ano, onde podemos estimar o intervalo de tempo para deposição de uma camada de 2 cm como sendo 6 anos.

**Tabela 3.4:** Datação das amostras do testemunho coletado do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

Profundidade (cm)	Intervalo de deposição
2	1999 a 2005
4	1994 a 1999
6	1988 a 1994
8	1982 a 1988
10	1976 a 1982

Na figura 3.8 e nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 temos a distribuição das amostras em função da profundidade e suas respectivas datas de deposição.



**Figura 3.8:** Distribuição e datação das amostras selecionadas dos testemunhos.

## 4 – Susceptibilidade magnética.

Para melhor descrevermos o critério de escolha das amostras para as outras técnicas PIXE e Espectroscopia Mössbauer apresentamos abaixo uma introdução com conceitos básicos de susceptibilidade magnética.

### 4.1 – Introdução.

A magnetização  $\vec{M}$  corresponde ao momento de dipolo magnético  $\vec{m}$  por unidade de volume  $v$  de um sólido é dada pela equação 4.1 (o texto a seguir é baseado no Griffiths, 1999):

$$\vec{M} = \frac{\partial \vec{m}}{\partial v} \quad (4.1)$$

Sendo que este momento de dipolo magnético de volume é proporcional ao campo magnético  $\vec{H}$  externo aplicado ao sólido, sendo esta constante de proporcionalidade chamada de susceptibilidade magnética por unidade de massa, ou por unidade de volume em função da unidade de volume adotada, que pode ser.  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ , ou  $\text{J T}^{-2} \text{m}^{-3}$  (equação 4.2).

$$\vec{M} = \kappa \cdot \vec{H} \quad (4.2)$$

A susceptibilidade magnética molar ( $\chi$ ) é definida em função do vetor momento magnético  $\vec{m}$ , do número de momentos magnéticos  $N$  da substância, da temperatura  $T$  e da constante de Boltzmann como (equação 15.3):

$$\chi = \frac{N \cdot m^2}{3 \cdot k \cdot T} \quad (4.3)$$

sendo esta dada em unidades do SI (adimensional) ou em  $\text{M}^3 \times \text{kg}^{-1}$

O campo magnético  $\vec{B}$  resultante da interação entre a magnetização e o campo aplicado  $\vec{H}$  é dado pela equação 4.4:

$$\vec{B} = \mu \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (4.4)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética do material. Se  $\mu > 1$ , a substância é classificada como paramagnética. Se  $\mu < 1$ , a substância é classificada como diamagnética.

Logo, podemos efetuar medidas do valor de susceptibilidade de um sólido qualquer aplicando a este um campo magnético  $\vec{H}$  e medindo o campo magnético resultante  $\vec{B}$  para a partir destes calcular o valor da susceptibilidade magnética (equação 4.5).

$$\kappa = 1 - \frac{B}{\mu \cdot H} \quad (4.5)$$

Um grande problema de ordem prática é definir qual unidade de susceptibilidade magnética vamos adotar, pois há vários métodos de medida, que nos fornecem valores de susceptibilidade magnética por volume de amostra ( $\kappa$ ) cuja unidade é adimensional, susceptibilidade magnética pela densidade  $\rho$  de amostra ( $\chi_0$ ) cuja unidade é  $\text{mol}^{-3} \text{kg}^2$  e susceptibilidade magnética pela massa da amostra ( $\chi$ ) cuja unidade é  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ , além disso estes valores podem estar no sistema CGS ou no sistema MKS. Neste trabalho vamos adotar a susceptibilidade magnética por volume de amostra e susceptibilidade magnética pela massa da amostra, todos no MKS, sendo os fatores de conversão especificados no quadro 4.1.

**Quadro 4.1:** Fatores de conversão para valores de susceptibilidade magnética, onde  $M$  é a massa molar ( $\text{kg mol}^{-1}$ ),  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$  e  $\rho$  é a densidade em  $\text{kg/m}^3$  (adaptado de Fabris, 2002).

	Unidade	$\chi$ (MKS)	$\chi_0$ (MKS)	$\kappa$ (MKS)	$\chi$ (CGS)	$\kappa$ (CGS)
$\chi$ (mks)	adimensional	1	$1 / \rho$	$1 / \mu_0 \rho$	$1 / 4\pi$	$1 / 4\pi \rho_{\text{cgs}}$
$\chi_0$ (mks)	$\text{M}^3 \text{kg}^{-1}$	$\rho$	1	$1 / \mu_0$	$\rho / 4\pi$	$10^3 / 4\pi$
$\kappa$ (mks)	$\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$	$\mu_0 \rho$	$\mu_0$	1	$\mu_0 \rho / 4\pi$	$10^3 \mu_0 / 4\pi$
$\chi$ (cgs)	adimensional	$4\pi$	$4\pi / \rho$	$4\pi / \mu_0 \rho$	1	$1 / \rho_{\text{cgs}}$
$\kappa$ (cgs)	$\text{emu g}^{-1}$	$4\pi \rho_{\text{cgs}}$	$4\pi 10^{-3} / M$	$4\pi 10^{-3} / \mu_0 M$	$\rho_{\text{cgs}}$	1

## 4.2 - Magnetismo em amostras naturais.

Valores de magnetização e da temperatura de ordenamento podem ser menores que os esperados para os óxidos de ferro se existirem cátions absorvidos ou adsorvidos por estes que não sejam do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) em sua estrutura, como Ti, Al ou Mg.

### Diamagnetismo.

Materiais diamagnéticos são aqueles que respondem à aplicação de um campo magnético  $\vec{H}$  com uma magnetização  $\vec{M}$  com mesma direção mas, sentido oposto ao campo magnético  $\vec{H}$ , de modo que o valor da susceptibilidade magnética destes materiais tem valor negativo, baixo e independente da temperatura. Podemos citar como elementos com comportamento predominantemente diamagnético o alumínio, o silício, o fósforo, o cálcio e o oxigênio.

### Paramagnetismo.

Materiais paramagnéticos são aqueles que adquirem uma magnetização  $\vec{M}$  de mesma direção e sentido de um campo magnético  $\vec{H}$  aplicado a este, de modo que o valor da susceptibilidade magnética destes materiais tem valor baixo, positivo e dependente da temperatura. Podemos citar como elementos com comportamento predominantemente paramagnético o vanádio, o cobre e o manganês.

Uma maneira de descrever o comportamento paramagnético de sólidos é através da teoria de Langevin, que determina a probabilidade  $P(\theta)$  de um momento magnético  $\vec{\mu}$  de um átomo de um sólido com  $N$  átomos fazer um ângulo  $\theta$  com a direção de um campo magnético  $\vec{H}$  aplicado ao sólido (equação 4.6).

$$P(\theta) = \exp\left(\frac{\mu \cdot B \cdot \cos(\theta)}{k \cdot T}\right) \quad (4.6)$$

O ângulo  $\theta$  depende exponencialmente da razão entre a energia de alinhamento e a energia térmica. Considerando a projeção de  $\vec{M}$  ao longo da direção do campo aplicado  $\vec{H}$  para todos os  $N$  momentos magnéticos atômicos  $\vec{\mu}$  do sólido e integrando de 0 a  $\pi$  a variação de  $\theta$  temos:

$$M = N \cdot \mu \cdot L(\alpha) \quad (4.7)$$

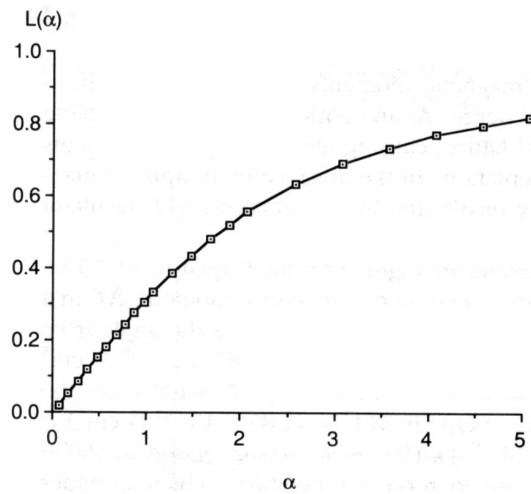
onde:

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (4.8)$$

e:

$$\alpha = \frac{\mu \cdot B}{k \cdot T} \quad (4.9)$$

A função  $L(\alpha)$  é chamada de função de Langevin, cujo gráfico é visto na figura 4.1.



**Figura 4.1:** Função de Langevin (extraído de Butler, 1992).

Para amostras geológicas (sedimentos e solos)  $\alpha < 10^{-6}$ , temos que a equação 4.9 pode ser simplificada para:

$$M = \frac{N \cdot \mu \cdot \alpha}{3} \quad (4.10)$$

$$M = \frac{N \cdot \mu^2 \cdot B}{3 \cdot k \cdot T} \quad (4.11)$$

como:

$$M = \kappa \cdot H \quad (4.12)$$

Temos que:

$$\kappa = \frac{N \cdot C}{T} \quad (4.13)$$

é a susceptibilidade magnética da amostra, por unidade de volume ou por unidade de massa, onde,  $N$  é o número de íons de spin  $S$  por unidade de volume se calcularmos a susceptibilidade magnética por volume de material, ou por kg se calcularmos a susceptibilidade magnética por unidade de massa de material e  $C$  é a constante de Curie, definida como:

$$C = \frac{g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S \cdot (S + 1)}{3 \cdot k} \quad (4.14)$$

sendo,  $k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  é a constante de Boltzmann, e  $T$  é a temperatura em kelvin (K) (Butler, 1992).

O termo  $g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot S \cdot (S + 1)$  corresponde ao momento magnético clássico  $\mu$ .

## **Ferromagnetismo.**

Materiais ferromagnéticos são aqueles que já possuem uma magnetização  $\vec{M}$  ou uma vez submetidos a um campo magnético  $\vec{H}$  adquirem uma magnetização  $\vec{M}$  de mesma direção e sentido do campo magnético  $\vec{H}$ , conservando-a após a remoção deste, além de apresentar um valor máximo de magnetização  $\vec{M}$  chamado saturação. Este valor não pode ser ultrapassado, mesmo que eu aumente indefinidamente o valor do campo aplicado  $\vec{H}$  ao sólido e este valor de saturação diminui com o aumento da temperatura, sendo que se anula para a temperatura de Curie ( $T_c$ ), sendo que o valor da susceptibilidade magnética  $\chi$  em função da temperatura é dado pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (4.15)$$

Podemos citar como elementos com comportamento ferromagnético os elementos do grupo do ferro, tais como o níquel e o cobalto.



## Antiferromagnetismo.

O antiferromagnetismo é o ordenamento dos momentos de dipolo magnético  $\vec{m}$  de uma amostra, na mesma direção, mas em sentidos inversos (por pares, por exemplo, ou uma subrede frente a outra).

A interação antiferromagnética faz com que os momentos de dipolo magnético  $\vec{m}$ , cancelem-se mutuamente, se estes têm o mesmo valor absoluto, ou reduz o valor da magnetização  $\vec{M}$  se forem distintos.

Ao submeter um material antiferromagnético a um campo magnético externo, os momentos de dipolo magnético  $\vec{m}$  se alinham no mesmo sentido deste. Para tal se requer um campo magnético externo muito mais intenso do que o aplicado a um material paramagnético ou ferromagnético para se obter o mesmo efeito.

Como no caso do ferromagnetismo, a interação antiferromagnética desaparece acima da temperatura de Neel, passando a ter comportamento paramagnético, sendo que o valor da susceptibilidade magnética  $\chi$  em função da temperatura é dado também pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_N} \quad (4.16)$$

## Ferrimagnetismo.

Materiais ferrimagnéticos são aqueles que possuem magnetização permanente  $\vec{M}$ . Isto ocorre em sólidos nos quais os momento magnético  $\vec{\mu}$  se alinham espontaneamente, alguns na mesma direção e sentido (como no ferromagnetismo), ou na mesma direção, mas em sentidos opostos, (como no antiferromagnetismo). O comportamento magnético de cristais de materiais ferrimagnéticos pode ser atribuído ao alinhamento paralelo.

O ferrimagnetismo acontece principalmente em óxidos magnéticos conhecidos como ferritas, como por exemplo a magnetita.

A magnetita é um composto contendo íons de oxigênio negativo, O<sup>-</sup>, e íons de Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>. Os íons de Fe<sup>+3</sup> estão emparelhados em sentidos opostos (antiferromagnéticos), e não produzem nenhum campo magnético externo, mas os íons de Fe<sup>+2</sup> estão todos alinhados no mesmo sentido, sendo responsáveis pela magnetização permanente  $\vec{M}$ .

O alinhamento espontâneo que produz o ferrimagnetismo é completamente rompido acima de uma temperatura de Curie.

Quando a temperatura do material está abaixo da temperatura de Curie, o ferrimagnetismo aparece novamente, com isso o material volta a apresentar magnetização permanente  $\vec{M}$ .

Em materiais ferrimagnéticos, o valor da susceptibilidade magnética  $\chi$  em função da temperatura é dado também pela lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (4.17)$$

### 4.3 – Medidas de susceptibilidade magnética: Resultados.

O instrumento utilizado para medidas de susceptibilidade magnética dos testemunhos (amostras LSR, CS2, BP e FZ) pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) é um MS2C da Bartington Instruments, que consiste em uma bobina sensora de diâmetro interno de 80 mm, que corresponde a um diâmetro de bobina de 88 mm. Ela opera em uma frequência de 0,565 kHz e uma intensidade de AF de 80 A / m (= 0,1 mT). A resolução do sensor é de  $2 \times 10^{-6}$  SI e sua precisão é de  $2 \times 10^{-6}$  (SI) (figuras 15.2 e 15.3).

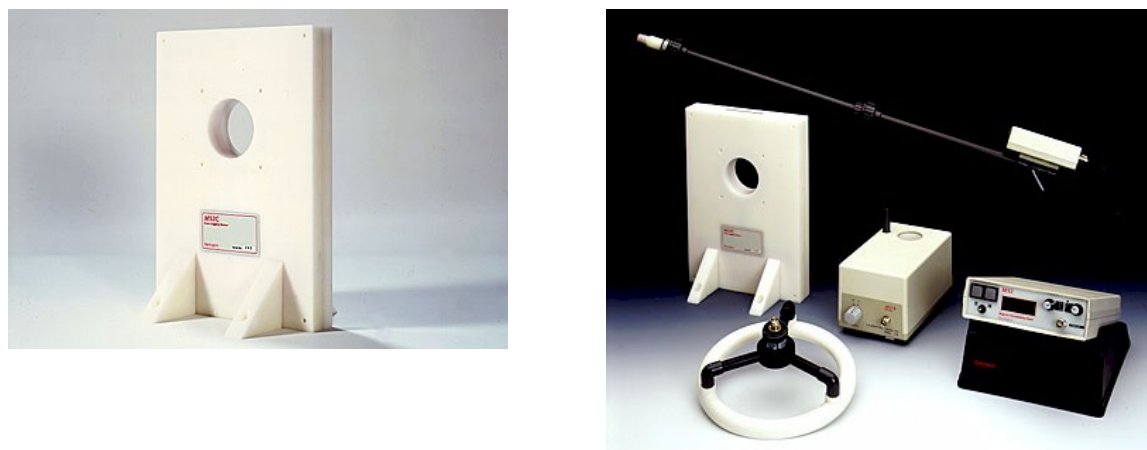


Figura 4.2: MS2C da Bartington Instruments.

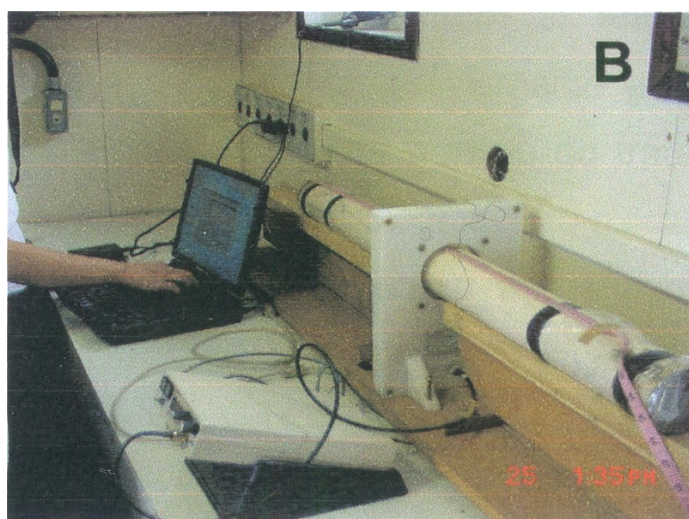


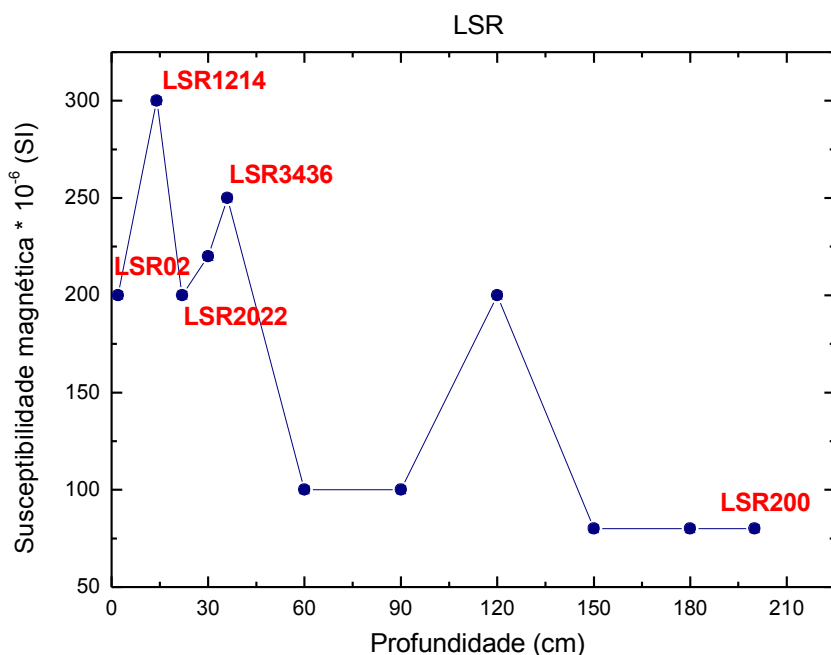
Figura 4.3: Medida de Susceptibilidade Magnética dos testemunhos feita pelo Instituto Oceanográfico da USP.

## Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

O gráfico da susceptibilidade magnética medida em função da profundidade para o testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo, apresenta dois picos, um para a amostras LSR1214 (12 a 14cm de profundidade) e outro para a amostra LSR3436 (34 a 36 cm de profundidade), conforme tabela 4.1 e figura 4.4.

**Tabela 4.1:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo (Martins, 2005).

Profundidade(cm)	Susceptibilidade magnética ( $10^{-6}$ SI)
0 a 2	200 (2)
12 a 14	300 (2)
20 a 22	200 (2)
30 a 32	220 (2)
34 a 36	250 (2)
60 a 62	100 (2)
90 a 92	100 (2)
120 a 122	200 (2)
150	80 (2)
180	80 (2)
200	80 (2)



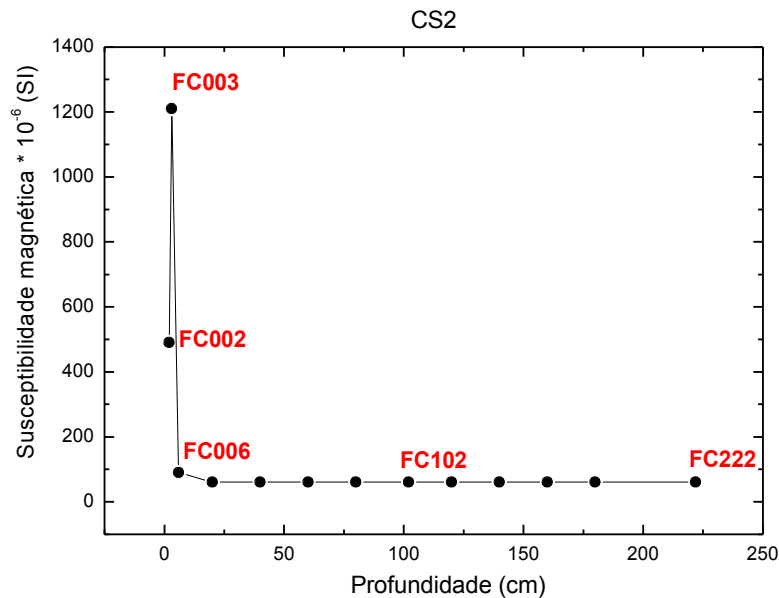
**Figura 4.4:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo (Martins, 2005).

## Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

O gráfico da susceptibilidade magnética medida em função da profundidade para o testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, apresenta um pico para a amostra FC003 (2 a 3cm de profundidade), conforme tabela 4.2 e figura 4.5.

**Tabela 4.2:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo (Martins, 2005).

Profundidade(cm)	Susceptibilidade magnética ( $10^{-6}$ SI)
0 a 2	490 (2)
2 a 4	1210 (2)
4 a 6	90 (2)
20 a 22	60 (2)
40 a 42	60 (2)
60 a 62	60 (2)
80 a 82	90 (2)
100 a 102	60 (2)
120 a 122	60 (2)
140 a 142	80 (2)
160	80 (2)
180	60 (2)
222	60 (2)



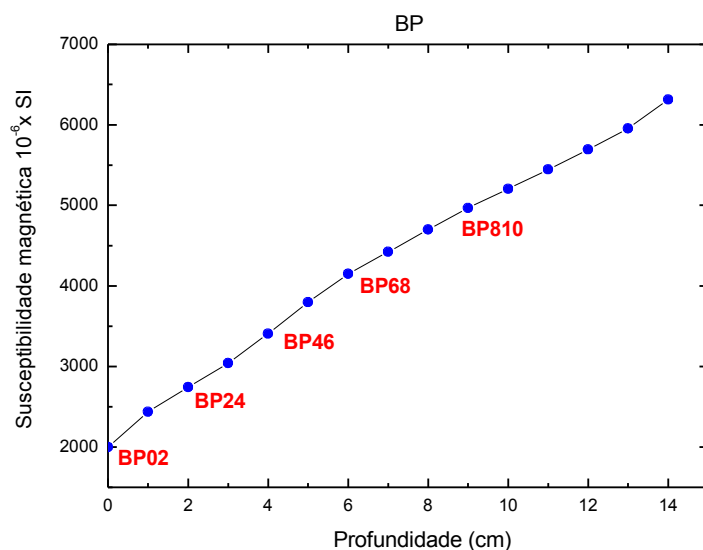
**Figura 4.5:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo (Martins, 2005).

**Botany Point (BP), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica.**

O gráfico da susceptibilidade magnética medida em função da profundidade para o testemunho Botany Point (BP), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica, apresenta valores crescentes com o aumento da profundidade, conforme tabela 4.3 e figura 4.6.

**Tabela 4.3:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Botany Point (BP), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (Martins, 2005).

Profundidade(cm)	Susceptibilidade magnética ( $10^{-6}$ SI)
0	1999 (2)
1	2437 (2)
2	2741 (2)
3	3042 (2)
4	3405 (2)
5	3797 (2)
6	4150 (2)
7	4423 (2)
8	4699 (2)
9	4965 (2)
10	5204 (2)
11	5447 (2)
12	5694 (2)
13	5954 (2)
14	6313 (2)



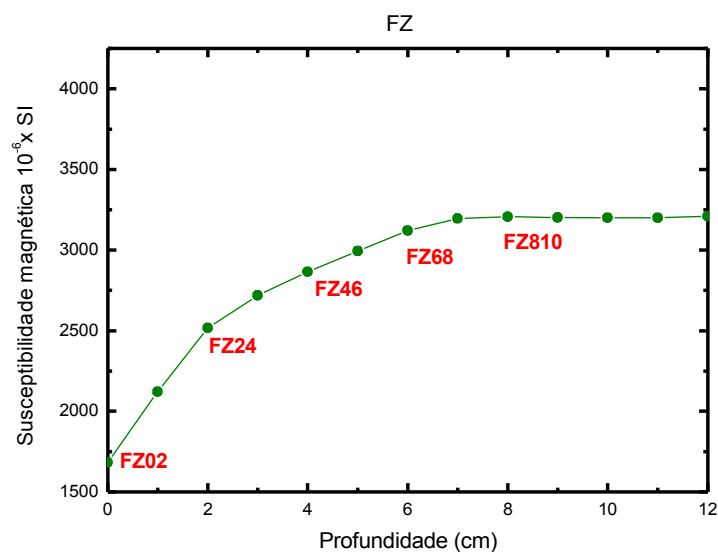
**Figura 4.6:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para o Botany Point (BP), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (Martins, 2005).

## Comandante Ferraz, Ilha Rei George, baia do Almirantado, Antártica.

O gráfico da susceptibilidade magnética medida em função da profundidade para o testemunho Ferraz (FZ), Ilha Rei George, baia do Almirantado, Antártica, apresenta valores crescentes de 0 a 7cm de profundidade, para profundidades maiores que 7cm, o valor da susceptibilidade magnética é praticamente constante, conforme tabela 4.4 e figura 4.7.

**Tabela 4.4:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, baia do Almirantado, Antártica (Martins, 2005).

Profundidade(cm)	Susceptibilidade magnética ( $10^{-6}$ SI)
0	1683 (2)
1	2121 (2)
2	2516 (2)
3	2719 (2)
4	2865 (2)
5	2993 (2)
6	3121 (2)
7	3195 (2)
8	3207 (2)
9	3202 (2)
10	3200 (2)
11	3200 (2)



**Figura 4.7:** Susceptibilidade magnética em função da profundidade medida pelo IOUSP para para Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, baia do Almirantado, Antártica (Martins, 2005).

## 5 - Microscopia óptica.

A microscopia óptica pode auxiliar na identificação de minerais presentes nas amostras na forma de grãos, além de permitir uma estimativa de tamanho médio de grão e com isso inferir o grau de atividade química e o processo de intemperismo predominante, que pode ser físico ou químico. Também, permite estabelecer se houve uma seleção de grãos minerais em função de sua densidade e volume por processos naturais.

Para fotografarmos as amostras foi utilizado um estereomicroscópio Zeiss modelo STEMI SV8 (figura 5.1) com poder de ampliação de 8x até 64x com objetiva de distância focal de 100mm (f100). A ampliação utilizada nas fotos foi de 10x.



**Figura 5.1:** Foto do estereomicroscópio Zeiss utilizado para obter as fotos dos grãos minerais das amostras analisadas.

Quando observamos grãos arredondados temos o predomínio do intemperismo físico, grãos pequenos e irregulares indicam predominância do intemperismo químico, na forma de ataque por ácidos orgânicos. O acúmulo de grãos de minerais máficos (escuros) indicam seleção pelo vento ou pela água, que remove os grãos menos densos (minerais claros) restando apenas os grãos de minerais mais densos.



## 5.1 - Baía de Santos (LSR) e Cubatão (CS2), São Paulo.

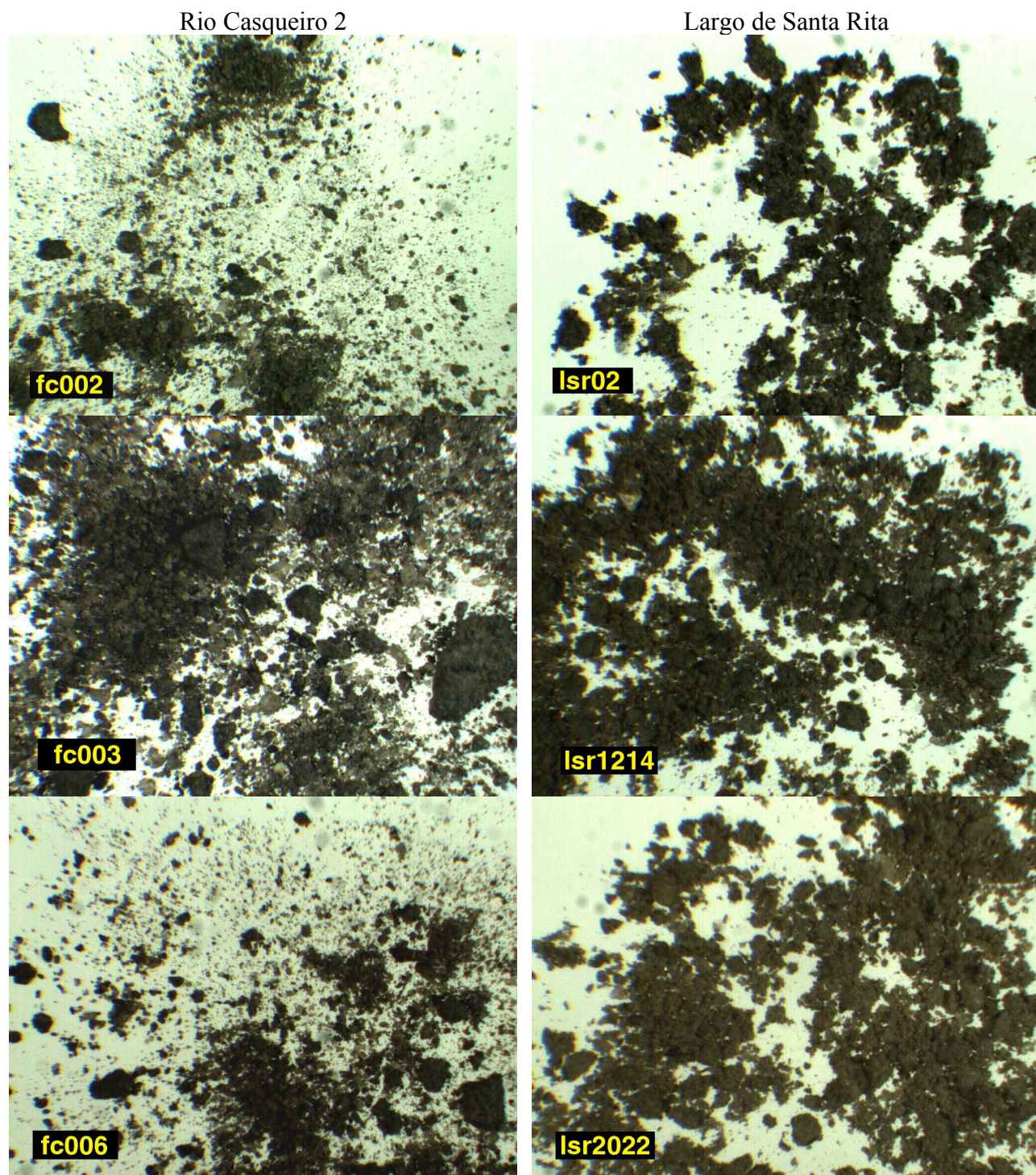
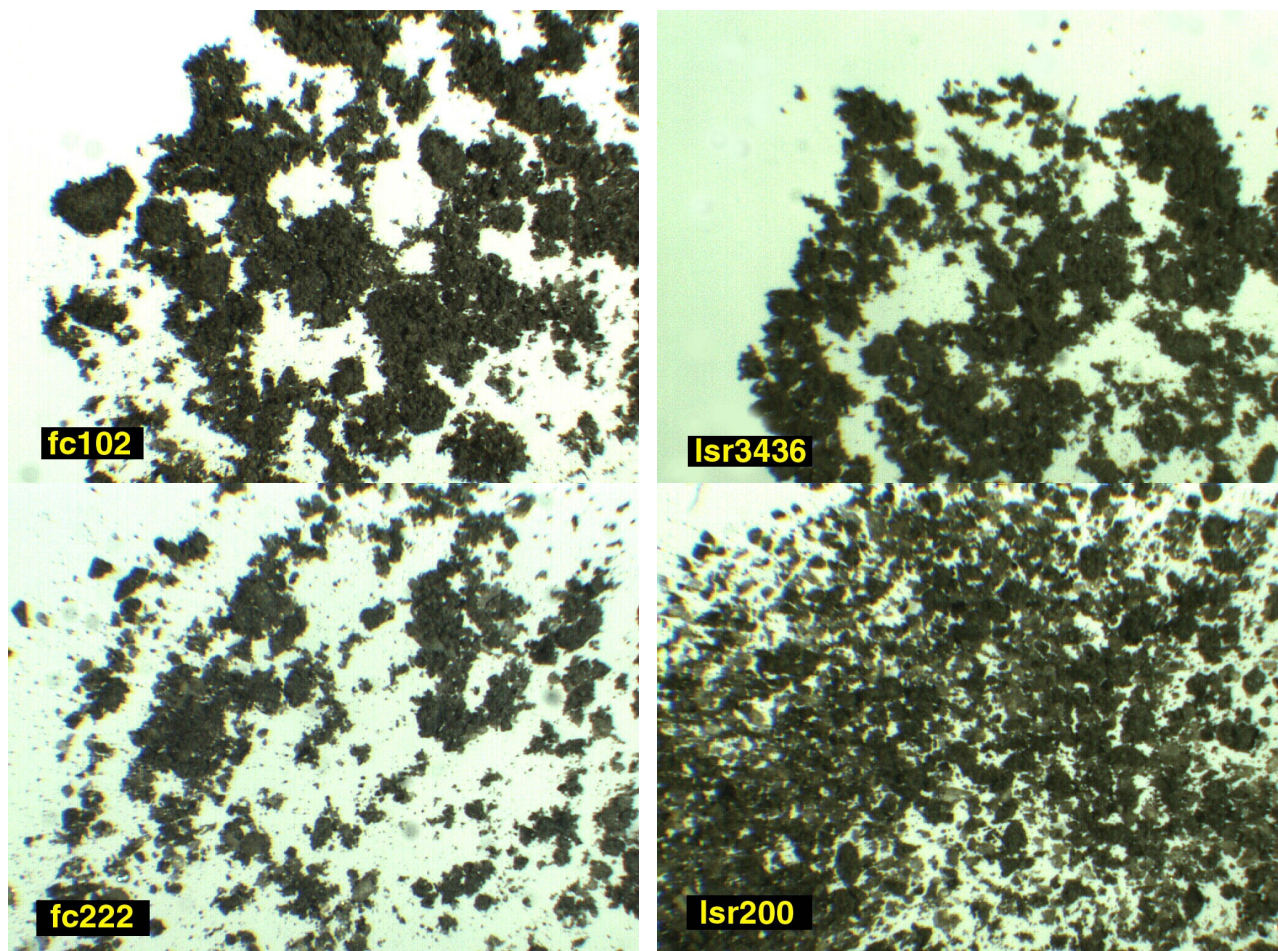


Figura 5.2: Microscopia óptica dos testemunhos coletados no Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo e Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo (aumento de 10x).





**Figura 5.3:** Microscopia óptica dos testemunhos coletados no Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo e Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo (aumento de 10x).

Os grãos observados são muito angulosos, de tamanho pequeno e opacos, havendo ainda a presença de grãos máficos (escuros), mostrando predomínio de intemperismo químico. Pode-se inferir pelas imagens que temos predomínio de quartzo e matéria orgânica.



## 5.2 - Ilha Rei George (FZ e BP), Antártica.

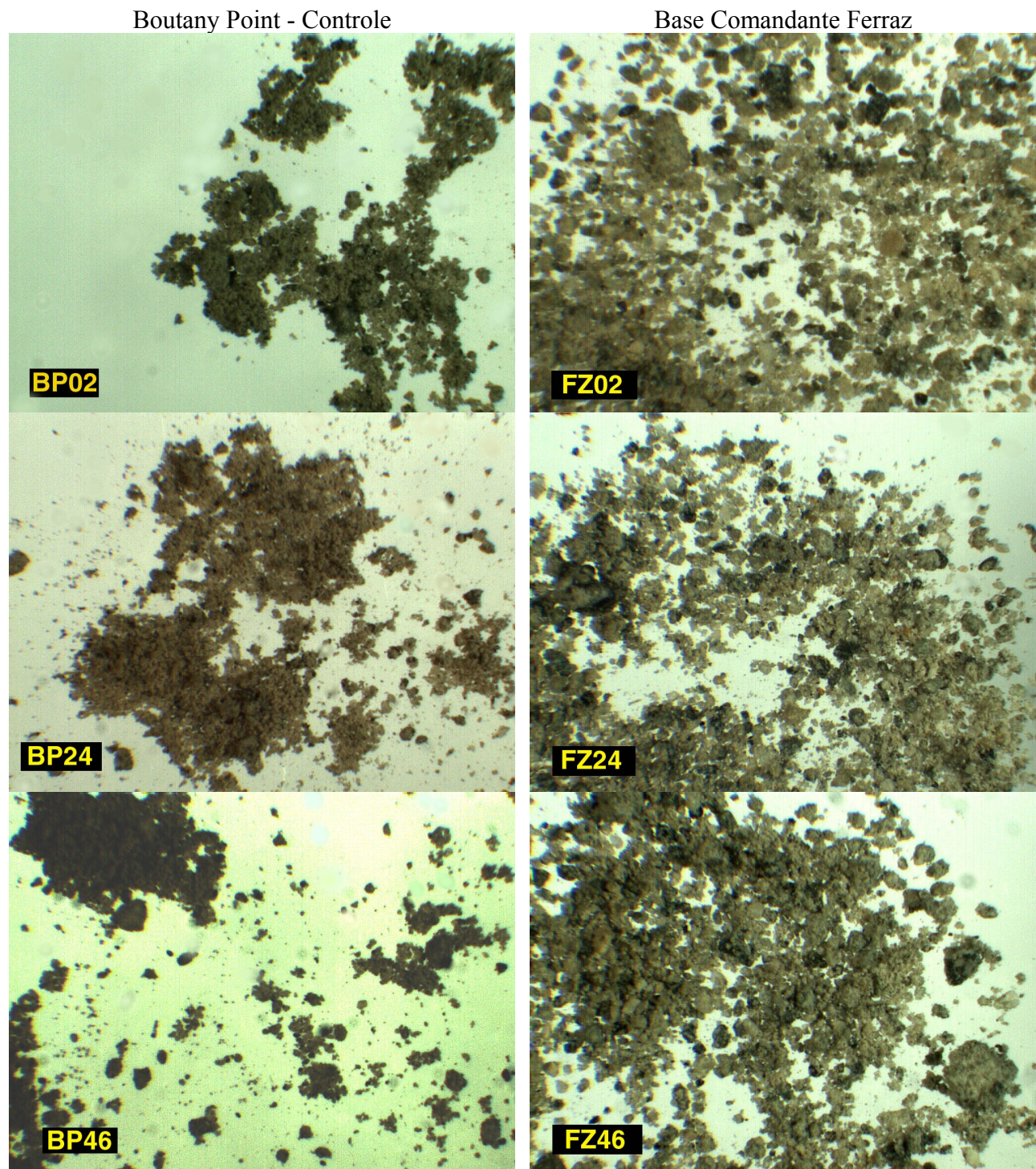
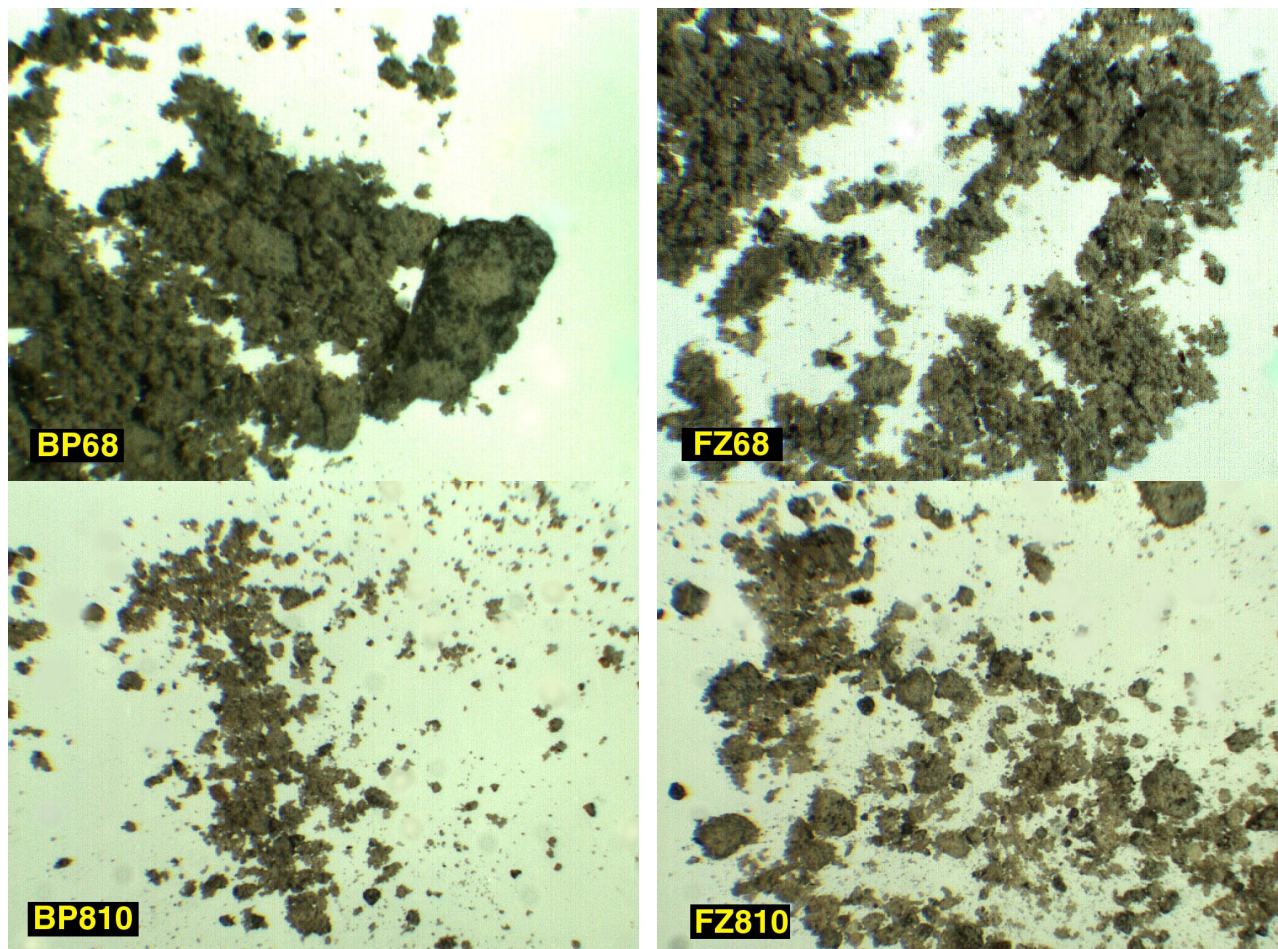


Figura 5.4: Microscopia óptica dos testemunhos coletados na Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (aumento de 10x).



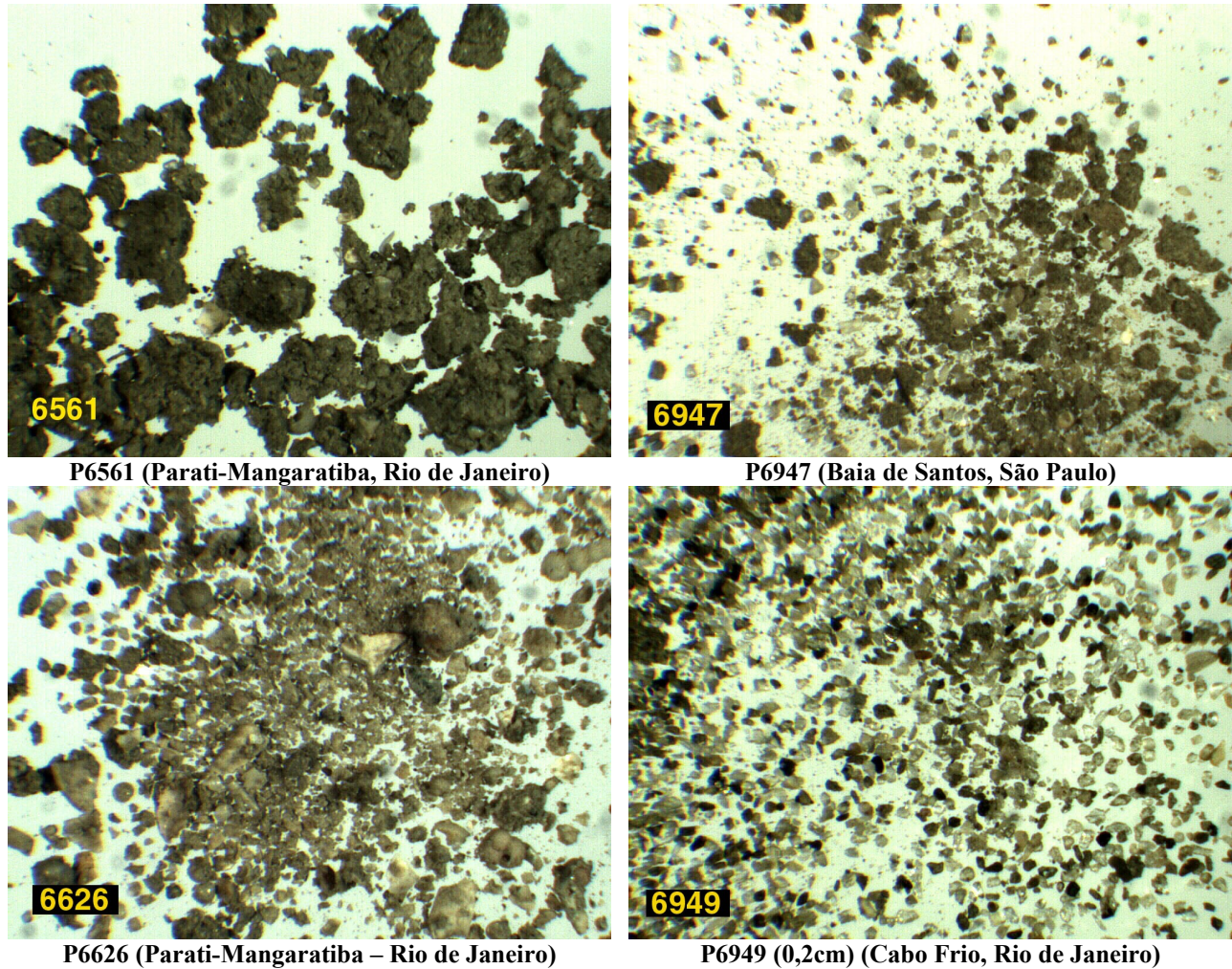


**Figura 5.5:** Microscopia óptica dos testemunhos coletados na Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (aumento de 10x).

Os grãos observados variam de angulosos a lisos, sendo todos opacos, mostrando predomínio de intemperismo físico sobre o químico.



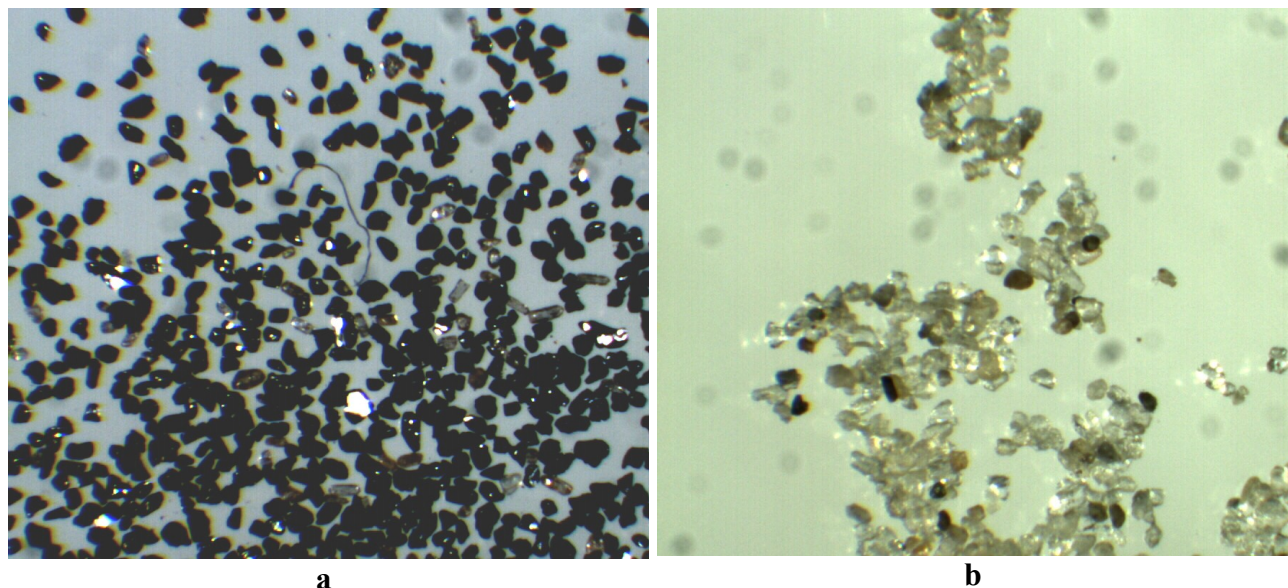
### 5.3 - Plataforma Continental (PC).



**Figura 5.6:** Microscopia óptica das amostras da plataforma continental (aumento de 10x).

Os grãos observados variam de angulosos a lisos, de tamanhos pequenos e opacos, apresentando grãos máficos (escuros). Foi observado inclusive na manipulação das amostras caráter magnético destes grãos, alguns se organizam em cadeias e cordões de grãos, e conchas carbonáticas (aragonita e calcita), resultante da precipitação de carapaças de foraminíferos. Observa-se o predomínio de intemperismo químico (figura 5.6).

#### 5.4 - Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD) da Ilha do Cardoso, São Paulo.



**Figura 5.7:** Microscopia óptica das amostras PEN (a) e amostra CARD (b). Aumento de 10x.

A amostra PEN, (figura 5.7 a) coletada na praia no Engenho, Ilha Anchieta, São Paulo consiste em uma amostra de “areia preta”, muito comum em vários pontos do litoral norte do Estado de São Paulo. Esta resulta da ação do intemperismo físico do mar sobre rochas máficas intrusivas e seleção de grãos pelas ondas na linha da praia, o que resulta em uma areia rica em grãos de minerais máficos.

Já a amostra CARD, (figura 5.7 b) coletada na Ponta da Praia da Ilha do Cardoso, São Paulo, se trata de uma areia de cor muito clara, quase branca, e de consistência pegajosa, mesmo quando seca, seus grãos aderem uns aos outros e a qualquer objeto com o qual tenham contato.

A amostra PEN apresenta uma grande quantidade de minerais com comportamento magnético, como podemos ver na figura 5.7 a, onde podemos observar grãos se organizando em “cadeias” ou “grupos”. Tal comportamento magnético pode ser observado também ao aproximarmos um ímã da amostra. Grande parte reage ao campo magnético aplicado sendo atraída. Por sua vez, a amostra CARD não apresenta nenhum comportamento magnético observável.

Com relação a tamanho médio de grão, ambas as amostras apresentam o mesmo tamanho médio, da ordem de 0,1 mm. A amostra PEN é composta de mais de 90% de grãos máficos (escuros) e a amostra CARD contem uma proporção inferior a 5% destes.

## 6 – PIXE (Particle Induced X-ray Emission).

A técnica PIXE foi utilizada para determinarmos quais elementos químicos estão presentes nas amostras e qual a sua concentração em partes por milhão (ppm).

### 6.1 - Introdução

A emissão de radiação eletromagnética com energia característica por um átomo excitado ocorre quando este retorna ao seu estado fundamental (não excitado) através de transições eletrônicas, onde elétrons de camadas mais externas preenchem vacâncias de camadas mais internas, emitindo para tal fótons que transportam a diferença de energia entre estas.

Estas transições seguem regras de seleção, dadas por:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (6.1)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad (6.2)$$

E o momento angular total  $j$  é dado por:

$$j = l + s \quad (6.3)$$

As transições utilizadas na análise por PIXE são aquelas que envolvem as camadas K, L e M, cujos números quânticos são dados pelo quadro 6.1.

**Quadro 6.1:** Números quânticos e notação utilizada em espectroscopia

Números quânticos				Notação de raios X
$n$	$l$	$s$	$j$	
1	0	1/2	1/2	K
2	0	1/2	1/2	L <sub>1</sub>
2	1	1/2	1/2	L <sub>2</sub>
2	1	1/2	3/2	L <sub>3</sub>



## 6.2 - Detecção e caracterização das linhas de raios X.

As linhas utilizadas em Espectroscopia de Raios X, conforme a figura 6.1 são determinadas aplicando-se as regras de seleção.

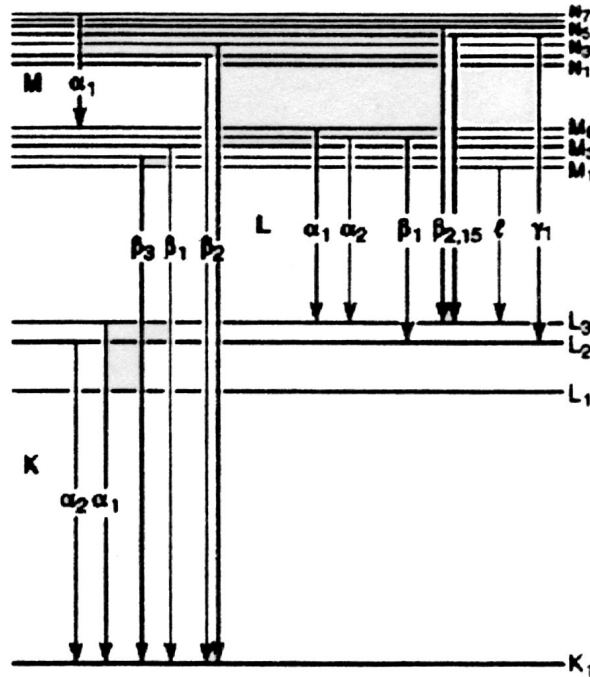


Figura 6.1: Linhas utilizadas em espectroscopia (extraído de Aburaya, 2005).

A detecção destas linhas, para o arranjo de PIXE-SP (no qual foi utilizado um feixe de prótons) utilizado é feita com um detector de cristal de Si(Li), sensível à energia no intervalo de 1 a 30keV, permitindo a medida de linhas K (para elementos com Z entre 11 e 40) e linhas L (para Z maior ou igual a 30). Em nosso estudo utilizamos as linhas correspondentes à transição  $K_{\alpha}$ , pois para os elementos detectados em amostras de sedimentos marinhos (Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Br e Zr) estas apresentaram maior intensidade.

A identificação das linhas é feita através da leitura de energia, calibrada através de amostras conhecidas. Com este objetivo utilizamos o software “AXIL”, que contém bancos de dados das energias associadas aos elementos químicos. O que permite a identificação das linhas detectadas. Considerando-se as interferências de linhas de pico soma, que resultam da detecção simultânea de dois ou mais fótons de Raios X, de modo que a energia detectada é a combinação linear das energias dos fótons de Raios X envolvidos, linhas de pico escape, resultante da detecção parcial do fóton de Raio X, devido à fluorescência do cristal de Si(Li), que emite um fóton com energia média de 1780 eV, que escapa sem gerar sinal no detector e por fim, superposição de linhas, devido à falta de resolução do detector para linhas com energias muito próximas, que é o caso das linhas de Mg e As (Jorge, 2005).

### 6.3 - Equação diferencial do PIXE e limite para alvos finos.

A intensidade de raios X emitidos  $dX_i$  por uma quantidade de elemento químico  $n$ , presente em uma amostra, é dada pela equação 6.4:

$$dX_i = \sigma_i(E) \cdot P(x', y') \cdot m_n(x', y', z') \cdot dv' \quad (6.4)$$

onde:

- $\sigma_i(E)$  é a seção de choque de produção de raios X na linha por um feixe de partículas com densidade de carga por unidade de área  $P(x,y)$ .
- $m_n$  é a densidade de massa referente ao elemento químico  $n$  no volume  $dv$ .

A intensidade de raios X detectados pela superfície do detector é definida por:

- ângulo sólido  $\Omega$  de detecção.
- eficiência  $\epsilon$  do detector.
- transmitância  $T$  da amostra, dada pela lei de Lambert-Beer (equação 6.5).

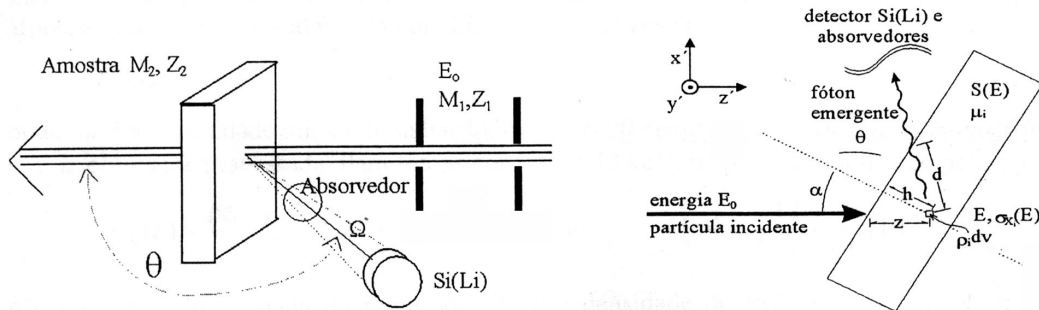
$$T = e^{-\mu \cdot d} \quad (6.5)$$

onde  $\mu_i$  é o coeficiente total de absorção para cada linha de raio X resultante da combinação linear da fração atômica  $k_n$  de cada elemento químico da amostra pelo coeficiente de absorção  $\mu_{i,n}$  de cada elemento químico.

$$\mu_i = \sum_n k_n \cdot \mu_{i,n} \quad (6.6)$$



Na figura 6.2 temos um diagrama esquemático do arranjo experimental de PIXE destacando as principais grandezas dependentes da geometria deste, tais como  $z$ ,  $d$  e os ângulos  $\alpha$  e  $\theta$ .



**Figura 6.2:** Diagrama esquemático e grandezas envolvidas nas medidas de PIXE (extraído de Aburaya, 2005).

Com isso, o número de contagens (intensidade)  $dNi$  no detector é dada pela equação abaixo:

$$dN_i = \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot \varepsilon_i \cdot T \cdot dXi \quad (6.7)$$

Supondo que o feixe seja homogêneo e que a carga total depositada  $Q$  sobre a amostra temos que  $P(x,y)$  é dado por:

$$P(x, y) = \frac{Q}{q \cdot e \cdot s \cdot \cos\alpha} \quad (6.8)$$

onde:

- $q$  é o sinal da carga do íon incidente (para o feixe utilizado,  $q=1$ ).
- $s$  a área da seção transversal do feixe.
- $e$  é o valor da carga elementar ( $1.6 \cdot 10^{-19} C$ ).
- $\alpha$  é o ângulo que o feixe incidente faz com a normal à superfície da amostra.

O termo  $m_n \cdot dv$  pode ser reescrito como:

$$m_n \cdot dv = \frac{N_0}{A_n} \cdot \rho_n \cdot s \cdot dz \quad (6.9)$$

onde :

- $N_0$  é o número de Avogadro.
- $A_n$  é a massa molar do elemento detectado.
- $\rho_n$  é a densidade do elemento detectado.
- $dz$  é uma fração infinitesimal da distância  $z$  que o feixe de partículas penetra na amostra.

Substituindo 6.9 em 6.7 e integrando, obtemos a intensidade das linhas dos elementos detectados  $N_i$  conforme a equação 6.10.

$$N_i = \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_0}{A_n} \cdot \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos(\alpha)} \cdot \rho_n \cdot \int_0^z \sigma_i(E) \cdot e^{-\mu \cdot \frac{\cos(\alpha)}{\sin\theta} z_i} \cdot dz \quad (6.10)$$

A profundidade  $z$  que o feixe penetra na amostra é função do poder de freamento, que depende da energia  $E$  do feixe. A profundidade é dada pela equação abaixo:

$$dz = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE}{S(E)} \quad (6.11)$$

onde:

$$S(E) = \sum_n k_n \cdot S_n(E) \quad (6.12)$$

sendo:

- $S_n(E)$  o poder de freamento do elemento  $n$  contido na amostra.
- $K_n$  a fração atômica do elemento  $n$  contido na amostra.

Logo, a intensidade (número de contagens)  $N_i$  das linhas detectadas por método PIXE é dada por:

$$N_i = \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_0}{A_n} \cdot \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos(\alpha)} \cdot \rho_n \cdot \int_{E_0}^E \sigma_i(E) \cdot \frac{e^{-\mu \cdot \frac{\cos(\alpha)}{\sin \theta} \cdot \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}}}{S(E)} \cdot dE \quad (6.13)$$

Para amostras finas (alvos finos), a transmitância se torna próxima de um ( $T \cong 1$ ), com isso a seção de choque do feixe de partículas incidente é considerada aproximadamente igual a dos raios X emitidos pela amostra ( $\sigma_i(E) \cong \sigma_i(E_0)$ ). Logo, o termo exponencial da integral se torna um, e  $\sigma_i(E)$  pode ser substituído por  $\sigma_i(E_0)$ , que é constante. Assim, o termo da integral se reduz a integral de  $dE / S(E)$ , que é igual a espessura  $l$  da amostra (Aburaya, 2005):

$$l \cong \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \quad (6.14)$$

pois:  $e^{-\mu \cdot \frac{\cos(\alpha)}{\sin \theta} \cdot \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}} = 1$  e  $dz \cdot \rho = \frac{dE}{S(E)}$

onde:

- $\rho$  é a densidade volumétrica da amostra.
- $l$  sua espessura.

Logo a equação 6.13 se reduz a:

$$N_i = \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_0}{A_n} \cdot \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos(\alpha)} \cdot \sigma_i(E_0) \cdot \rho_n \cdot l \quad (6.15)$$

no limite para amostras finas, que ainda pode ser reescrito como:

$$N_i = r_i \cdot Q \cdot \rho_n \cdot l \quad (6.16)$$

onde  $r_i$  é o fator de resposta do arranjo experimental para alvos finos de uma linha espectral de um determinado elemento químico detectado conforme a equação 6.17.

$$r_i = \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot \varepsilon_i \cdot \frac{N_0}{A_n} \cdot \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos(\alpha)} \cdot \sigma_i(E_0) \quad (6.17)$$

o termo  $\rho_n \cdot l$  nos dá a densidade de massa por unidade de área  $\sigma_i$  para cada elemento detectado, de modo que a equação 6.16 pode ser reescrita como:

$$\sigma_i = \frac{N_i}{Q \cdot r_i} \quad (6.18)$$

Sendo este resultado que será utilizado para o cálculo das concentrações de elementos químicos (Aburaya, 2004).

## 6.4 - Cálculo das concentrações corrigidas.

As concentrações dos elementos químicos detectadas por PIXE são determinadas a partir da área (intensidade) das linhas  $K_\alpha$  características de cada elemento químico, e da carga  $Q$  depositada sobre as amostras.

A intensidade é dada pelo número de contagens  $N_i$  associado às linhas características de cada elemento, sendo estas obtidas a partir de um ajuste que utiliza o software “AXIL” fornecendo uma tabela de contagens para as linhas K e L dos elementos detectados, tabela esta obtida a partir do ajuste feito pelo software (fit).

Uma vez obtido o número de contagens  $N_i$  a partir das linhas  $K_\alpha$  identificadas, podemos calcular a densidade de massa por unidade de área, para cada elemento detectado. Para um alvo fino, esta é dada pela equação 6.20:

$$\sigma_n = \frac{N_i}{Q \cdot r_i} \quad (6.20)$$

onde  $Q$  é a carga em  $\mu C$  e  $r_i$  o fator de resposta do detector para a linha característica do elemento detectado, em  $[cm^2 \eta g^{-1} \mu C^{-1}]$ .

A amostra de sedimento não pode ser tratada como um alvo fino. Como a espessura da amostra é grande, o caminho  $d$  percorrido pelo fóton de raio X se torna grande também, o que leva a transmitância  $T$  dada pela lei de Lambert – Beer ser menor que um e a aproximação feita para as seções de choque do feixe de prótons incidentes  $\sigma(E_0)$  e dos fótons emitidos pela amostra  $\sigma(E)$  a não ser mais válida (equação 4.5).

A composição química do sedimento marinho é desconhecida, portanto não é possível determinar a fração correspondente aos elementos químicos não detectados por PIXE ( $Z < 11$ ).

O sedimento é então diluído em ácido bórico, de modo que no final tenhamos uma matriz de ácido bórico, perfazendo 95% da massa total, que não é detectada pelo PIXE e os elementos detectados ( $Z \geq 11$ ) e os não detectados ( $Z < 11$ ) do sedimento, que juntos constituem 5% da massa total da amostra. Deste modo temos um controle sobre os elementos não detectados por PIXE, pois 95% deles tem estequiometria conhecida (ácido bórico,  $H_3BO_4$ ) e uma parcela dos 5% restantes constituem elementos químicos com  $Z < 11$  não detectáveis, dos quais a maior fração em massa é oxigênio (O) sob a forma de óxidos e silicatos (Aburaya et al, 2004).

Esta suposição é razoável, pois de todos os elementos químicos, apenas oito perfazem 99% da massa da crosta terrestre em média, sendo eles os seguintes: O com 45,6% da massa total, Si com 27,3%, Al com 8,36%, Fe com 6,2%, Ca com 4,6%, Na com 2,27%, K com 1,84% e por fim Mg com 2,76% (Choudhuri, 1997). Além disso, nos casos dos testemunhos do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo e Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, os sedimentos marinhos provenientes destas regiões apresentam grande atividade biológica e antrópica. Assim podemos esperar grandes quantidades de carbono e nitrogênio ( $2,7 \pm 0,2$  % e  $0,13 \pm 0,2$  % em média, segundo Martins, 2005) sob a forma de compostos orgânicos e sódio proveniente da água do mar, visto que a área é um estuário que sofre mistura da água do mar devido aos efeitos de maré.

A amostra de sedimento, após ser diluída em ácido bórico, é prensada, de forma a ser reduzida a uma pastilha de 1cm de diâmetro, aproximadamente, que será utilizada nas medidas de PIXE. Com isso, convertemos um alvo espesso cuja fração de elementos não detectados por PIXE é desconhecida em um alvo espesso no qual a fração de elementos não detectados é conhecida com uma boa aproximação (Jorge, 2005).

Finalmente, devemos converter o cálculo de alvo fino para alvo espesso. Para tal a equação 6.20 deve incluir um fator de correção para alvo espesso (Aburaya, 2004). Dividimos a densidade de massa por unidade de área para alvo fino  $\sigma_n$  obtida na equação 6.20 pelo fator de correção  $f_c$  para amostra espessa, obtido a partir do software “CLARA” (Aburaya, 2004), que calcula o fator de correção, levando-se em conta os elementos químicos não detectados, das quais a estequiometria é conhecida com boa aproximação, graças à diluição em ácido bórico, conforme discutido acima, cuja dimensão é de  $[g \cdot cm^{-2}]$ , obtendo assim a concentração  $C_n$  do elemento químico detectado na amostra em  $[ng \cdot g^{-1}]$  em 6.21.

$$C_n = \frac{\sigma}{f_c} \quad (6.21)$$

Como a amostra foi diluída a 5% em uma matriz de ácido bórico ( $H_3BO_4$ ), devemos dividir o valor obtido para a concentração  $C_n$  pelo fator de diluição  $\Delta$ , que em nosso caso é de 0,05, para obtermos a concentração corrigida  $CC_n$  para cada elemento detectado em  $ng \cdot g^{-1}$  conforme a equação 6.22.

$$CC_n = \frac{C_n}{\Delta} \quad (6.22)$$

Depois multiplicamos a concentração corrigida por  $10^3$  de modo a obtermos a concentração dos elementos químicos em [ppm] (partes por milhão dos elementos detectados) ou [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ].

A soma das concentrações corrigidas, em ppm deveria ser igual a  $1 \cdot 10^6$  ppm, mas na prática isto não ocorre devido às incertezas associadas ao ajuste e conseqüente número de contagens (intensidade) de cada linha identificada. Então, devemos proceder a uma nova correção das concentrações corrigidas para alvo espesso, de modo que a soma seja igual a  $1 \cdot 10^6$  ppm. Com este objetivo, calculamos um fator de normalização  $\alpha$  para a concentração, dado pela razão entre o valor esperado para a soma das concentrações corrigidas ( $1 \cdot 10^6$  ppm) pela soma obtida para as concentrações de cada elemento identificado (Jorge, 2005) conforme a equação 6.23.

$$\alpha = \frac{1 \cdot 10^6}{\sum CC_n} \quad (6.23)$$

Este deve ser multiplicado pela concentração corrigida de cada elemento detectado, de modo que obtemos a concentração de cada elemento detectado em ppm conforme a equação 6.24.

$$c_n(\text{ppm}) = \alpha \cdot CC_n \quad (6.24)$$

## 6.5 – Incertezas.

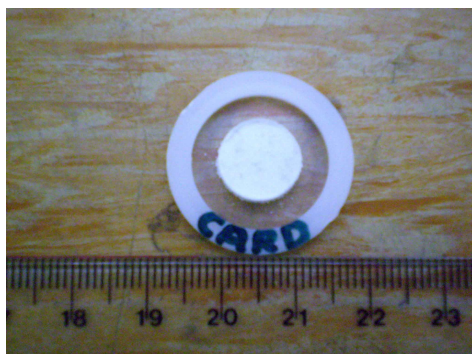
As incertezas experimentais levadas em conta foram com relação ao número de contagens (intensidade)  $N_i$  das linhas detectadas, que é dada pela equação 6.25:

$$\sigma_{N_i} = \sqrt{N_i} \quad (6.25)$$

e 3% no valor da carga  $Q$  depositada sobre as amostras.

## 6.6 - Preparação das amostras de sedimentos para medidas em PIXE.

As amostras para medidas em PIXE são constituídas de pastilhas prensadas (figura 6.3), formadas por uma mistura de 95% de ácido bórico ( $H_3BO_4$ ) e 5% de sedimento (Aburaya, 2004).



**Figura 6.3:** Amostra de PIXE montada em porta amostra

Esta mistura é submetida a uma força de 1 tonelada no interior de um molde de aço inox (figura 6.4-A), por meio de uma prensa hidráulica (figura 6.4-B) de modo a obtermos pastilhas de 0,8 cm de diâmetro e espessura da ordem de 2mm.

Estas amostras são fixadas no porta-amostras (figura 6.4-C) e inseridas na câmara PIXE (figura 6.4-D).

Como foi feito um tratamento nas amostras o que destruiu a amostra inicial, a medida de PIXE foi a última a ser realizada com a mesma amostra utilizada para Espectroscopia Mössbauer.





**Figura 6.4:** Molde para prensagem das pastilhas (A), prensa para compactação das amostras (B), pastilhas de amostra diluídas em ácido bórico fixadas no porta-amostras (C) e câmara PIXE (D).

## 6.7 – Resultados das medidas: PIXE.

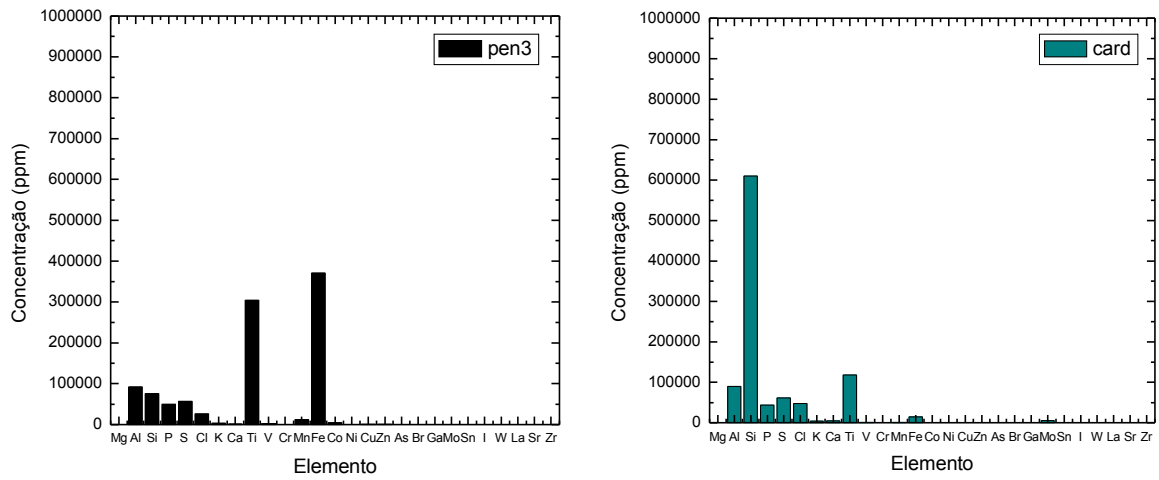
### Amostras de topo (0 a 2 cm de profundidade) da Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD) da Ilha do Cardozo, São Paulo.

Na amostra da Praia do Engenho (PEN) foram detectados em ordem decrescente de concentração o Fe, Ti, Al, Si, S, P, Cl, Mn, Co, K, V, Ca, Cu e Zn. Esta composição química se deve ao material fonte destes sedimentos, constituídos de rochas ígneas intrusivas e a seleção de grãos pela densidade, feita pelas ondas e pelo vento, que provoca o acúmulo de grãos de minerais máficos, como a hematita, a ilmenita e o rutilo.

Na amostra da Ilha do Cardozo (CARD) foram detectados em ordem decrescente de concentração o Si, Ti, Al, S, Cl, P, Fe, Mo, Ca, K, Mn e V. Aqui temos uma combinação de processos de seleção por densidade, que provoca o acúmulo de grãos minerais de baixa densidade e o intemperismo do material fonte.

**Tabela 6.1:** Concentração dos elementos detectados por PIXE nas amostras PEN e CARD, em partes por milhão (ppm).

Elemento	PEN	Elemento	CARD
Al ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	92 (4)	Al ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	90 (4)
Si ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	76 (3)	Si ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	61 (2)
P ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	49 (2)	P ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	43 (2)
S ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	56 (2)	S ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	61 (2)
Cl ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	26 (1)	Cl ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	48 (2)
K ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	33 (2)	K ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	38 (2)
Ca ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	120 (7)	Ca ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	43 (23)
Ti ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	30 (1)	Ti ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	118 (4)
V ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	25 (2)	V ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	44 (9)
Mn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	13 (5)	Mn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	8 (2)
Fe ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	37 (1)	Fe ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	146 (9)
Co ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	44 (3)	Co ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	-
Cu ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	4 (1)	Cu ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	-
Zn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	3 (1)	Zn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	-
Mo ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	-	Mo ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	5 (3)



a

b

**Figura 6.5:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras PEN (a) e CARD (b).

**Amostras de topo (0 a 2 cm de profundidade) da Plataforma continental do Rio de Janeiro e São Paulo (PC).**

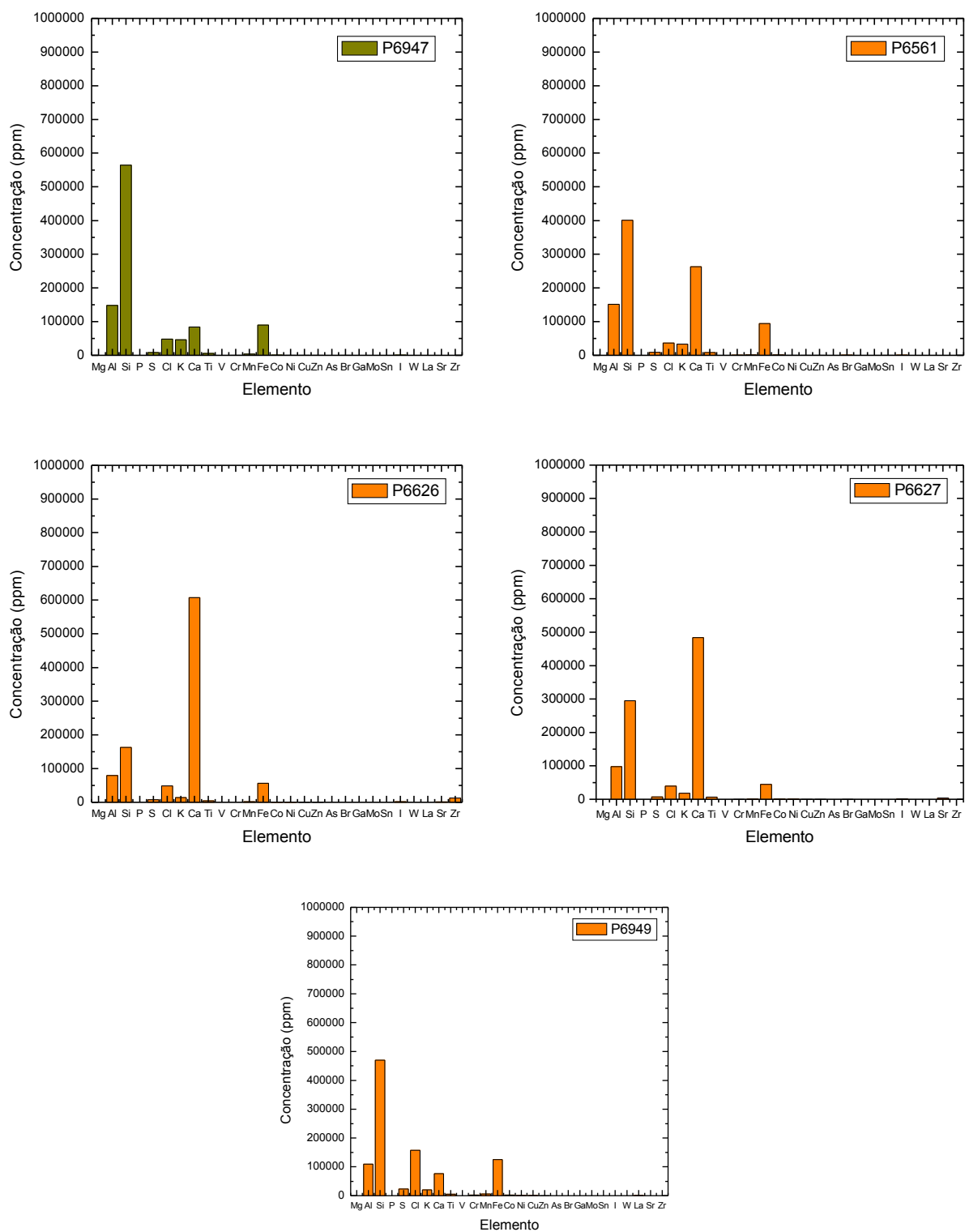
As amostras de topo P6947 (da plataforma continental coletada próxima ao estuário Santista, no litoral de São Paulo) e P6949 (Cabo Frio, Rio de Janeiro) são quimicamente distintas, com concentrações decrescentes de Si, Al, Fe, Ca, Cl, K, S, Ti, Mn, Co, I, Zn, Br, Ni, Cu e Cr para a amostra P6947 e Si, Cl, Fe, Al, Ca, S, K, Mn, Ti, Co, Cr, La, Cu e Zn para a amostra P6949.

As amostras de topo P6626, P6627 e P6561 da plataforma continental apresentam concentrações decrescentes de Ca, Si, Al, Fe, Cl, K, Zr, S, Ti, Mn, I, Sr, Co, Ni, Zn e Cu para a amostra P6626, de Ca, Si, Al, Fe, Cl, K, S, Ti, Sr, I, Mn, Co, Ni, Br, Cr, Cu e Zn para a amostra 6627 e Si, Ca, Al, Fe, Cl, K, S, Ti, Mn, Co, Br, Cr, I, Ni, Zn, Cu e Sn para a amostra 6561.

As amostras P6949, P6626, P6627 e P6561 apresentam concentrações altas de Ca por serem formadas por vasas de foraminíferos, constituídas principalmente por calcita e aragonita.

**Tabela 6.2:** Concentração de elementos detectados nas amostras do plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro (P6949, P6626, P6627, P6561) e São Paulo (P6947), em partes por milhão (ppm).

<b>Elemento</b>	<b>P6949</b>	<b>P6947</b>	<b>P6626</b>	<b>P6627</b>	<b>P65611</b>
Al ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	109 (5)	148 (5)	80 (3)	97 (3)	151 (5)
Si ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	47 (2)	56 (2)	16 (1)	29 (1)	40 (1)
S ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	237 (9)	78 (3)	75 (3)	70 (3)	89 (3)
Cl ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	158 (5)	48 (2)	49 (2)	40 (1)	36 (1)
K ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	199 (8)	458 (2)	144 (5)	179 (6)	329 (1)
Ca ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	8 (1)	8 (1)	61 (2)	48 (2)	26 (1)
Ti ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	51 (3)	59 (2)	46 (2)	64 (2)	80 (3)
Cr ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	22 (2)	1 (1)	0	2 (1)	4 (1)
Mn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	62 (4)	37 (2)	17 (1)	8 (1)	12 (7)
Fe ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	125 (5)	90 (3)	56 (2)	44 (2)	94 (3)
Co ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	22 (3)	6 (1)	8 (1)	8 (1)	12 (9)
Ni ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	43 (14)	14 (2)	48 (8)	61 (6)	23 (4)
Cu ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	294 (13)	12 (2)	9 (4)	17 (4)	16 (4)
Zn ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	23 (13)	28 (4)	12 (5)	11 (3)	24 (5)
Br ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	0	2 (1)	0	2 (1)	4 (1)
Sn ( $10^0 \times \text{ppm}$ )	0	0	0	0	27 (2)
I ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	0	56 (4)	172 (12)	96 (5)	31 (3)
La ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	7 (2)	0	0	0	0
Sr ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	0	0	11 (5)	41 (6)	0
Zr ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	0	0	13 (2)	0	0



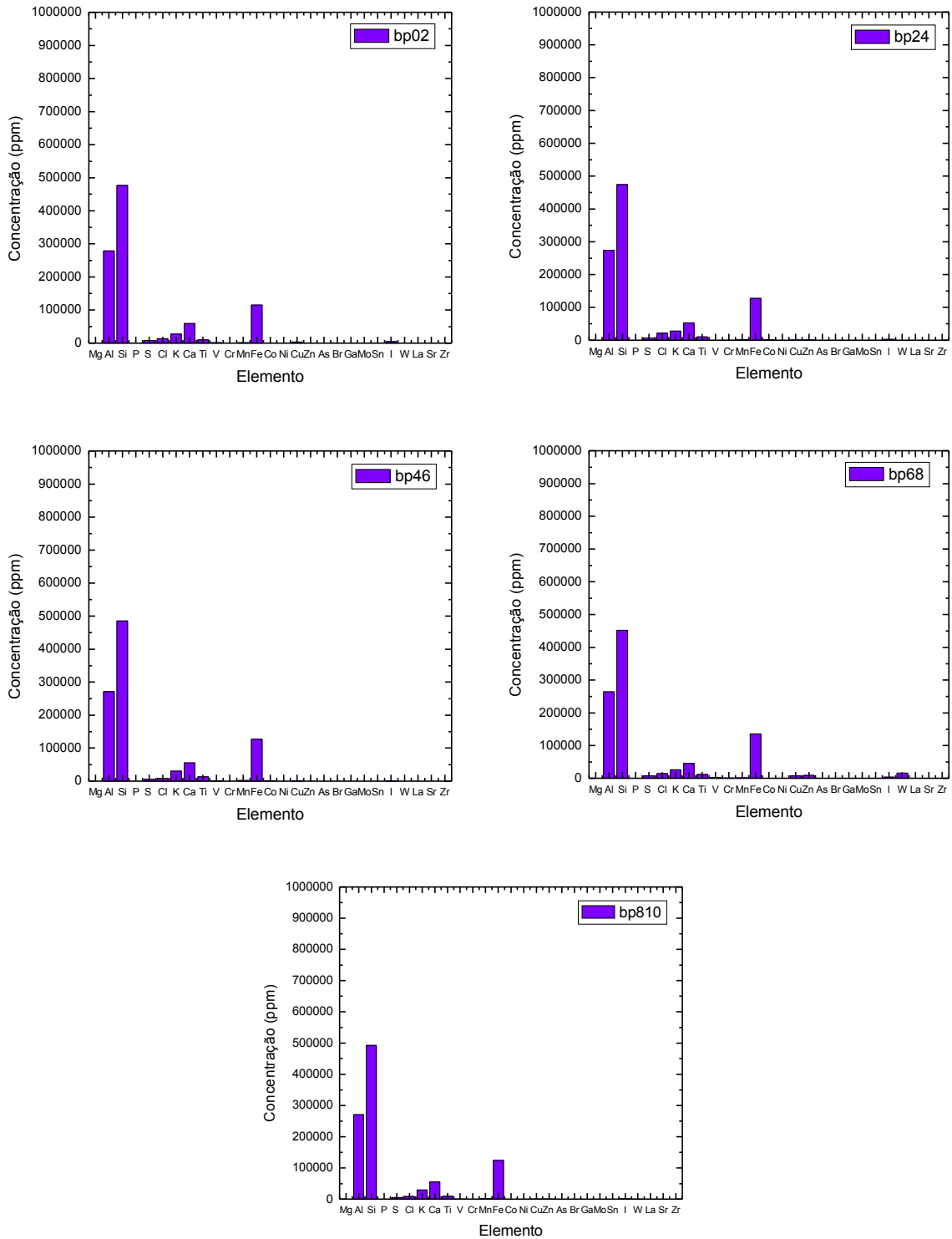
**Figura 6.6:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras da plataforma continental do Rio de Janeiro (P6949, P6626, P6627, P6561) e São Paulo (P6947).

**Amostras do testemunho Botany Point (BP), baía do Almirantado, Antártica.**

O testemunho Botany Point (BP), os elementos químicos identificados e quantificados foram o Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, I e W (tabela 6.3 e figura 6.7).

**Tabela 6.3:** Concentração de elementos detectados nas amostras do testemunho Botany Point (BP) em partes por milhão (ppm).

<b>Elemento</b>	<b>bp02</b>	<b>bp24</b>	<b>bp46</b>	<b>bp68</b>	<b>bp810</b>
Al ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	279 (9)	274 (9)	271 (9)	264 (9)	271 (9)
Si ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	48 (2)	47 (2)	48 (2)	45 (2)	49 (2)
S ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	79 (3)	63 (2)	55 (2)	76 (3)	53 (2)
Cl ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	137 (5)	217 (8)	83 (3)	143 (5)	92 (4)
K ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	27 (1)	27 (1)	30 (1)	26 (1)	29 (1)
Ca ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	59 (2)	53 (2)	55 (2)	46 (2)	55 (2)
Ti ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	105 (4)	98 (4)	125 (5)	122 (4)	97 (4)
V ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	156 (9)	0	50 (4)	207 (9)	47 (5)
Cr ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	0	4 (1)	0	123 (6)	0
Mn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	11 (1)	16 (1)	21 (1)	17 (1)	19 (1)
Fe ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	115 (4)	127 (4)	127 (4)	136 (5)	124 (4)
Co ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	0	95 (8)	112 (9)	0	0
Cu ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	36 (2)	6 (1)	5 (1)	80 (3)	3 (1)
Zn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	0	5 (1)	0	92 (4)	4 (1)
I ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	47 (2)	25 (1)	6 (5)	36 (1)	12 (1)
W ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	0	0	0	159 (6)	1 (1)



**Figura 6.7:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho do Botany Point, base Comandante Ferraz, Antártica.

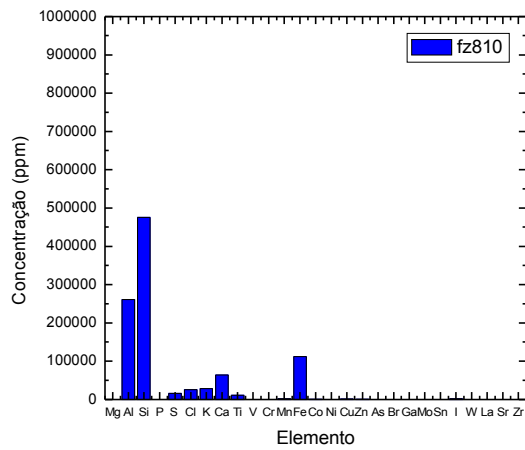
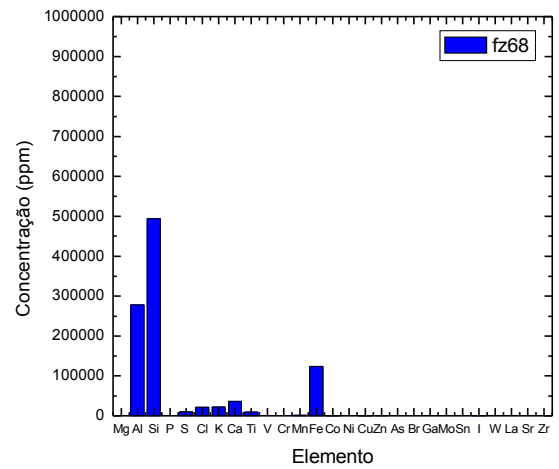
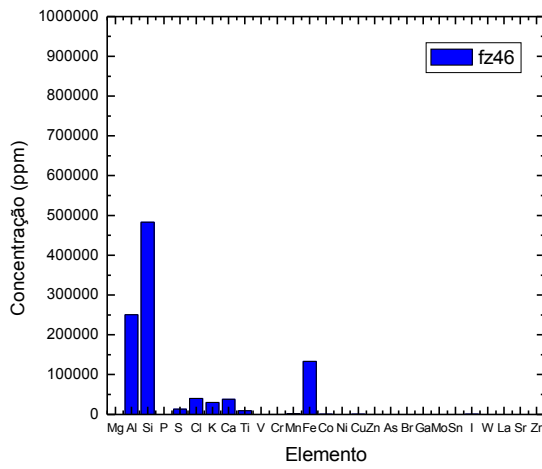
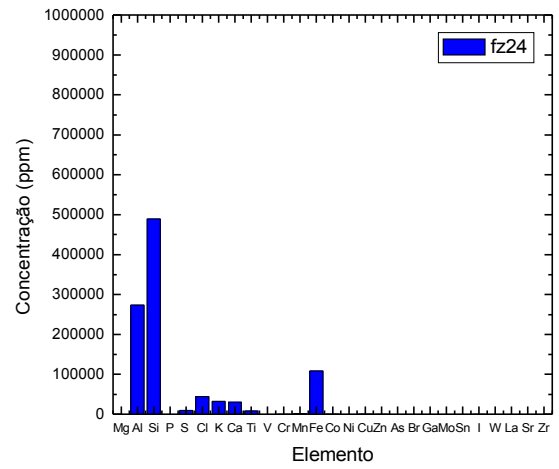
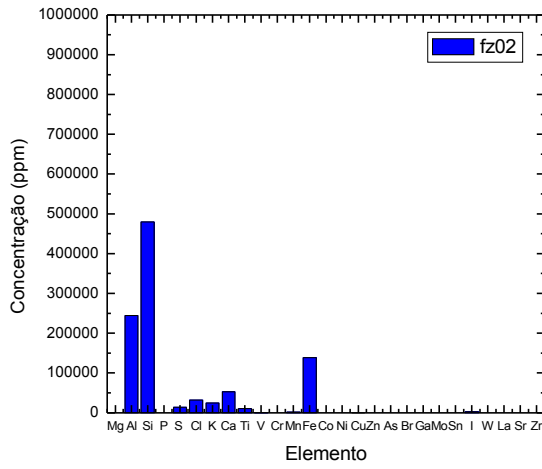
### Amostras do testemunho Ferraz (FZ), baía do Almirantado, Antártica.

No testemunho Ferraz (FZ), os elementos químicos identificados e quantificados foram o Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e I (tabela 6.4 e figura 6.8).

**Tabela 6.4:** Concentração de elementos detectados nas amostras do testemunho coletado próximo a Base Comandante Ferraz em partes por milhão (ppm).

<b>Elemento</b>	<b>fz02</b>	<b>fz24</b>	<b>fz46</b>	<b>fz68</b>	<b>fz810</b>
Al ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	244 (9)	273 (9)	250 (9)	278 (9)	261 (9)
Si ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	48 (2)	49 (2)	48 (2)	49 (2)	48 (2)
S ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	135 (5)	100 (4)	132 (5)	105 (4)	159 (6)
Cl ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	32 (1)	44 (2)	40 (1)	21 (1)	26 (1)
K ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	24 (1)	32 (1)	30 (1)	22 (1)	28 (1)
Ca ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	52 (2)	30 (1)	38 (1)	36 (1)	64 (2)
Ti ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	100 (4)	88 (4)	89 (4)	97 (4)	107 (4)
V ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	61 (6)	0	0	0	0
Cr ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	0	8 (3)	16 (4)	0	0
Mn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	19 (2)	18 (2)	19 (2)	18 (2)	21 (2)
Fe ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	138 (5)	109 (4)	133 (5)	123 (4)	111 (4)
Co ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	0	8 (1)	4 (1)	6 (1)	8 (1)
Cu ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	1 (6)	4 (1)	5 (1)	4 (1)	11 (1)
Zn ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	0	2 (1)	2 (1)	2 (1)	5 (1)
I ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	20 (2)	0	8 (1)	11 (6)	24 (1)





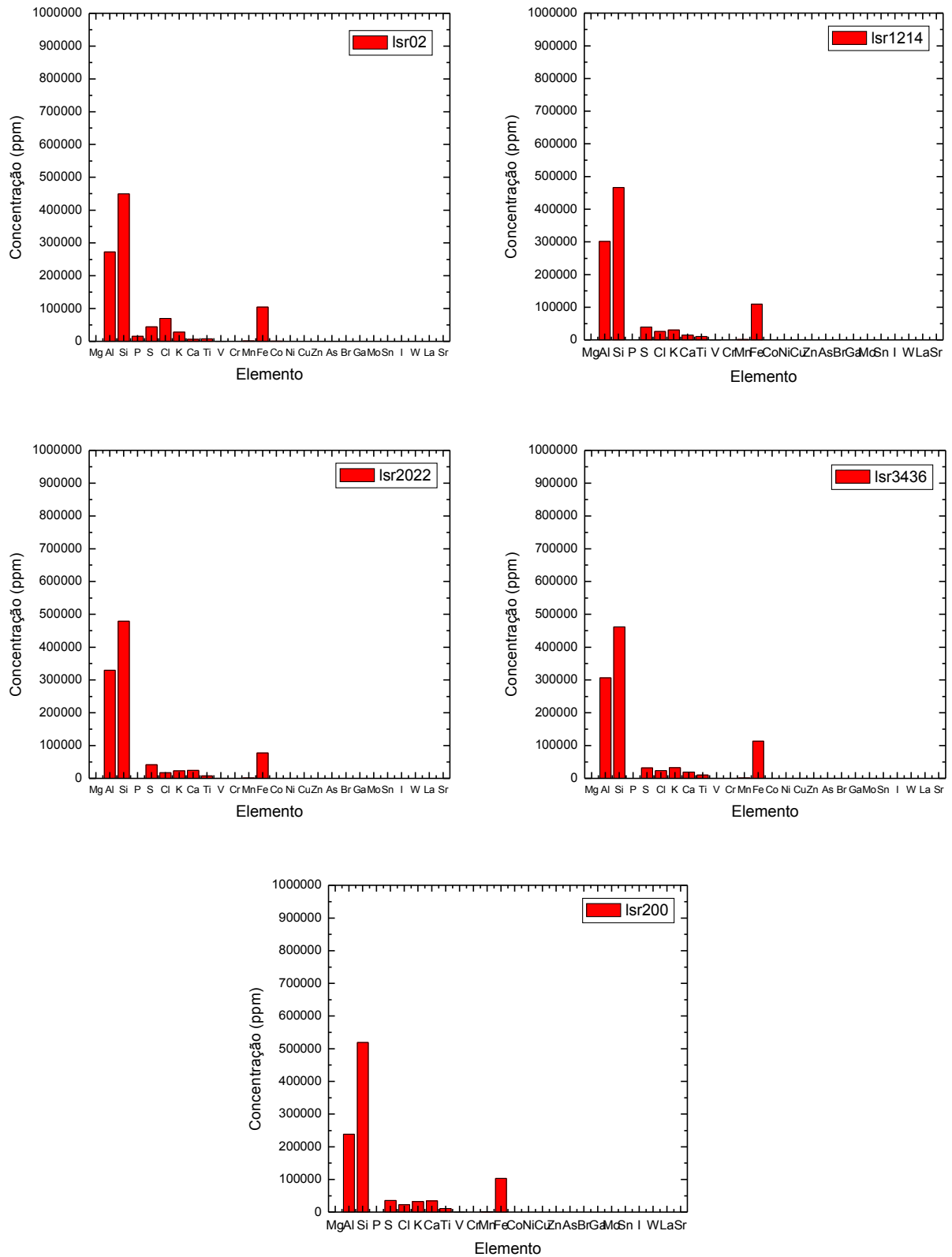
**Figura 6.8:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho da base Comandante Ferraz, Antártica.

### Amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

No testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), os elementos identificados e quantificados foram o Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe e Co (tabela 6.5 e figura 6.8).

**Tabela 6.5:** Concentração de elementos detectados nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Baía de Santos, São Paulo em partes por milhão (ppm).

Elemento	lsr02	lsr1214	lsr2022	lsr3436	lsr200
Al ( $10^4 \times$ ppm)	27 (1)	30 (1)	33 (1)	31 (1)	24 (1)
Si ( $10^4 \times$ ppm)	45 (2)	47 (2)	48 (2)	47 (2)	52 (2)
P ( $10^2 \times$ ppm)	156 (6)	0	0	0	0
S ( $10^3 \times$ ppm)	44 (2)	39 (1)	42 (2)	32 (1)	35 (1)
Cl ( $10^3 \times$ ppm)	70 (2)	26 (1)	17 (1)	23 (1)	23 (1)
K ( $10^3 \times$ ppm)	28 (1)	30 (1)	23 (1)	33 (1)	33 (1)
Ca ( $10^2 \times$ ppm)	64 (3)	151 (6)	240 (9)	188 (7)	344 (9)
Ti ( $10^2 \times$ ppm)	76 (3)	103 (4)	76 (3)	101 (4)	117 (4)
V ( $10^1 \times$ ppm)	20 (4)	3 (2)	5 (2)	10 (2)	21 (8)
Mn ( $10^2 \times$ ppm)	11 (1)	15 (1)	13 (1)	14 (1)	17 (1)
Fe ( $10^3 \times$ ppm)	104 (4)	110 (4)	77 (3)	113 (4)	103 (4)
Co ( $10^1 \times$ ppm)	37 (9)	0	0	0	0



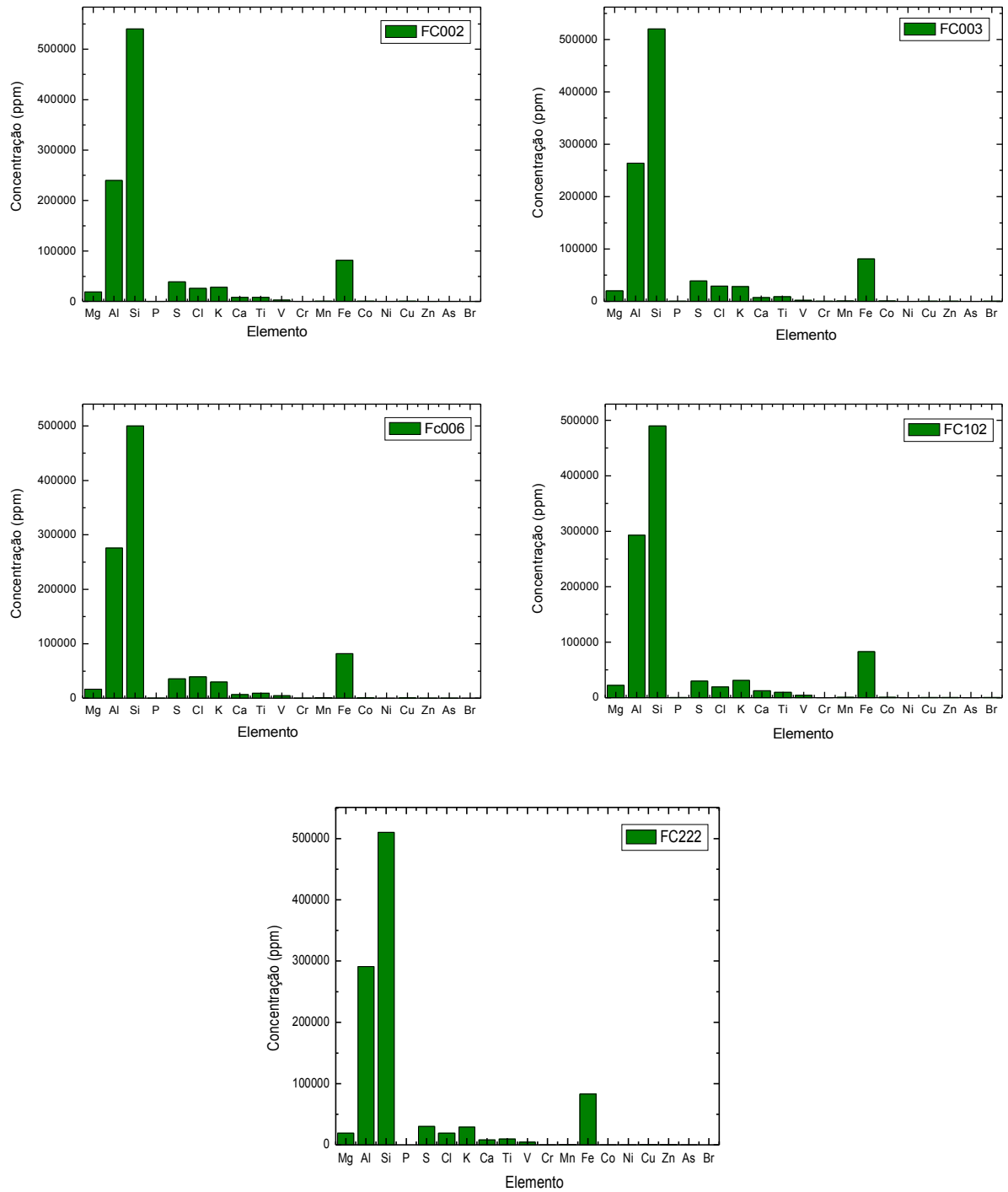
**Figura 6.9:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

## Amostras do testemunho do Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo.

No testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2) os elementos identificados e quantificados foram o Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br e Zr.

**Tabela 6.6:** Concentração de elementos detectados nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo, em partes por milhão (ppm).

Elemento	Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222
Mg ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	19 (1)	20 (1)	17 (1)	22 (1)	19 (1)
Al ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	240 (7)	264 (8)	276 (8)	293 (9)	291 (9)
Si ( $10^4 \times \text{ppm}$ )	54 (2)	52 (2)	50 (2)	49 (2)	51 (2)
P ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	25 (8)	42 (9)	24 (8)	23 (7)	0
S ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	39 (1)	39 (1)	36 (1)	30 (1)	30 (1)
Cl ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	260 (8)	291 (9)	392 (9)	195 (5)	192 (6)
K ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	284 (9)	283 (9)	298 (9)	311 (9)	288 (9)
Ca ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	85 (3)	75 (2)	70 (2)	124 (4)	81 (3)
Ti ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	82 (3)	92 (3)	93 (3)	99 (3)	97 (3)
V ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	31 (2)	24 (2)	48 (3)	44 (2)	45 (2)
Cr ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	2 (1)	18 (2)	18 (2)	13 (1)	3 (1)
Mn ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	84 (4)	73 (4)	92 (5)	82 (4)	78 (4)
Fe ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	82 (2)	81 (2)	82 (2)	83 (2)	83 (2)
Co ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	77 (5)	71 (4)	73 (5)	84 (4)	79 (5)
Ni ( $10^0 \times \text{ppm}$ )	25 (7)	3 (3)	105 (19)	17 (7)	20 (8)
Cu ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	57 (5)	35 (4)	48 (5)	45 (4)	51 (5)
Zn ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	26 (4)	37 (5)	34 (4)	35 (4)	19 (4)
As ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	7 (3)	12 (4)	17 (5)	8 (3)	6 (3)
Br ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	25 (8)	42 (9)	24 (8)	23 (7)	0
Zr ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	18 (4)	6 (2)	3 (2)	0	0



**Figura 6.10:** Gráficos de concentração em ppm em função do elemento químico detectado para as amostras do testemunho do Rio Casqueiro (CS2), Cubatão, São Paulo.

## 7 - Espectroscopia Mössbauer.

### 7.1 – Introdução.

A Espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica ressonante que utiliza o fato de que um fóton  $\gamma$  pode ser emitido ou absorvido por um núcleo, sem perda de energia devido ao recuo, se esse núcleo estiver incorporado a uma matriz sólida. O nuclídeo mais favorável para a observação do efeito Mössbauer é o  $^{57}\text{Fe}$  que é um constituinte natural de compostos tão variados quanto compostos químicos inorgânicos, biológicos e de minerais (Berquó et al, 1999; Barros de Oliveira et al, 2001; Berquó et al, 2004; Otero et al, 2009 and Brinatti et 2010). Como todas as espectroscopias, esse estudo é feito por comparação com espectros de minerais conhecidos. Dentre os parâmetros que podem ser obtidos, os mais importantes para este estudo são (Jorge, 2005):

- campo hiperfino ( $\mathbf{B}_{\text{hf}}$ ), grandeza relacionada com o momento magnético do átomo de ferro no material estudado.
- largura de linha espectral ( $\Gamma$ ), que corresponde a incerteza na energia, definida pelo principio de incerteza de Heisenberg, sendo esta dada pela equação 7.1:

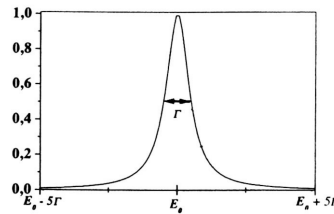
$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \quad (7.1)$$

onde  $\tau$  é o tempo médio da transição entre os níveis de energia correspondente a linha do espectro Mössbauer e  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ .

- forma da linha espectral  $\mathbf{W}(\epsilon)$ , é descrita pela seguinte função de Lorentz (equação 7.2):

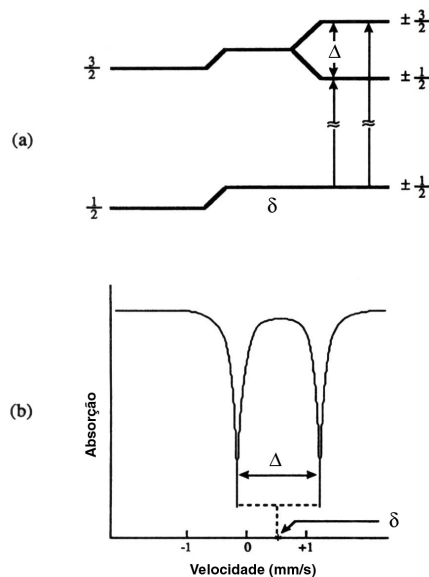
$$W(\epsilon) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (\epsilon - \epsilon_0)^2} \quad (7.2)$$

que depende da largura de linha  $\Gamma$  a meia altura, da energia característica  $\epsilon_0$  de transição entre dois níveis associados a linha espectral e a energia  $\epsilon$  na qual se quer calcular a altura  $\mathbf{W}(\epsilon)$  da linha (figura 7.1).



**Figura 7.1:** Parâmetros de uma linha espectral.

- A absorção (ABS), representa a altura relativa da linha. Esta varia conforme a proporção de um determinado composto, que contenha em sua formulação química o nuclídeo Mössbauer utilizado, a saber no nosso caso o  $^{57}\text{Fe}$ .
- a partir da área espectral, obtida a partir das áreas relativas dos diferentes subspectros, cujas áreas absolutas são determinadas pelo produto da largura  $\Gamma$  pela sua absorção relativa, podem ser obtidas as frações relativas dos diferentes compostos de uma amostra.
- deslocamento isomérico ( $\delta$ ), determinado pela valência ou estado de oxidação do átomo.
- desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), relacionado com a simetria local, sendo nulo no caso de simetria cúbica.



**Figura 7.2:** Deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar (QS), Extraído de Lewis & McConchie (1994).

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente útil no estudo da mineralogia, pois diferencia os diferentes estados de oxidação, estados de spin e características estruturais. É possível identificar e quantificar as proporções relativas dos minerais presentes nas amostras estudadas e distinguir minerais cujas linhas nos espectros de raios X são as mesmas, como por exemplo a magnetita e maghemita, pois os campos hiperfinos obtidos nos espectros Mössbauer são bem diferentes. Dessa forma, apenas com o espectro Mössbauer é possível distinguir minerais magnéticos.

Na determinação dos parâmetros hiperfinos a Espectroscopia Mössbauer é a técnica utilizada, podendo quantificar as proporções relativas dos minerais, que contêm ferro nas amostras; podendo também identificar minerais mal cristalizados e amorfos e mesmo identificar grãos muito pequenos. Quando as partículas magnéticas forem de dimensões nanométricas, podem apresentar relaxação superparamagnética, e nesse caso o campo



hiperfino flutua muito rapidamente no tempo e a forma do espectro Mössbauer se altera, podendo colapsar totalmente para uma única linha. Minerais granulares podem então ser caracterizados, utilizando-se a forma do espectro Mössbauer. Outra grande vantagem da Espectroscopia Mössbauer no estudo de minerais é que a amostra não é destruída durante a medida, ou seja, a mesma amostra pode ser usada para estudo com outras técnicas o que é, particularmente interessante no caso de amostras naturais.

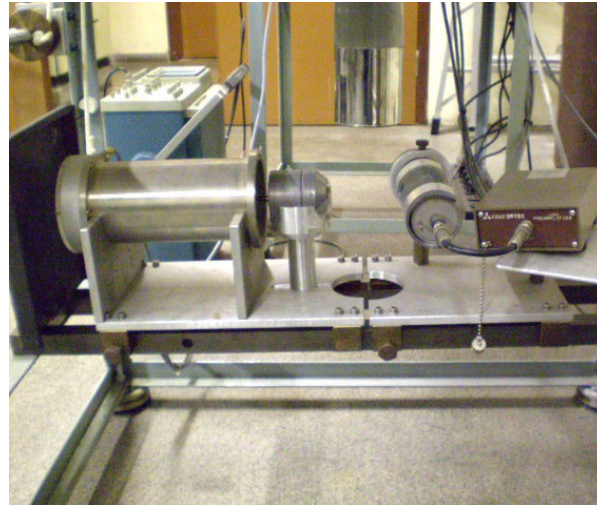
## **7.2 - Arranjo experimental.**

O diagrama esquemático do espectrômetro Mössbauer está na figura 7.3, onde podemos observar que a fonte de  $^{57}\text{Co}$  está fixada na ponta de um eixo ligada a um transdutor, que executa movimentos oscilatórios na direção longitudinal. Este transdutor é controlado pelo drive Mössbauer, que controla a velocidade de deslocamento da fonte de  $^{57}\text{Co}$ , sincronizada por uma onda triangular (o que garante que a velocidade de deslocamento da fonte de  $^{57}\text{Co}$  seja linear em função do tempo) fornecida por um gerador de funções.

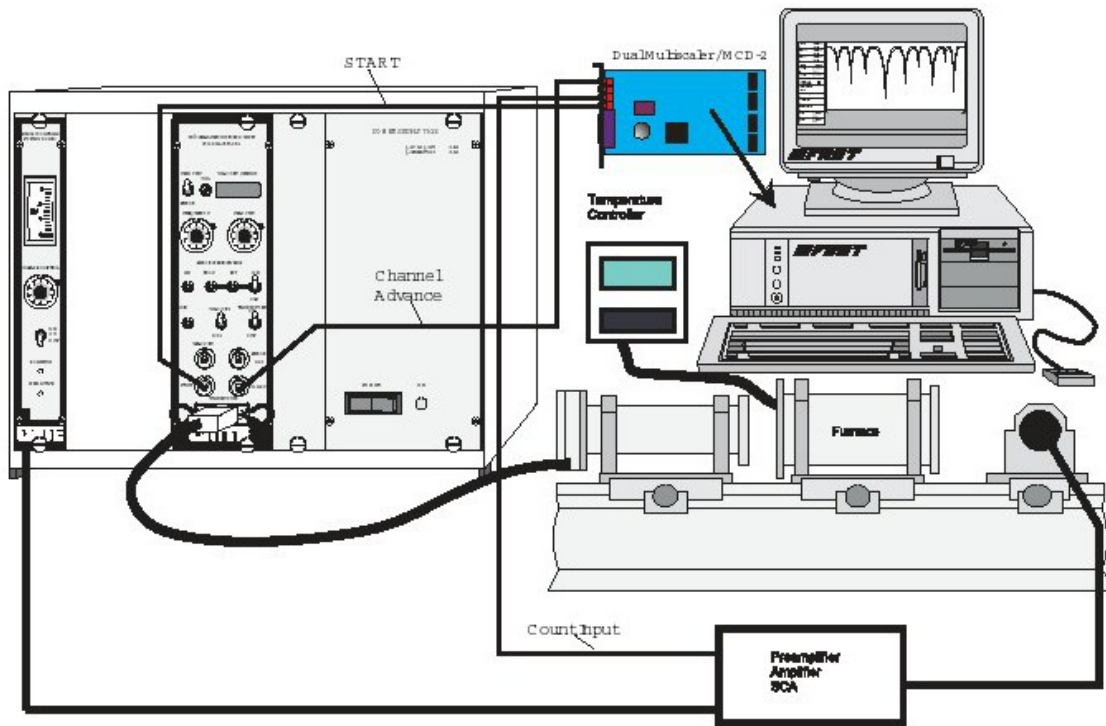
A detecção da radiação gama não absorvida pela amostra é feita através de um contador proporcional. O sinal proveniente desse detector é amplificado em dois estágios por meio de um pré-amplificador e por um amplificador.

Do sinal obtido estamos interessados no correspondente à energia de 14,4keV, discriminado pelo analisador monocanal. Após a separação, o sinal resultante é armazenado em um dos 512 canais em função de sua energia, selecionada através de um analisador multicanal acoplado a um computador padrão IBM-PC (figura 7.4). Um sinal de referência fornecido pelo gerador de função faz a sincronização entre o analisador multicanal e o drive Mössbauer a fim de que o analisador multicanal relacione cada canal com a velocidade de deslocamento da fonte radioativa e conseqüentemente com a energia dos fótons emitidos.

O sistema de aquisição é controlado por meio de um software chamado MCS, que acompanha o analisador multicanal.



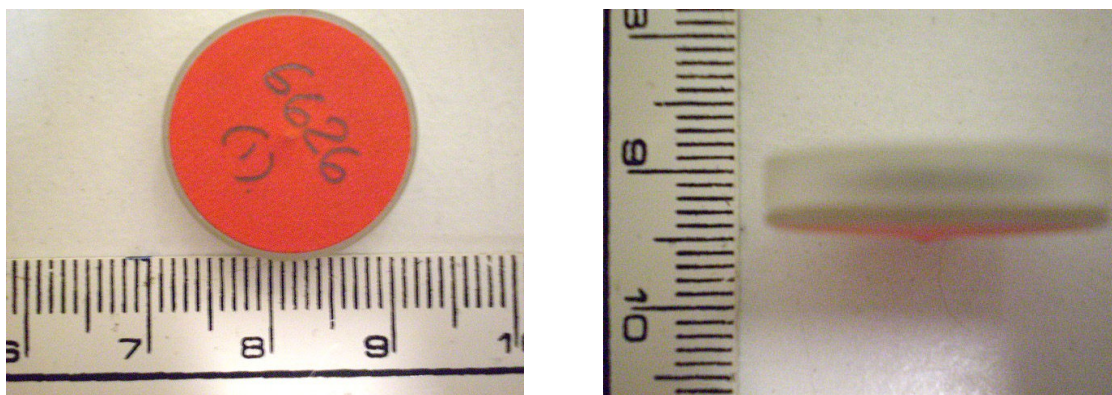
**Figura 7.3:** Espectrômetro Mössbauer (a), detalhe do driver Mössbauer, detector e pré-amplificador (b).



**Figura 7.4:** Diagrama esquemático do espectrômetro Mössbauer.

### 7.3 - Preparação das amostras.

A preparação das amostras consiste em preenchimentos de porta-amostras de acrílico com aproximadamente 0,15 g de amostra de sedimento (figura 7.5).



**Figura 7.5:** Amostra, vista de frente (a), vista de lado (b). Escala em centímetros.

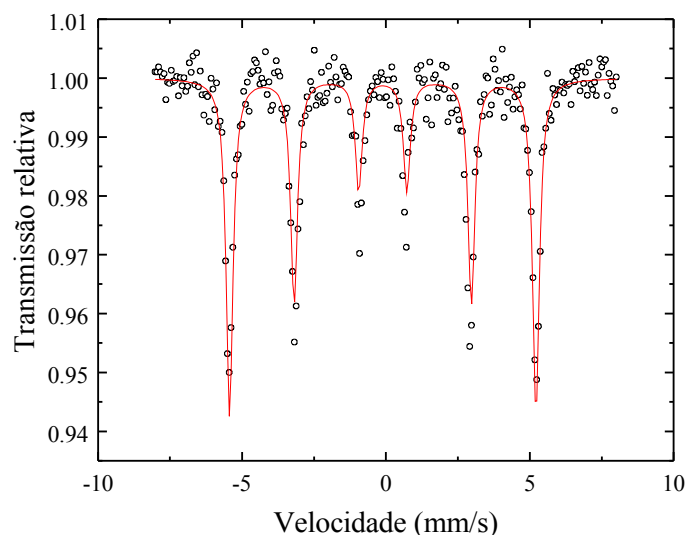
### 7.4 - Aquisição e ajuste dos espectros Mössbauer.

A aquisição consiste na conversão dos arquivos de dados nativos gerados pelo sistema de aquisição MCS (arquivo.mcs) em arquivos de dados em formato ASCII de forma que possamos fazer os ajustes de curvas (fit) utilizando o programa “FESITIOS”.

Devido ao movimento simétrico do driver Mössbauer, temos um espectro no movimento de avanço e um no movimento de recuo da fonte de  $^{57}\text{Co}$ , cada um com 256 canais, sendo cada um destes associados a uma faixa de energia calibrada, ou velocidade.

Graças a este fato geramos um tipo de arquivos dobrado, que é um arquivo com extensão .dob, que tem estatística dobrada onde superpomos dois espectros, um do recuo da fonte e outro do avanço, de modo a somar as contagens dos canais obtendo assim uma estatística dobrada.

A velocidade de medida de deslocamento da fonte de  $^{57}\text{Co}$  é obtida a partir de uma amostra usada como calibração, o ferro metálico. O espectro do ferro metálico ( $\text{Fe-}\alpha$ ) apresenta seis linhas, cujas posições são bem conhecidas (figura 7.6) e o campo hiperfino magnético é dado pela diferença entre as posições da primeira linha e da sexta linha. Como esse valor é de 33,0 T, podemos determinar o campo hiperfino, medido nas mesmas condições, de um material a ser estudado por uma mudança de escala de velocidade, dada em  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , para campo hiperfino (T), simplesmente sabendo o fator de escala obtido com a calibração (figura 7.6).



**Figura 7.6:** Espectro Mössbauer do ferro metálico.

Para o ajuste (fit) dos espectros Mössbauer, fornecemos o nome do arquivo de dados do espectro em formato ASC e os parâmetros iniciais, que são:

- a velocidade corrigida do deslocamento do driver Mössbauer.
- número de canais do arquivo de dados.
- tipo de ajuste, por singletos, por dubletos ou por sextetos especificando quantos destes serão utilizados.

Por fim, os parâmetros iniciais do tipo de ajuste selecionado, tais como:  $\delta$  (deslocamento isomérico),  $\Delta$  (desdobramento quadrupolar),  $\mathbf{B}_{\text{hf}}$  (campo hiperfino),  $\mathbf{D}_q$  (deslocamento quadrupolar),  $\Gamma$  (largura de linha),  $\mathbf{A}_2$  e  $\mathbf{A}_3$  (fatores de ponderação, quando temos ordenamento magnético).

Uma vez realizado o ajuste, temos os valores finais de  $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $\mathbf{D}_q$  e  $\mathbf{B}_{\text{hf}}$ . Assim identificamos o tipo de composto de ferro presente pela comparação com dados publicados na literatura. Como podemos calcular as áreas relativas de cada subspectro presente, também podemos determinar as proporções relativas de cada composto, em particular identificamos os estados de oxidação do ferro.

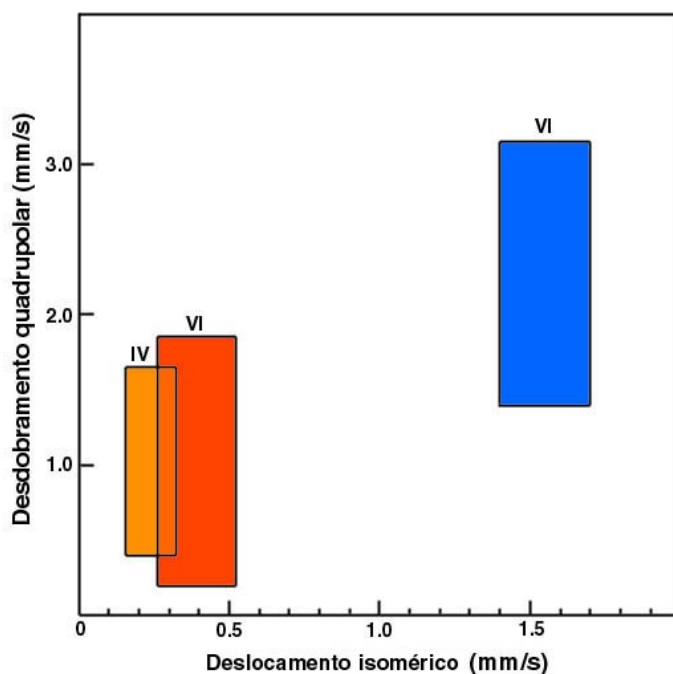
## 7.5 - Espectroscopia Mössbauer aplicada a argilominerais e óxidos.

A existência de substituições isomorfas, que dependem das similaridades dos raios iônicos e das valências dos cátions, nas estruturas idealizadas de argilominerais é um fenômeno comum. Assim, para um dado argilomineral temos composições químicas diferentes, de forma que os espectros Mössbauer podem variar de uma amostra para outra.

A interpretação correta destes espectros apresenta dificuldades consideráveis, e freqüentemente existe mais de um ajuste possível, para um espectro obtido.

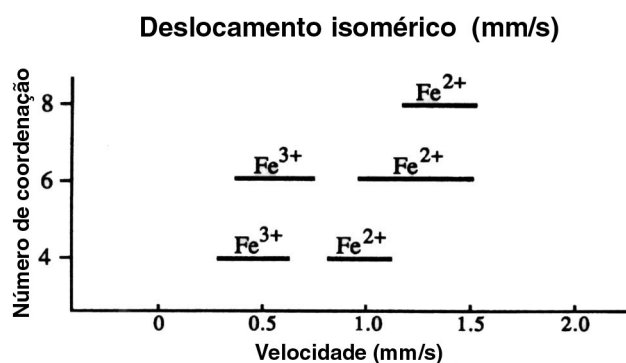
Os estados de oxidação são determinados a partir dos valores do desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e do deslocamento isomérico ( $\delta$ ), sendo que as vezes podemos utilizá-los para calcular os números de coordenação e conseqüentemente determinar em qual sítio se encontram os cátions de ferro, seu estado de oxidação e sua proporção na amostra (Heller-Kallai and Rozenson, 1981).

O desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) para o  $\text{Fe}^{3+}$  são menores que os mesmos valores para o  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo assim, seus intervalos de valores bem definidos. Apesar disto, dependendo dos valores de  $D_{\text{eq}}$  pode ser difícil determinar qual o número de coordenação específico para o  $\text{Fe}^{3+}$ , devido a sobreposição de valores. Este pode apresentar mesmos valores para números de coordenação IV e VI em alguns casos (figura 7.7).



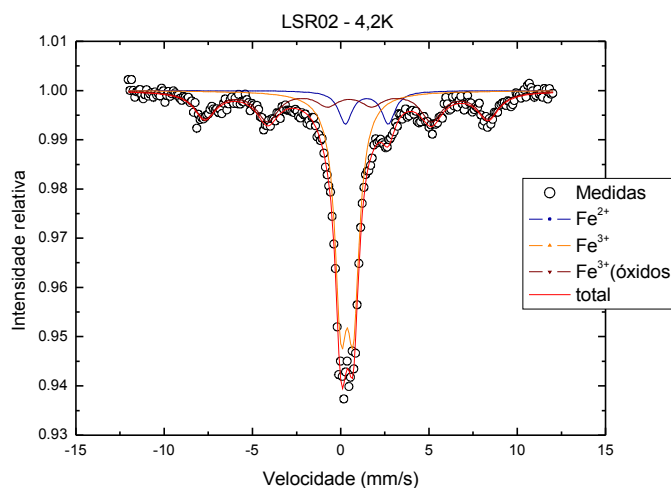
**Figura 7.7:** Valores típicos para o desdobramento quadrupolar ( $D_{\text{eq}}$ ) e do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) para o  $\text{Fe}^{2+}$  (em azul) e  $\text{Fe}^{3+}$  (em laranja) para os silicatos<sup>1</sup>. O índice IV significa que o  $\text{Fe}^{3+}$  tem estrutura tetraédrica e o índice VI indica tanto o  $\text{Fe}^{3+}$  como o  $\text{Fe}^{2+}$  em estrutura octaédrica (Adaptado de Goodman, 1994).

As diferentes formas de coordenação dos argilominerais apresentam valores típicos para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo estes ligados aos oxigénios presentes na estrutura dos argilominerais (figura 7.8).



**Figura 7.8:** Intervalos de valores de  $\delta$  para números de coordenação do  $\text{Fe}^{2+}$  e do  $\text{Fe}^{3+}$  incorporados a silicatos e argilominerais. Extraído de Lewis & McConchie (1994).

O  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  incorporado nos sítios de coordenação tetraédricos e octaédricos de argilominerais se apresentam na forma de dubletos nos espectros Mössbauer, sendo que o limite de detecção é determinado pelo grau de superposição de dubletos, o que pode dificultar o ajuste do espectro (figura 7.9).



**Figura 7.9:** Dubletos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em um espectro Mössbauer incorporados a argilominerais presentes em uma amostra de sedimento marinho medida a 4,2K.

No quadro 7.1 apresentamos os parâmetros Mössbauer, como o desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e a largura de linha ( $\Gamma$ ) de alguns filosilicatos com estrutura dioctaédrica 2:1, isto é, duas folhas de coordenação octaédrica, designadas como “M1” e “M2”, intercaladas por uma folha de coordenação tetraédrica, designada como “T”.

**Quadro 7.1:** Parâmetros Mössbauer de alguns filosilicatos para o Fe<sup>2+</sup> e para o Fe<sup>3+</sup> em sítios S de coordenação octaédrica (**M1** e **M2**) e em sítios de coordenação tetraédrica (**T**) (adaptado de Heller-Kallai and Rozenson, 1981).

Filosilicato	Fe <sup>2+</sup>				Fe <sup>3+</sup>			
	S	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	S	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
Muscovita	M1	1,12(0,02)	2,25(0,13)	0,34(0,03)	M1	0,43(0,03)	1,19(0,13)	0,54(0,07)
	M2	1,14(0,02)	2,95(0,08)	0,35(0,04)	M2	0,38(0,05)	0,66(0,09)	0,61(0,10)
					T	0,22(0,05)	0,70(0,09)	0,63(0,13)
Ilita	M1	1,14(0,01)	2,15(0,15)	0,44(0,05)	M1			
	M2	1,15(0,01)	2,69(0,07)	0,40(0,01)	M2	0,38(0,02)	0,52(0,10)	0,49(0,05)
Montmorillonita	M1				M1	0,40(0,03)	1,13(0,15)	0,47(0,03)
	M2	1,12(0,00)	2,88(0,12)	0,38(0,04)	M2	0,35(0,03)	0,54(0,05)	0,47(0,03)
Biotita	M1	1,11(0,01)	2,06(0,08)	0,38(0,01)	M1	0,39(0,01)	0,98(0,04)	0,51(0,18)
	M2	1,15(0,01)	2,56(0,03)	0,38(0,01)	M2	0,36(0,00)	0,64(0,06)	0,41(0,08)
Vermiculita	M1				M1	0,39(0,05)	1,13(0,14)	0,57(0,10)
	M2	1,16(0,03)	2,58(0,11)	0,38(0,08)	M2	0,37(0,03)	0,66(0,14)	0,57(0,10)
Talco	M1				M1			
	M2	1,14(0,01)	2,60(0,04)	0,30(0,00)	M2	0,48*	0,58*	0,48*

\*O autor não apresentou os valores de incerteza.

Já os óxidos e hidróxidos de ferro apresentam-se na forma de sextetos, sendo caracterizados pelo desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), deslocamento quadrupolar ( $\epsilon$ ) e campo hiperfino ( $H_{ef}$ ) exibidos nas tabelas 7.1 e 7.2:

**Tabela 7.1:** Parâmetros Mössbauer a temperatura de 4,2K e 295K de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal (extraído de Fabris, 2005).

Mineral	T (K)	Bhf (T)	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
Hematita	295	51,75	0,32	-0,197	
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	54,17	0,49		
Maghemita	295	45 a 52	0,32	0,02	
$\gamma$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	50,2	0,40		
Magnetita	295	49	0,26	-0,02	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		46	0,67		
Goethita	295	38,2	0,37	-0,26	
$\alpha$ -FeOOH	4,2	50,6	0,48	-0,25	
Lepidocrocita	294		0,37		0,53
$\gamma$ -FeOOH	4,2	45,8	0,47	0,02	
Akaganeita	295	48,9 47,8	0,38 0,37	-0,02 -0,24	0,55 0,95
$\beta$ -FeOOH		47,3	0,49	-0,81	0,95
Ferridrita	292	46,5 a 50	0,35		0,71
Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> . 4H <sub>2</sub> O	4,2		0,49	-0,02 a - 0,1	0,71
Feroxita	295	53,0	0,36		0,69
$\delta$ -FeOOH	4,2	50,8	0,48	0,17	

**Tabela 7.2:** Parâmetros Mössbauer à temperatura de 110 K de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal (Fabris, 2008 & Fabris, 2005).



Mineral	T (K)	Bhf (T)	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
Hematita	110	53,0	0,46	-0,20	
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Maghemita	110	50,11*	0,362	-0,06	
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		51,45**	0,367	0,02	
Magnetita	110	46	0,68	0,01	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		49	0,28	-0,01	
Goethita	110	50,1	0,47	-0,24	
$\alpha$ -FeOOH					
Ilmenita	110	-	1,03	-	0,69
FeTiO <sub>3</sub>					
Titanomagnetita	110	32,9	-0,01	-0,02	
FeTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					

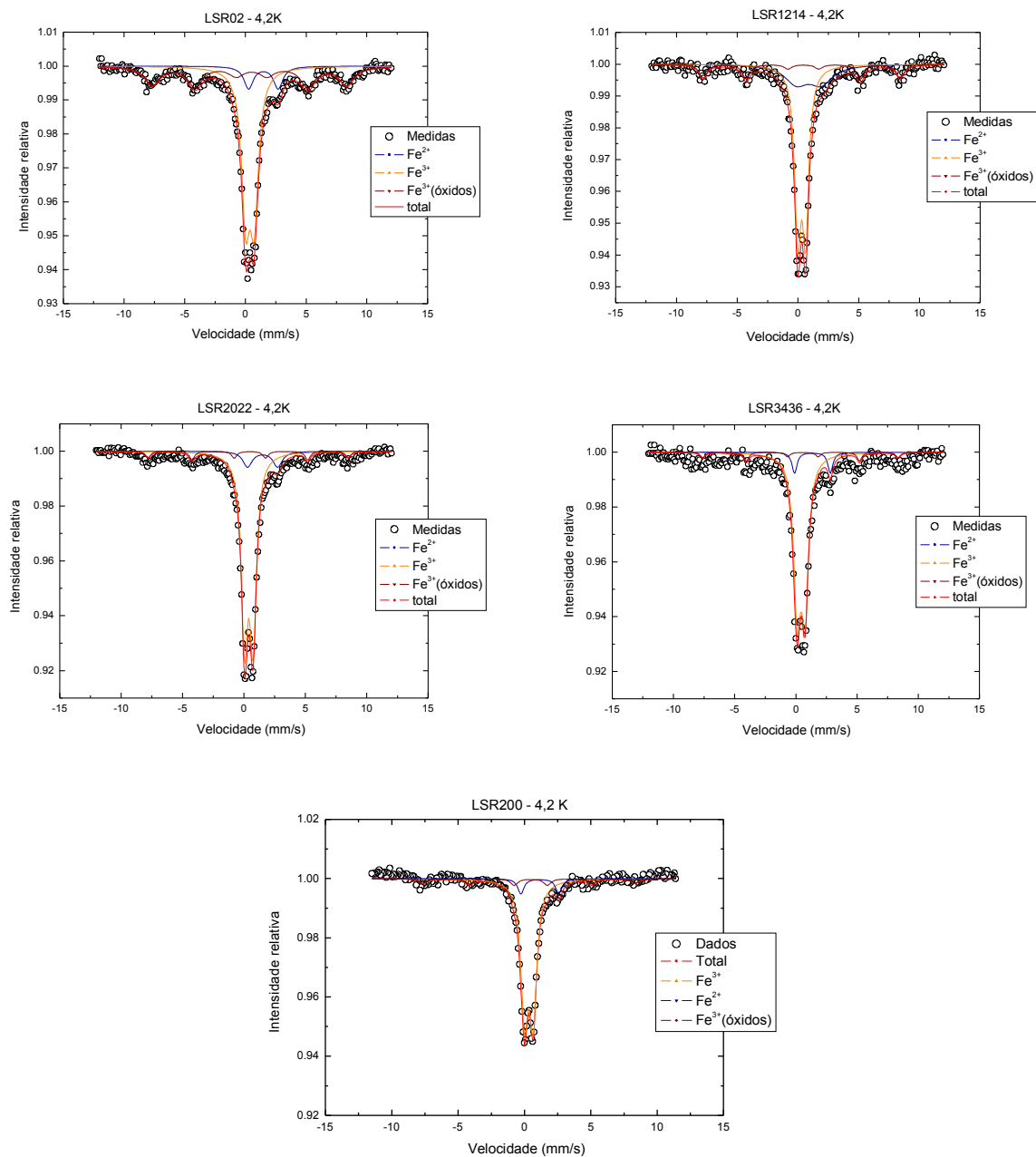
\* sítio tetraédrico.

\*\* sítio octaédrico.

## 7.6 – Resultados e discussão: Espectroscopia Mössbauer.

Os testemunhos LSR, CS2 e BP foram medidos à temperatura de 4,2 K, o testemunho FZ e as amostras da plataforma continental (PC) e da Ilha Anchieta (PEN) a 80 K e a amostra da Ilha do Cardozo (CARD) à 300K. A velocidade de medida utilizada foi 12 mm/s e o tempo de medida para cada amostra foi de 1 a 7 dias em função da proporção de SiO<sub>2</sub> e ferro presentes. A calibração foi realizada com uma amostra de ferro metálico. Todos os deslocamentos isoméricos são referentes ao ferro metálico. Não foi efetuada nenhuma diluição, tratamento químico ou separação magnética nas amostras, pois o objetivo foi o de medir as amostras em um estado mais próximo possível de suas condições originais no ponto de coleta. As medidas Mössbauer foram no início duplicadas para cada camada de sedimento, como os resultados não apresentaram diferenças, mantivemos apenas uma amostra por camada.

## Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

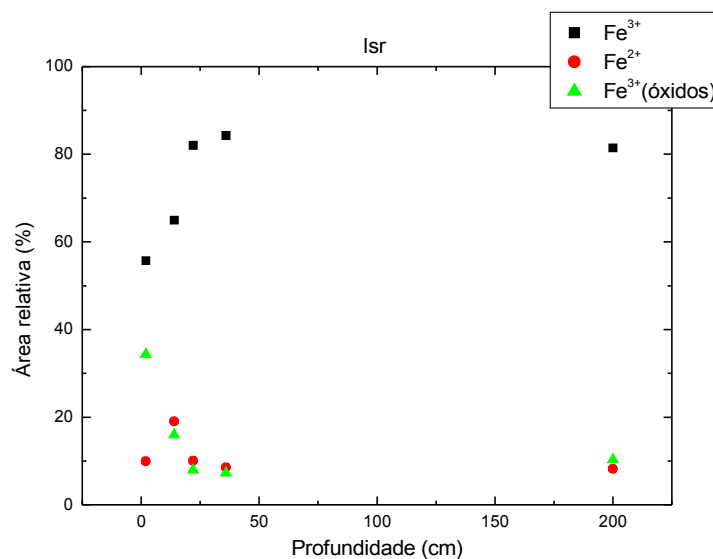


**Figura 7.11:** Espectros Mössbauer das amostras do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo, medidos à 4,2K.

**Tabela 7.3:** Resultados dos ajustes dos espectros Mössbauer à 4,2K. Áreas relativas (Ar), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras do Largo de Sta. Rita (LSR), Santos, São Paulo.

	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$			$Fe^{3+}$ (óxidos)			
	$\delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>1</sub> (%)	$\delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>2</sub> (%)	$B_{hf}$ (T)	$Dq_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>3</sub> (%)
LSR02	0,49 (2)	0,69 (1)	56	1,61 (4)	2,43 (5)	10	49,6 (2)	-0,17 (4)	0,54 (3)	34
LSR127	0,44 (2)	0,65 (1)	65	1,31 (2)	2,16 (1)	19	50,2 (2)	-0,14 (6)	0,50 (4)	16
LSR2022	0,52 (2)	0,69 (1)	82	1,64 (2)	2,44 (6)	10	50,4 (2)	-0,14 (6)	0,54 (4)	8
LSR3436	0,55 (2)	0,64 (1)	84	1,48 (4)	2,93 (6)	9	49,4 (5)	-0,2 (1)	0,60 (5)	7
LSR220	0,44 (2)	0,65 (1)	82	1,27 (3)	2,86 (5)	8	49,4 (4)	-0,15 (9)	0,51 (5)	10

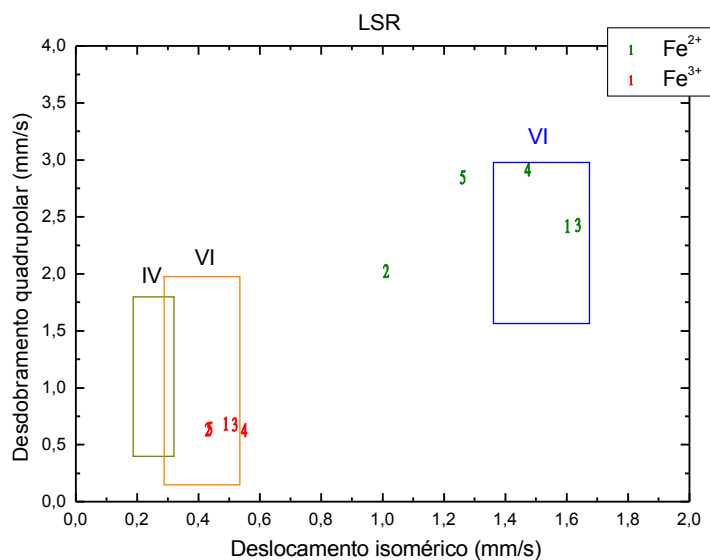
O estado de oxidação dominante para o ferro do testemunho LSR é o  $Fe^{3+}$ . A proporção de  $Fe^{3+}$  paramagnético aumenta com a profundidade. Já a proporção de óxidos de ferro diminui com a profundidade, apresentando um máximo para a amostra de topo LSR02 (0 a 2cm de profundidade), Já o  $Fe^{2+}$  apresenta um máximo de proporção na profundidade de 2 a 4cm. As proporções de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro são determinadas pelas áreas relativas da tabela 7.3 e figura 7.12.



**Figura 7.12:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

O  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  estão incorporados nos sítios octaédricos em silicatos na maior parte das amostras, menos na amostra LSR1214 (14cm de profundidade) e LSR200 (200cm de

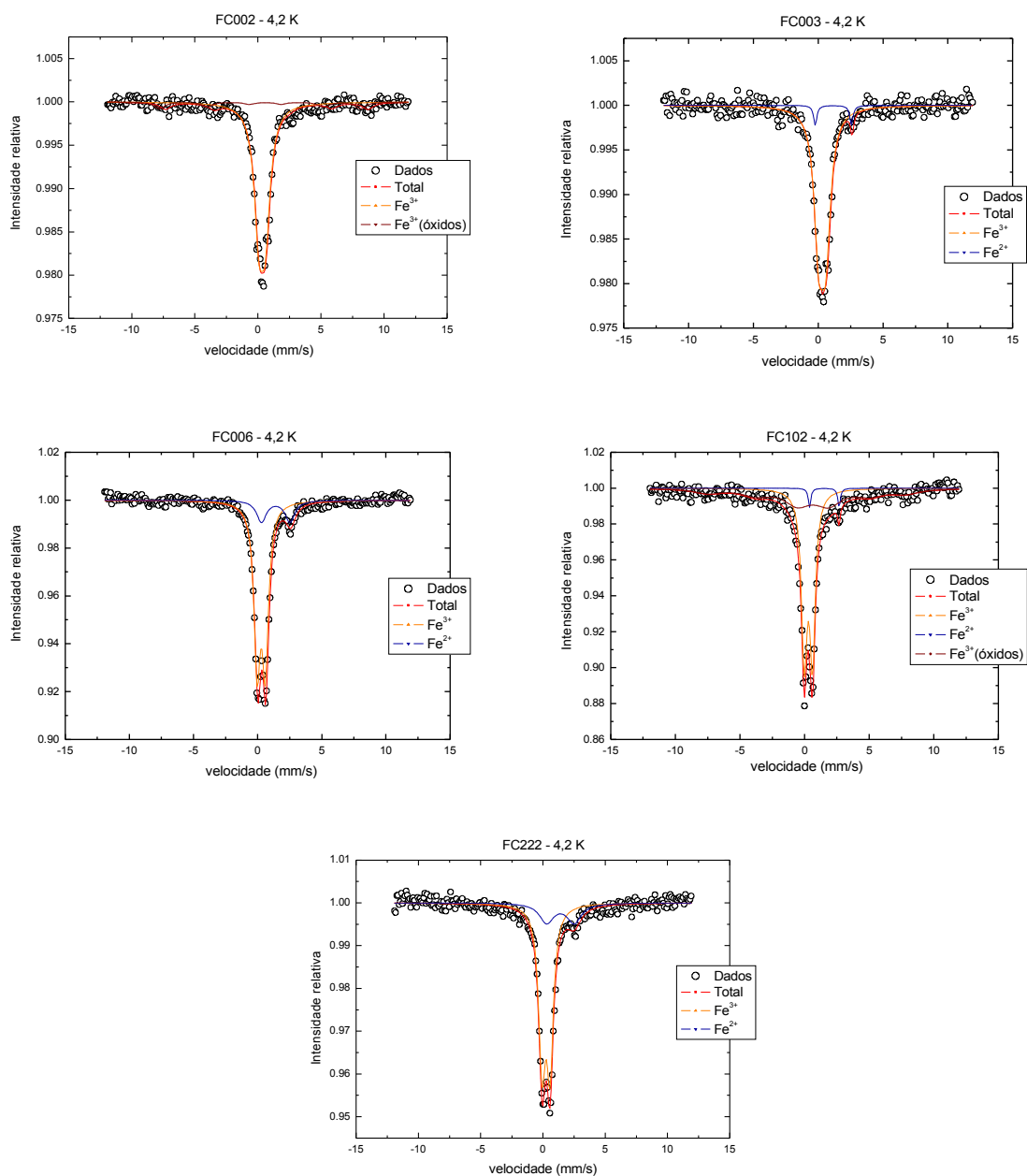
profundidade), onde o  $\text{Fe}^{2+}$  pode estar incorporado a outros minerais, conforme os valores de desdobramento quadrupolar e de deslocamento isomérico. Estes sugerem também que o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica de silicatos, menos do  $\text{Fe}^{2+}$  das amostras LSR1214 e LSR200, conforme tabela 7.3 e figura 7.13.



**Figura 7.13:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (LSR02), 2 (LSR1214), 3 (LSR2022), 4 (LSR3638) e 5 (LSR200) do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

O óxido de ferro identificado nas amostras do testemunho LSR foi a goethita ( $\alpha\text{-}(\text{Fe},\text{Co})\text{OOH}$ ) sendo que parte deste na amostra de topo pode estar apresentando substituição do ferro pelo cobalto e temos alguma fração de hematita ( $\alpha\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) para as amostras LSR1214 (12 a 14cm) e LSR2022 (20 a 22cm) conforme a tabela 17.3.

## Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão – São Paulo.

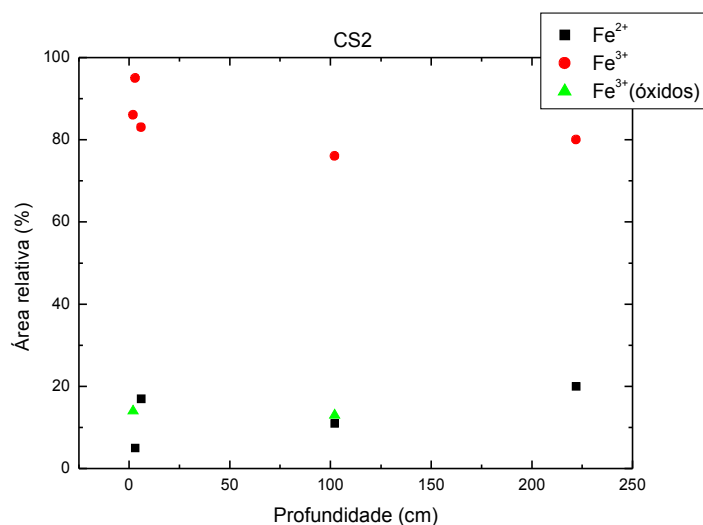


**Figura 7.14:** Espectros Mössbauer das amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, medidos à 4,2K.

**Tabela 7.3:** Resultados dos ajustes dos espectros Mössbauer à 4,2K. Áreas relativas (Ar), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

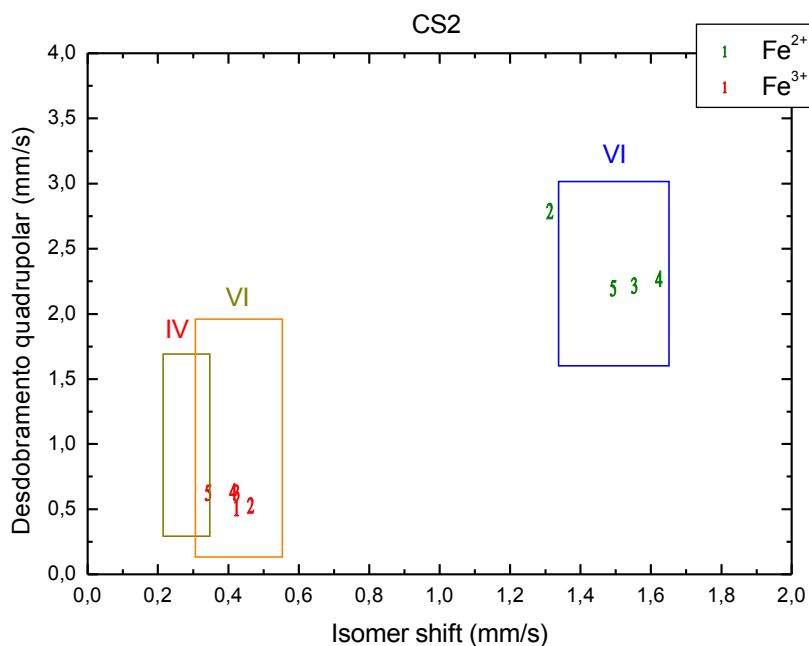
	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$			$Fe^{3+}$ (óxidos)			
	$\delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>1</sub> (%)	$\delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>2</sub> (%)	$B_{hf}$ (T)	$D_{q3}$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>3</sub> (%)
FC002	0,43 (2)	0,52 (2)	86	-	-	-	49,4 (2)	-0,4 (2)	0,48 (1)	14
<b>FC003</b>	0,47 (2)	0,54 (3)	95	1,32 (2)	2,80 (7)	5	-	-	-	-
<b>FC006</b>	0,43 (2)	0,64 (6)	83	1,56 (4)	2,23 (4)	17	-	-	-	-
<b>FC102</b>	0,42 (2)	0,65 (1)	76	1,63 (4)	2,28 (6)	11	47,8 (5)	-0,2 (1)	0,50 (6)	13
<b>FC222</b>	0,35 (2)	0,64 (1)	80	1,50 (2)	2,21 (1)	20	-	-	-	-

O estado de oxidação dominante para o ferro do testemunho CS2 é o  $Fe^{3+}$ . A proporção de  $Fe^{3+}$  total diminui com a profundidade, apresentando um valor máximo para a amostra FC003 (2 a 3cm de profundidade). Já a proporção de  $Fe^{2+}$  aumenta com a profundidade e óxidos de ferro foram detectados apenas na amostra de topo FC002 (0 a 2 cm de profundidade) e FC102 (102 cm de profundidade) conforme a tabela 7.4 e figura 7.15 (Jorge, 2006).



**Figura 7.15:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

O  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios octaédricos de silicatos em todas as amostras, com exceção o  $\text{Fe}^{2+}$  da amostra Fc003 (2 a 3 cm de profundidade), conforme os valores de desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) da tabela 7.4 e figura 7.16.



**Figura 7.16:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (FC002), 2 (FC003), 3 (FC006), 4 (FC102) e 5 (FC222) do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

O óxido de ferro identificado nas amostras FC002 e FC102 do testemunho CS2 foi a goethita ( $\alpha\text{-}(\text{Fe},\text{Co})\text{OOH}$ ) com alguma substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e talvez Cobalto (Co) em especial na amostra FC102, que apresenta um campo hiperfino menor que o esperado para este óxido de ferro conforme a tabela 7.4.

Estes resultados para os dois testemunhos (CS2 e LSR) estão em acordo com os resultados publicados por Droit et al, 1997, para sedimentos marinhos coletados no Peru.

## Ilha Rei George, Botany Point (BP), Antártica.

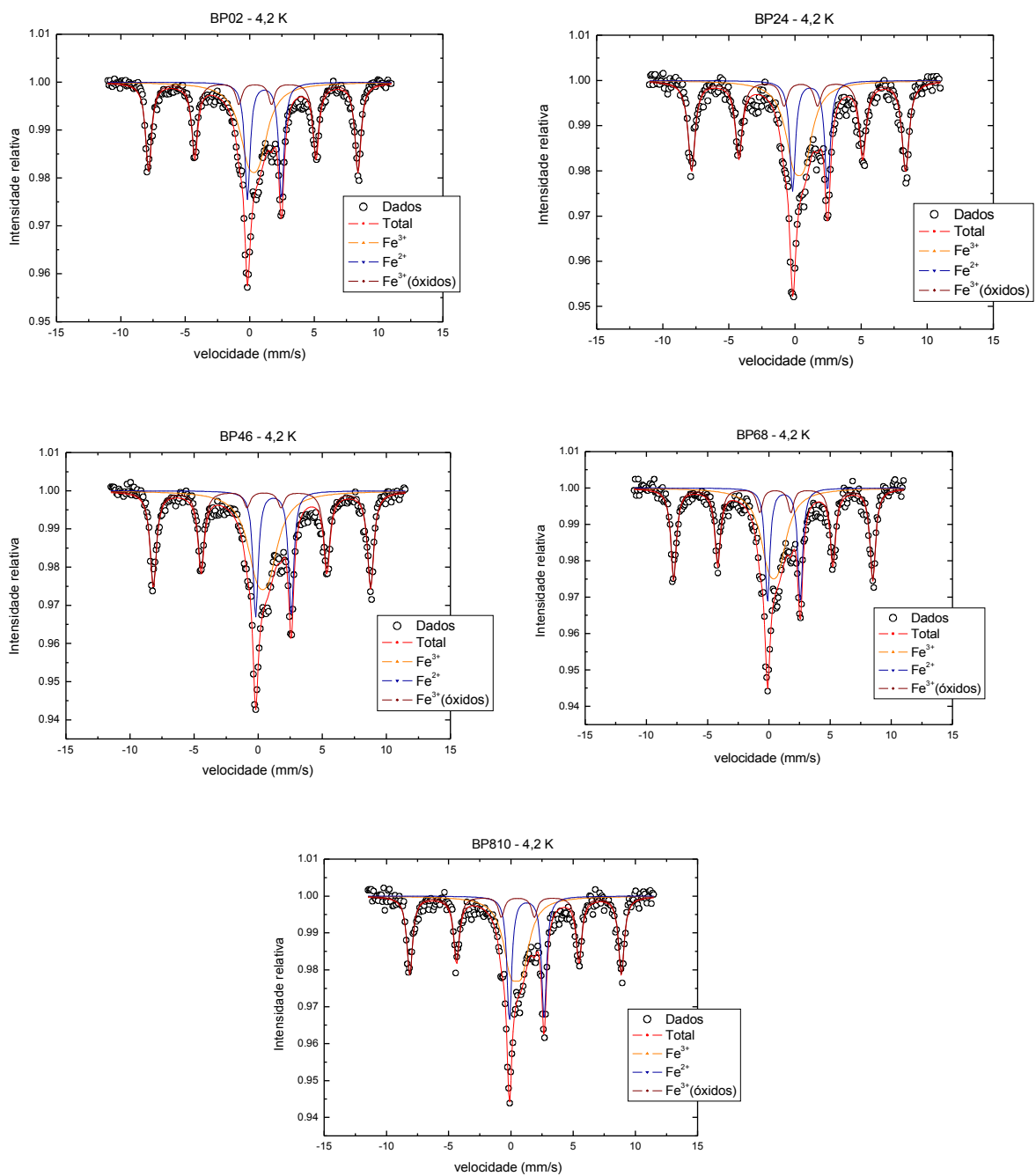


Figura 7.17: Espectros Mössbauer das amostras do Botany Point, Ilha Rei George, Antártica, medidos à 4,2 K.

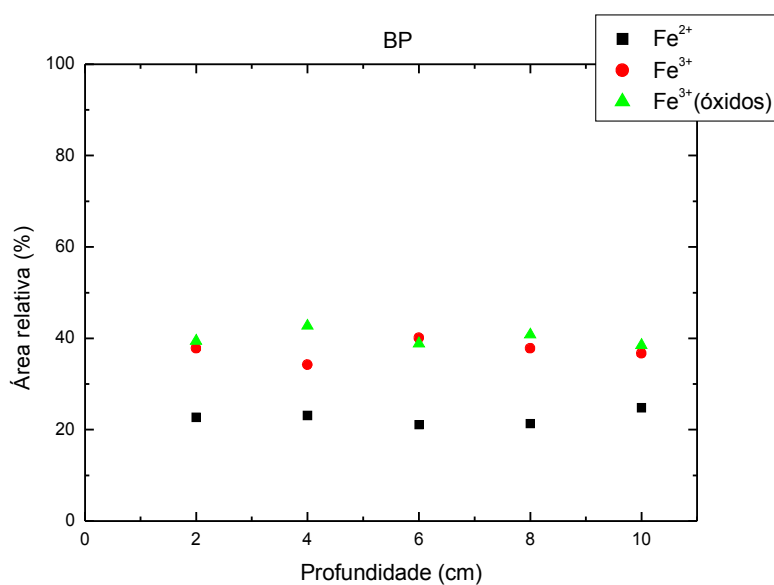


**Tabela 7.5:** Resultados dos ajustes dos espectros Mössbauer à 4,2K. Áreas relativas (Ar), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras do Botany Point, Ilha Rei George, Antártica.

	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$			$Fe^{3+}$ (óxidos)			
	$\delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_1^*$ (mm s <sup>-1</sup> )	$Ar_1$ (%)	$\delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	$Ar_2$ (%)	$B_{hf}$ (T)	$Dq_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	$Ar_3$ (%)
Bp02	0,42 (2)	0,85 (1)	37	1,29 (2)	2,77 (1)	23	52,5 (1)	-0,2 (1)	0,46 (2)	40
<b>Bp24</b>	0,41 (2)	0,85 (1)	34	1,30 (2)	2,76 (1)	23	52,3 (1)	-0,2 (1)	0,47 (2)	43
<b>Bp46</b>	0,45 (2)	0,9 (1)	40	1,29 (2)	2,77 (1)	21	52,4 (1)	-0,2 (1)	0,48 (2)	39
<b>Bp68</b>	0,51 (2)	0,85 (1)	38	1,38 (2)	2,80 (1)	21	52,5 (1)	-0,2 (1)	0,56 (2)	41
<b>Bp810</b>	0,53 (2)	0,9 (1)	37	1,37 (2)	2,79 (1)	25	52,6 (1)	-0,2 (1)	0,56 (2)	38

\* valor fixado no ajuste.

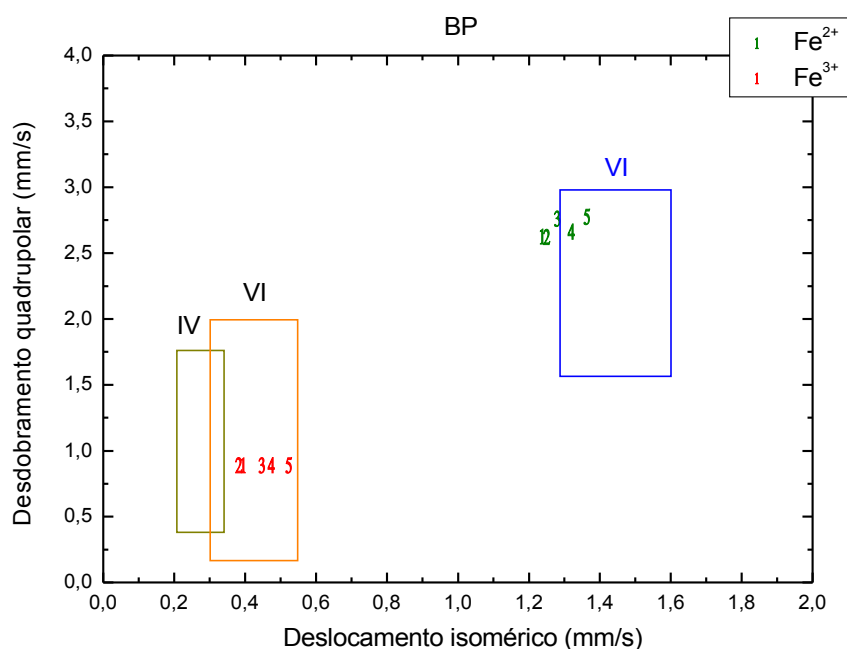
O estado de oxidação dominante para o ferro paramagnético do testemunho BP é o  $Fe^{3+}$ . As proporções de  $Fe^{3+}$  são semelhantes dentro de seus intervalos de incerteza para a amostra BP02, BP68 e BP810. Estas proporções apresentam no entanto um máximo na amostra BP46 e um mínimo na amostra BP24. A proporção de  $Fe^{2+}$  é praticamente constante em todas as amostras, apresentando um máximo na amostra mais profunda (BP810). Os óxidos de ferro apresentam proporções, determinadas pelas áreas relativas, semelhantes nas amostras BP46, BP68 e BP810, conforme a tabela 7.5 e figura 7.18.



**Figura 7.18:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras do Botany Point, Ilha Rei George, Antártica, medidos à 4,2 K.

É importante observar que na amostra BP24 a diminuição da proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético é compensada pelo aumento na proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  ligado a óxidos de ferro. Com isso a proporção de  $\text{Fe}^{2+}$  não varia, o que é esperado para ambientes que não apresentam contaminação por metais pesados.

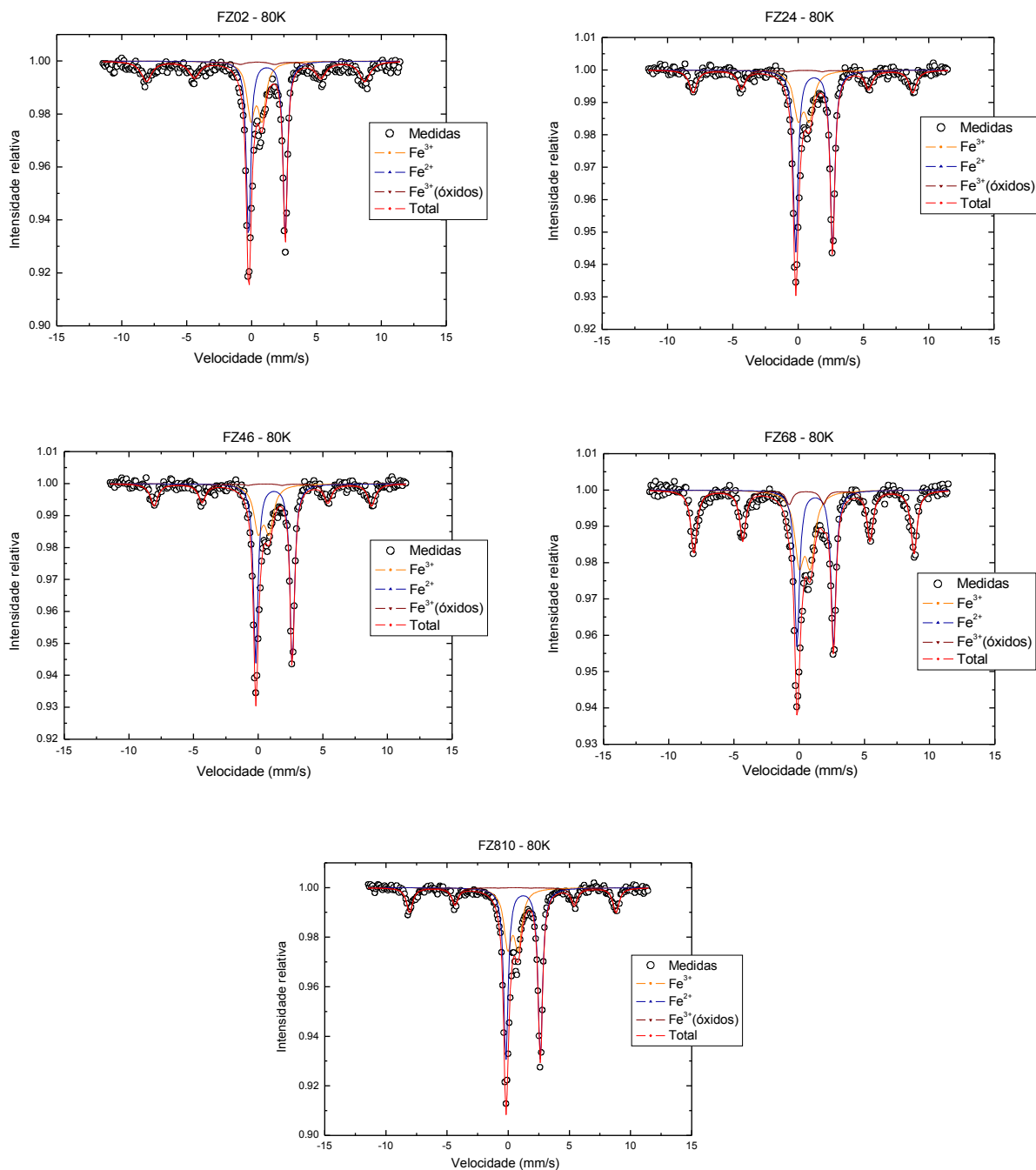
O  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica em silicatos conforme os valores da tabela 7.5 e figura 7.19 de desdobramento quadrupolar<sup>3</sup> (DEQ) e do deslocamento isomérico ( $\delta$ ). Os valores de desdobramento quadrupolar em função do deslocamento isomérico sugerem que o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica de silicatos conforme a figura 7.19.



**Figura 7.19:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (BP02), 2 (BP24), 3 (BP46), 4 (BP68) e 5 (BP810) do testemunho coletado no Botany Point, Ilha Rei George, Antártica.

O óxido de ferro identificado nas amostras do testemunho BP foi a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) conforme tabela 7.5.

## Ilha Rei George, Comandante Ferraz (FZ), Antártica.



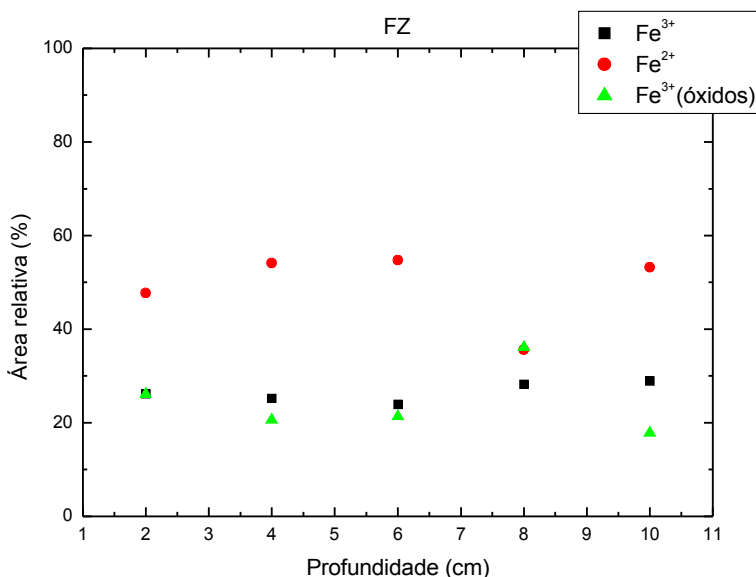
**Figura 7.20:** Espectros Mössbauer das amostras de Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica, medidos à 80K.

**Tabela 7.6:** Resultados dos ajustes dos espectros Mössbauer à 80 K. Áreas relativas (Ar), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras de Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica.

	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$			$Fe^{3+}$ (óxidos)			
	$\delta_1$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$\Delta_1^*$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$Ar_1(\%)$	$\delta_2$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$\Delta_2$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$Ar_2(\%)$	$B_{hf}(T)$	$Dq_3$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$\delta_3$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$Ar_3(\%)$
Fz02	0,46 (2)	0,85 (1)	26	1,27 (2)	2,82 (1)	48	52,0 (1)	-0,15 (1)	0,47 (2)	26
Fz24	0,52 (2)	0,85 (1)	25	1,31 (2)	2,82 (1)	54	52,1 (1)	-0,17 (3)	0,54 (2)	21
Fz46	0,48 (2)	0,85 (1)	24	1,32 (2)	2,82 (1)	55	52,2 (1)	-0,18 (2)	0,54 (2)	21
Fz68	0,52 (2)	0,85 (1)	28	1,33 (2)	2,80 (1)	36	52,2 (1)	-0,18 (1)	0,55 (2)	36
Fz810	0,47 (2)	0,85 (1)	29	1,31 (2)	2,81 (1)	53	52,2 (1)	-0,15 (2)	0,54 (2)	18

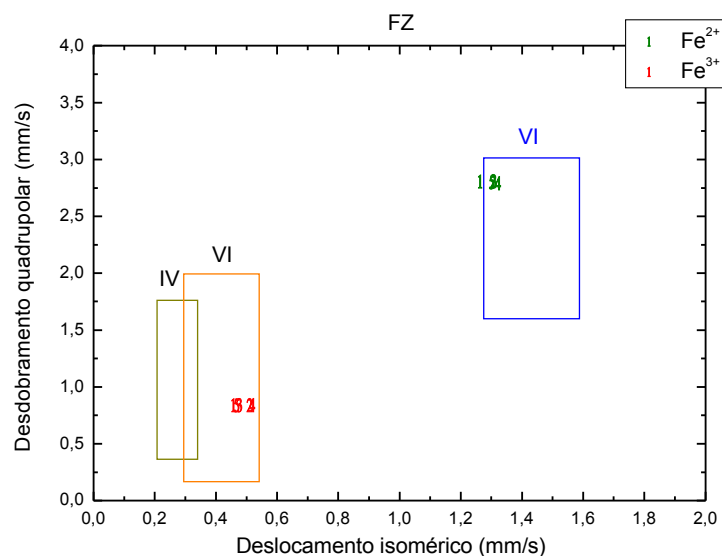
\* valor fixado no ajuste.

O estado de oxidação paramagnético dominante para o ferro do testemunho FZ é o  $Fe^{2+}$ . Sua concentração varia com a profundidade, apresentando um mínimo para a amostra FZ68 (6 a 8 cm de profundidade). Já a proporção de óxidos de ferro apresenta um valor máximo para a amostra FZ68 e um mínimo para a amostra FZ810 (8 a 10 cm de profundidade). A proporção de  $Fe^{3+}$  varia em função da profundidade para o testemunho FZ. As proporções de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro são determinadas pelas áreas relativas da tabela 7.6 e figura 7.21.



**Figura 7.21:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras de Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica, medidos à 80K

O  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios octaédricos em silicatos conforme os valores da tabela 7.6 e figura 7.22 para o desdobramento quadrupolar e para o deslocamento isomérico, esses resultados sugerem que o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica, substituindo o  $\text{Al}^{3+}$  em estruturas de minerais silicáticos.



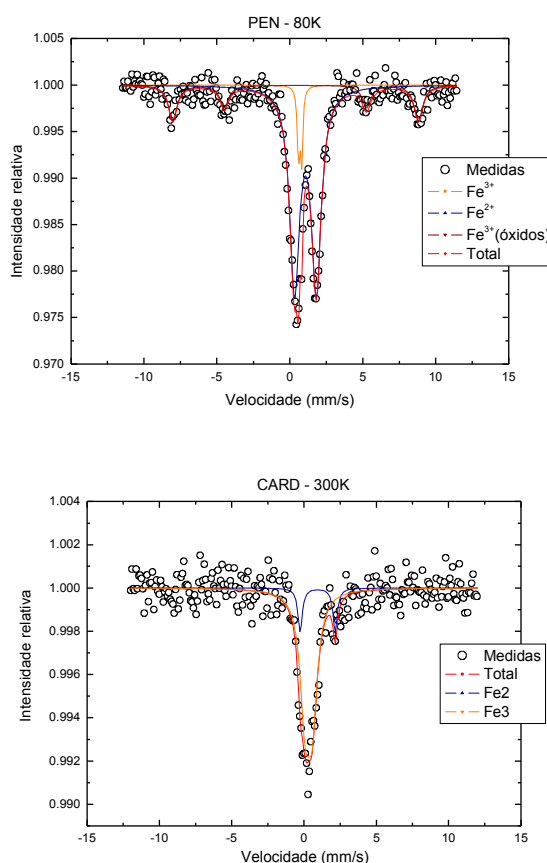
**Figura 7.22:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (FZ02), 2 (FZ24), 3 (FZ46), 4 (FZ68) e 5 (FZ810) do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz, Ilha Rei George, Antártica.

O óxido de ferro identificado nas amostras do testemunho BP foi a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) conforme tabela 7.6.

## Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD) da Ilha do Cardoso, São Paulo.

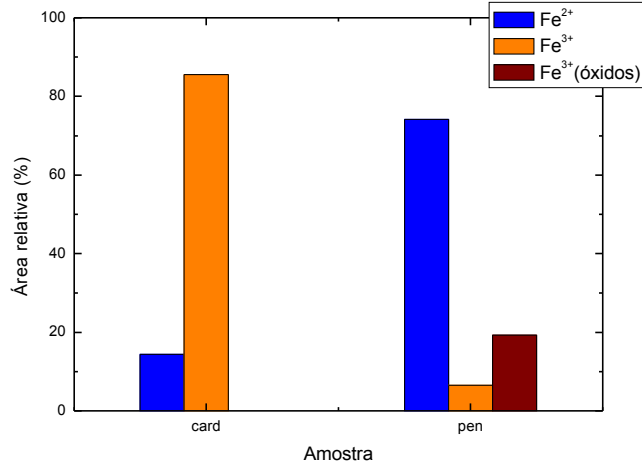
**Tabela 7.7:** Resultados dos ajustes dos espectros Mössbauer. Áreas relativas (Ar), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para a amostras da Ponta da Praia (CARD), Ilha do Cardoso, medida a 300K e da Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta, medida à 80K, São Paulo.

	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$			$Fe^{3+}$ (óxidos)			
	$\delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_1$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>1</sub> (%)	$\delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta_2$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>2</sub> (%)	$B_{hf}$ (T)	$Dq_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta_3$ (mm s <sup>-1</sup> )	Ar <sub>3</sub> (%)
CARD	0,46 (4)	0,49 (6)	86	0,66 (5)	2,43 (7)	14	-	-	-	-
PEN	0,80 (3)	0,22 (2)	7	1,18 (3)	1,50 (2)	74	52,6 (2)	0,02 (1)	0,49 (5)	19



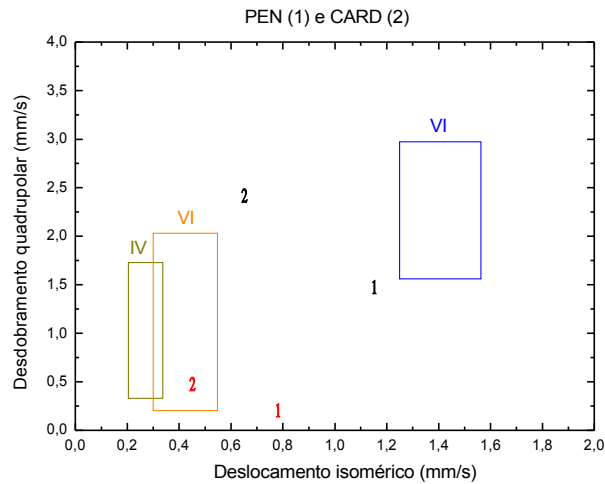
**Figura 7.23:** Espectros Mössbauer das amostras PEN e CARD, medidas à 80K e 300K respectivamente.

Os resultados dos Espectroscopia Mössbauer, apresentados na tabela 7.7 mostram que a amostra CARD não apresenta quantidade de óxidos de ferro detectáveis. Já a amostra PEN apresenta 19% de óxidos de ferro.



**Figura 7.24:** Áreas relativas em função da profundidade para o Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e óxidos de ferro nas amostras amostras PEN e CARD, medidas à 80K e 300K respectivamente.

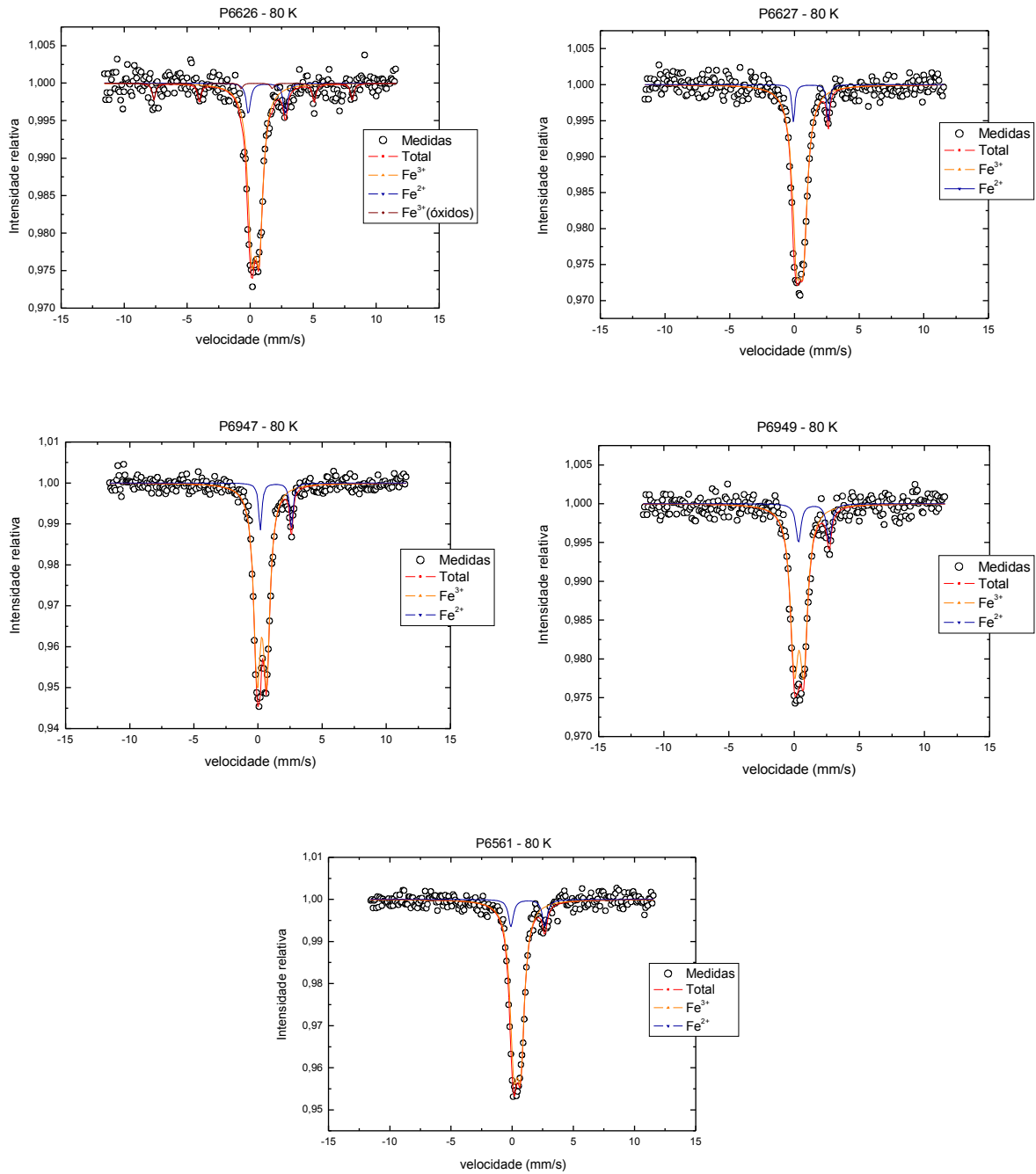
De acordo com a figura 7.13, apenas o Fe<sup>3+</sup> paramagnético da amostra CARD está ligado a silicatos. O Fe<sup>3+</sup> da amostra PEN e o Fe<sup>2+</sup> das duas amostras não estão ligados a silicatos. O Fe<sup>2+</sup> da amostra CARD e da amostra PEN podem estar em grande parte ligado aos grãos de óxidos de ferro e de outros minerais.



**Figura 7.25:** Fe<sup>2+</sup> (em preto) e Fe<sup>3+</sup> (em vermelho) das amostras PEN (1) e CARD (2).

Pelo campo hiperfino (**B<sub>m</sub>**) e deslocamento quadrupolar (**D<sub>q</sub>**) o óxido de ferro identificado na amostra CARD e na amostra PEN foi a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

## Plataforma continental do Rio de Janeiro e São Paulo.



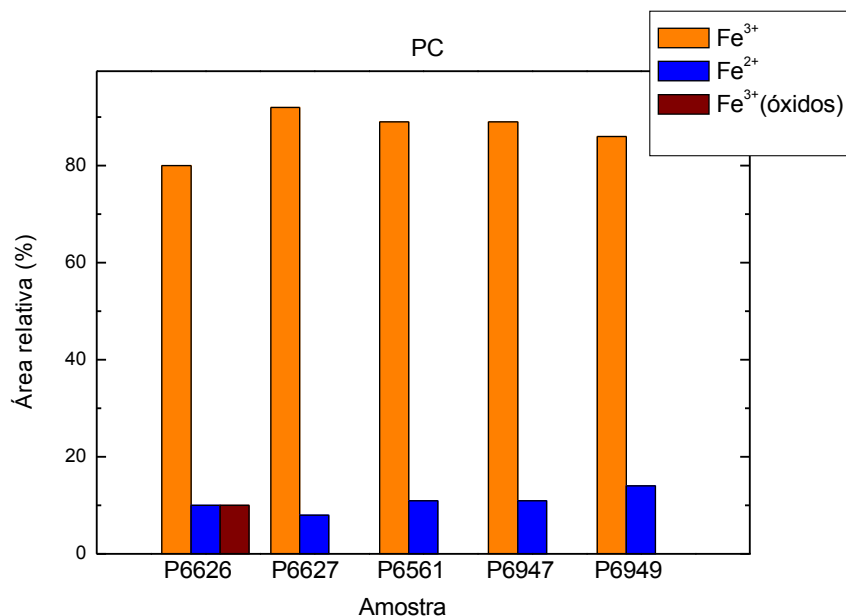
**Figura 7.26:** Espectros Mössbauer das amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo, medidos a 80K.



**Tabela 7.8:** Resultados dos ajustes dos espectros Mössbauer à 80 K. Áreas relativas (Ar), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ), campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) e deslocamento quadrupolar ( $D_q$ ) das linhas espectrais para as amostras de topo da Rio de Janeiro (P6626, P6627, P6561, P6949) e São Paulo (P6947).

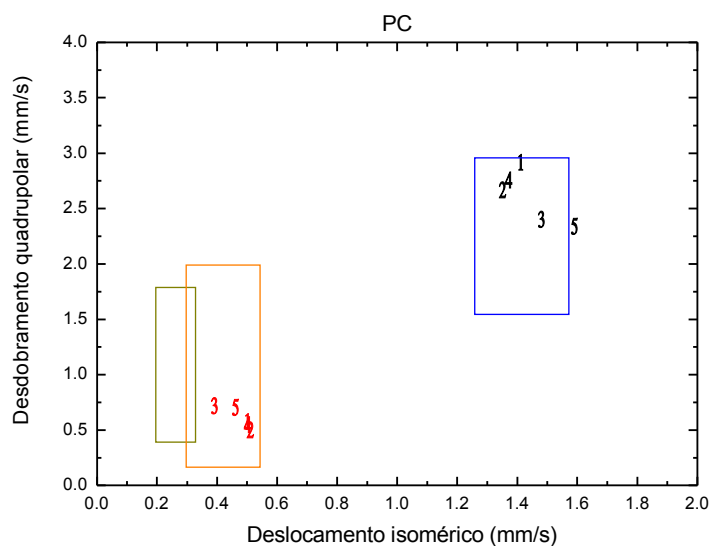
	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$			$Fe^{3+}$ (óxidos)			
	$\delta_1$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$\Delta_1$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$Ar_1(\%)$	$\delta_2$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$\Delta_2$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$Ar_2(\%)$	$B_{hf3}(T)$	$Dq_3$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$\delta_3$ ( $mm\ s^{-1}$ )	$Ar_3(\%)$
<b>P6626</b>	0,51 (2)	0,59 (2)	80	1,42 (7)	2,93 (8)	10	48,7 (3)	-0,28(8)	0,47 (4)	10
<b>P6627</b>	0,52 (2)	0,51 (1)	92	1,36 (2)	2,68 (3)	8				
<b>P6561</b>	0,51 (2)	0,56 (1)	89	1,38 (3)	2,77 (6)	11				
<b>P6947</b>	0,40 (2)	0,73 (1)	89	1,48 (2)	2,42 (2)	11				
<b>P6949</b>	0,47 (2)	0,72 (2)	86	1,60 (2)	2,35 (5)	14				

O estado de oxidação dominante para o ferro do em todas as amostras da plataforma continental é o  $Fe^{3+}$ . Apenas a amostra P6626 apresenta quantidades detectáveis de óxidos de ferro. A proporção de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e de óxidos de ferro são determinadas pelas áreas relativas da tabela 7.8 e figura 7.27.



**Figura 7.27:** Áreas relativas em função da profundidade para o  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro nas amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro (P6626, P6627, P6561, P6949) e São Paulo (P6947) medidas à 80K.

Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar para o  $Fe^{2+}$  determinados nas amostras P6626 e P6949 mostram que este não está ligado aos sítios octaédricos de silicatos (figura 7.28 e tabela 7.8). O  $Fe^{2+}$  pode estar incorporado em carbonatos, como a calcita e a aragonita, extremamente abundantes nestas amostras.



**Figura 7.28:** Correlação entre desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (P6626), 2 (P6627), 3 (P6947), 4 (P6561) e 5 (P6949) da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.

O óxido de ferro identificado nas amostra P6626 da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro (P6626) foi a goethita ( $\alpha-(Fe,Co)OOH$ ) com alguma substituição de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$ , pois apresentam um campo hiperfino menor que o esperado para este óxido de ferro.

## 8 – Discussão Final.

### 8.1 – Modelagem da susceptibilidade magnética.

Determinadas as concentrações dos elementos químicos detectados e quantificados por PIXE, a concentração das fases paramagnéticas do ferro ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) e a concentração dos óxidos de ferro, identificados e quantificados por Espectroscopia Mössbauer a partir da concentração total de ferro em ppm, determinada por PIXE, podemos modelar o valor da susceptibilidade magnética para as amostras dos testemunhos LSR, CS2, BP e FZ.

Para tal, vamos dividir esta contribuição em contribuição paramagnética dada pelo primeiro termo da equação 8.1 e diamagnética dada pelo segundo termo da equação 8.1. Estas contribuições são devidas aos cátions incorporados a silicatos, matéria orgânica e carbonatos, e por último a contribuição dos óxidos de ferro, dada pelo terceiro termo da equação 8.1.

$$K = \sum_i c_{pi} \cdot \kappa_{pi} + \sum_i c_{di} \cdot \kappa_{di} + \sum_i c_{fi} \cdot \kappa_{fi} \quad (8.1)$$

onde:  $c_{pi}$  : concentração de cátions com contribuição paramagnética, em ppm.  
 $c_{di}$  : concentração de cátions com contribuição diamagnética, em ppm.  
 $c_{fi}$  : concentração de óxidos de ferro, em ppm.  
 $\kappa_{pi}$  : contribuição paramagnética, em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ .  
 $\kappa_{di}$  : contribuição diamagnética, em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ .  
 $\kappa_{fi}$  : contribuição dos óxidos de ferro, em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ .

A partir da equação 8.1 obtemos o valor da susceptibilidade magnética modelada em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ . Para efetuarmos a mudança de unidade para unidades do sistema internacional (SI) de modo a se comparar os valores modelados com os valores medidos de susceptibilidade magnética devemos multiplicar o valor modelado em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  pela densidade da amostra e por  $\mu_0$  (equação 8.2).

$$\chi = \rho \cdot \mu_0 \cdot K \quad (8.2)$$

onde:  $\chi$  : susceptibilidade magnética em unidades do SI.  
 $\rho$  : densidade da amostra ( $\text{kg/m}^3$ ).  
 $K$  : susceptibilidade magnética em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ .

**Cálculo contribuição paramagnética e diamagnética para o valor da susceptibilidade magnética em  $J T^{-2} kg^{-1}$ .**

Uma vez determinados quais elementos e cátions que contribuem para a susceptibilidade magnética  $K$  por meio dos coeficientes de correlação da concentração em função da susceptibilidade medida, é interessante somar as contribuições, utilizando a equação 8.3, levando em conta a concentração  $c_i$  deste com relação aos demais cátions ou elementos detectados ponderada pela contribuição paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa_{pi}$  e pela contribuição diamagnética para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa_{di}$  para o elemento ou cátion em questão, cujos valores estão no quadro 8.1 (Jorge, 2005).

$$K = \sum_i c_{pi} \cdot \kappa_{pi} + \sum_i c_{di} \cdot \kappa_{di} \quad (8.3)$$

**Quadro 8.1:** Susceptibilidades diamagnética ( $k_{diamagnético}$ ) e paramagnética ( $k_{paramagnético}$ ) de alguns íons em  $J T^{-2} kg^{-1}$  (Fabris & Coey, 2002).

Íon	$k_{diamagnético}$	$k_{paramagnético}$
O <sup>2-</sup>	-0,003	
Na <sup>+</sup>	-0,003	
Mg <sup>2+</sup>	-0,003	
Al <sup>3+</sup>	-0,003	
Si <sup>4+</sup>	-0,003	
K <sup>+</sup>	-0,005	
Ca <sup>2+</sup>	-0,005	
Ti <sup>3+</sup> ; V <sup>4+</sup>	-0,004	0,26;0,25
V <sup>3+</sup>	-0,004	0,65
Cr <sup>3+</sup> ; Mn <sup>4+</sup>	-0,004	1,26;1,14
Mn <sup>3+</sup>	-0,004	1,82
Mn <sup>2+</sup> ; Fe <sup>3+</sup>	-0,004	2,61
Fe <sup>2+</sup> ; Co <sup>3+</sup>	-0,004	1,79;1,70
Co <sup>2+</sup>	-0,004	1,06
Ni <sup>2+</sup>	-0,004	0,57
Cu <sup>2+</sup>	-0,004	0,20

## Cálculo da contribuição dos óxidos de ferro, minerais e rochas para o valor da susceptibilidade megnética modelada.

Os óxidos de ferro encontrados com maior frequência no meio ambiente em geral tem comportamento antiferromagnético ou ferrimagnético, conforme vemos no quadro 8.2:

**Quadro 8.2:** Estrutura e propriedades magnéticas de alguns óxidos e hidróxidos de Fe com estrutura ideal.

Mineral	Formulação	Propriedades magnéticas
Hematita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Antiferromagnética
Maghemita	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrimagnética
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ferrimagnética
Goethita	$\alpha$ -FeOOH	Antiferromagnética
Lepidocrocita	$\gamma$ -FeOOH	Antiferromagnética
Akaganeita	$\beta$ -FeOOH	Antiferromagnética
Ferridrita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2FeOOH.2.6H <sub>2</sub> O	Antiferromagnética
Feroxita	$\delta$ -FeOOH	Ferrimagnética

Para determinarmos a contribuição dos óxidos de ferro identificados e quantificados em ppm devemos utilizar a equação 8.4, que leva em conta a concentração  $c_i$  do ponderada pela contribuição deste para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa_{fi}$ , cujos valores estão no quadro 8.3.

$$K_f = \sum_i c_{fi} \cdot \kappa_{fi} \quad (8.4)$$

**Quadro 8.3:** Susceptibilidade magnética K em J T<sup>-2</sup> kg<sup>-1</sup> para alguns minerais e óxidos de ferro (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992).

Mineral	Formulação	Susceptibilidade magnética (J T <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> )
Hematita*	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 a 0,4
Ilmenita**	FeTiO <sub>3</sub>	53 a 643
Maghemita*	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 a 60
Goethita**	$\alpha$ -(Fe,Co)OOH	0,04 a 0,05
Magnetita*	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90

\*medidos diretamente.

\*\* calculados a partir da equação 8.2 usando valores de susceptibilidade magnética do quadro 8.2 em 10<sup>-6</sup> SI.

A hematita e a goethita contribuem relativamente pouco para a susceptibilidade magnética (Coey et al., 1992), devido ao caráter antiferromagnético destas se comparadas com a contribuição da ilmenita, da maghemita e da magnetita, que tem caráter ferrimagnético, conforme quadro 8.3.

No quadro 8.4 temos os valores da contribuição antiferromagnética e ferrimagnética destes em unidades do sistema internacional (SI) (Miranda, 2010) e em  $J T^{-2} kg^{-1}$  (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992).

**Quadro 8.4:** Susceptibilidade magnética  $\chi$  em unidades do SI para alguns minerais e óxidos de ferro (adaptado de Miranda, 2010).

Mineral	Formulação	Varição da susceptibilidade magnética ( $10^{-6}$ SI)
Hematita*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	420 a 38000
Ilmenita*	$\text{FeTiO}_3$	314000 a $3,8 \times 10^6$
Maghemita**	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	106300 a 414700
Goethita*	$\alpha\text{-(Fe,Co)OOH}$	220
Magnetita*	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	70000 a $2 \times 10^7$

\*medidos diretamente.

\*\* calculados a partir da equação 8.2 usando valores de susceptibilidade magnética do quadro 8.3 em  $J T^{-2} kg^{-1}$ .

Quanto a densidade, os óxidos de ferro mais densos são a hematita e a magnetita, seguidos em ordem decrescente pela maghemita, ilmenita e por fim pela goethita, conforme quadro 8.5

**Quadro 8.5:** Densidade de alguns minerais e óxidos de ferro em  $kg/m^3$ .

Mineral	Formulação	Densidade ( $kg/m^3$ )
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5300
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$	4700
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4230 a 5500
Goethita	$\alpha\text{-(Fe,Co)OOH}$	3300 a 4300
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	5100

Nos quadros 8.6 e 8.7 temos os valores de susceptibilidade magnética para algumas rochas, visto que solos e sedimentos são produtos do intemperismo físico e químico destas. Com isso o valor de susceptibilidade magnética medido para sedimentos e solos são fortemente influenciados pela rocha fonte e pelos agentes de intemperismo a partir de processos físicos, químicos e de seleção de grão (Miranda, 2010).

**Quadro 8.6:** Susceptibilidade magnética K em  $J T^{-2} kg^{-1}$  para alguns minerais, rochas e óxidos de ferro (adaptado de Resende et al. 1986, Coey et al. 1992, Fabris e Coey 2005).

Mineral	Formulação	Susceptibilidade magnética ( $J T^{-2} kg^{-1}$ )
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20 a 60
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	90
Anfibolito		33
Basalto		45 a 49
Diabásio		33
Dolomita		25
Itabirito		0,19 a 3,9
Laterita		31,1 a 19,8
Tufito		18 a 31

**Quadro 8.7:** Susceptibilidade magnética  $\chi$  em unidades do SI para algumas rochas (adaptado de Luiz e Silva, 1995).

<b>Rocha</b>	<b>Tipo</b>	<b>Susceptibilidade magnética <math>\chi</math> (<math>10^{-6}</math> SI)</b>
<b>Dolomita</b>	Sedimentar	0 a 75
<b>Calcário</b>	Sedimentar	2 a 280
<b>Arenito</b>	Sedimentar	0 a 1660
<b>Folhelho</b>	Sedimentar	5 a 1480
<b>Xisto</b>	Metatórfica	25 a 240
<b>Gnaise</b>	Metamórfica	10 a 2000
<b>Ardósia</b>	Metamórfica	0 a 3000
<b>Granito</b>	Ígnea	0 a 4000
<b>Diabásio</b>	Ígnea	80 a 13000
<b>Gabro</b>	Ígnea	80 a 7200
<b>Basalto</b>	Ígnea	20 a 14500
<b>Diorito</b>	Ígnea	7000
<b>Peridoto</b>	Ígnea	13000
<b>Andesito</b>	Ígnea	13500

As rochas metamórficas apresentam os valores mais baixos de susceptibilidade magnética, e as ígneas os mais altos. Já as sedimentares apresentam valores intermediários de susceptibilidade magnética, sendo que em todos os casos este valor é fortemente dependente da presença e quantidade de minerais ferrimagnéticos e antiferromagnéticos presentes (Miranda, 2010).

## 8.2 - Modelagem da Susceptibilidade Magnética, Testemunhos LSR, CS2, BP e FZ.

### Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

Nas amostras do testemunho LSR foram identificados e quantificados os elementos químicos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn e Fe através da técnica PIXE (figura 8.1). Os sedimentos sofrem principalmente a ação de intemperismo químico e físico (das rochas que formam a Serra do Mar, granitos e gnaisses) o que justifica a presença de Fe, Ti e V. O cobalto e o fósforo foram detectados apenas na amostra de topo (2cm).

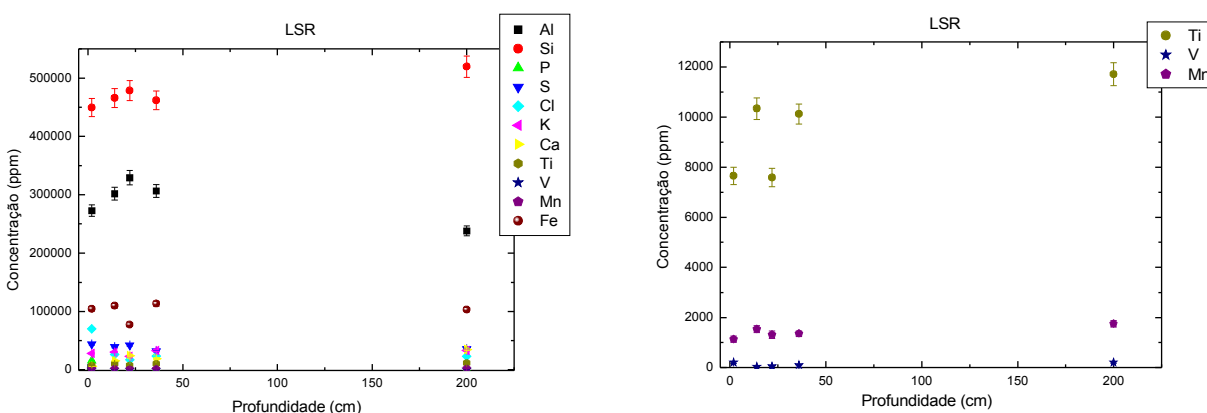
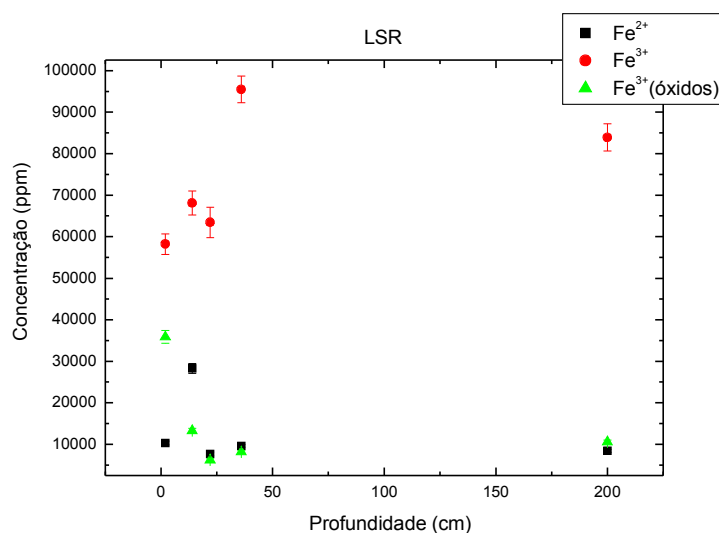


Figura 8.1: Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

As concentrações de Si aumentam, sendo máximas para a amostra LSR200 (200cm de profundidade) e LSR2022 (20 a 22cm). O Al apresenta um pico de concentração na amostra LSR2022 (20 a 22cm) e o Fe total varia pouco de concentração, apresentando um mínimo na amostra LSR2022 (20 a 22cm). O Ti apresenta um mínimo de concentração para o intervalo de profundidade na amostra LSR2022 (20 a 22cm). E na amostra LSR02 (0 a 2cm). O Mn apresenta um pico de concentração na amostra na amostra LSR1214 (12 a 14cm).

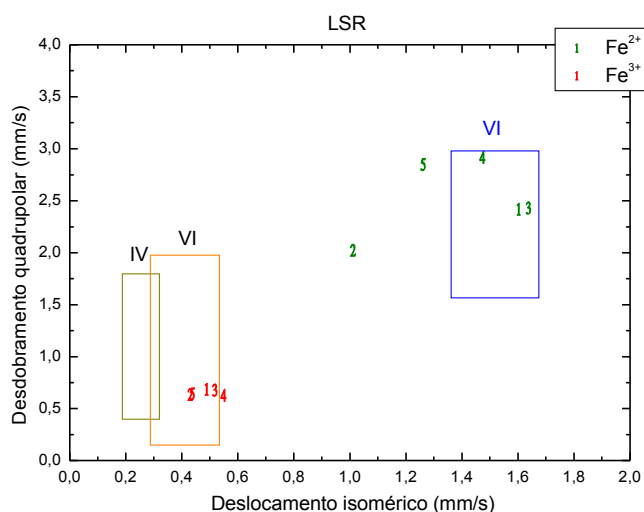
O estado de oxidação dominante para o Fe, determinado por Espectroscopia Mössbauer é o  $Fe^{3+}$ . A proporção de  $Fe^{3+}$  paramagnético aumenta com a profundidade. Já a proporção de óxidos de ferro diminui com a profundidade, apresentando um máximo para a amostra de topo LSR02 (0 a 2cm de profundidade). O  $Fe^{2+}$  apresenta um máximo de proporção na profundidade de 2 a 4cm. As proporções de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro são determinadas pelas áreas relativas obtidas por Espectroscopia Mössbauer, que permite calcular a concentração destes em ppm a partir da concentração de ferro total, determinada por PIXE (figura 8.2).





**Figura 8.2:** Concentrações de Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> paramagnético e óxidos de ferro.

O Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> estão incorporados nos sítios octaédricos em silicatos na maior parte das amostras, menos na amostra LSR1214 (14cm de profundidade) e LSR200 (200cm de profundidade), onde o Fe<sup>2+</sup> pode estar incorporado a outros minerais, conforme os valores de desdobramento quadrupolar e de deslocamento isomérico. Estes sugerem também que o Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica de silicatos, menos do Fe<sup>2+</sup> das amostras LSR1214 e LSR200 (figura 8.3). Os pontos correspondentes ao Fe<sup>2+</sup> das amostras LSR1214 (2) e LSR200 (5) e de Fe<sup>3+</sup> da amostra LSR3638 (4) podem indicar que parte destes cátions não estão ligados a silicatos, podendo ter sido substituídos por cátions de outros metais.



**Figura 8.3:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (LSR02), 2 (LSR1214), 3 (LSR2022), 4 (LSR3638) e 5 (LSR200) do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), Baía de Santos, São Paulo.

O óxido de ferro identificado nas amostras do testemunho LSR foi a goethita ( $\alpha$ - $(Fe,Co)OOH$ ) sendo que parte deste na amostra de topo pode estar apresentando substituição do ferro pelo cobalto e temos alguma fração de hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) para as amostras LSR1214 (12 a 14cm) e LSR2022 (20 a 22cm).

A partir do cálculo de coeficientes de correlação entre a concentração em ppm dos elementos químicos detectados e quantificados por PIXE e a susceptibilidade magnética (Martins 2002) podemos determinar quais elementos paramagnéticos e diamagnéticos contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada pela equação 8.1 (Wang e Qin, 2005).

O Fe é o principal contribuinte para o valor final da susceptibilidade magnética modelada, dada sua concentração nas amostras e o valor de sua contribuição ( $2,61 \text{ J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  para o  $Fe^{3+}$  e  $1,79 \text{ J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  para o  $Fe^{2+}$ ). A partir dos nossos cálculos determinamos que os outros elementos que contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada são o Al, Mn e Ti pois apresentam coeficiente de correlação positivo e maior que 0,5. Como temos as concentrações do  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  paramagnético e óxidos de ferro determinados por Espectroscopia Mössbauer, podemos determinar a contribuição destes para o valor da susceptibilidade magnética modelada. Para os outros metais foi escolhido o estado de oxidação mais provavelmente encontrado em solos.

Na tabela 8.1 temos a concentração dos cátions  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em ppm que contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada e na tabela 8.2 temos o valor de suas contribuições paramagnéticas em  $\text{J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$ .

**Tabela 8.1:** Concentração do Al, Mn, Ti,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em ppm nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita, (LSR), Santos, SP.

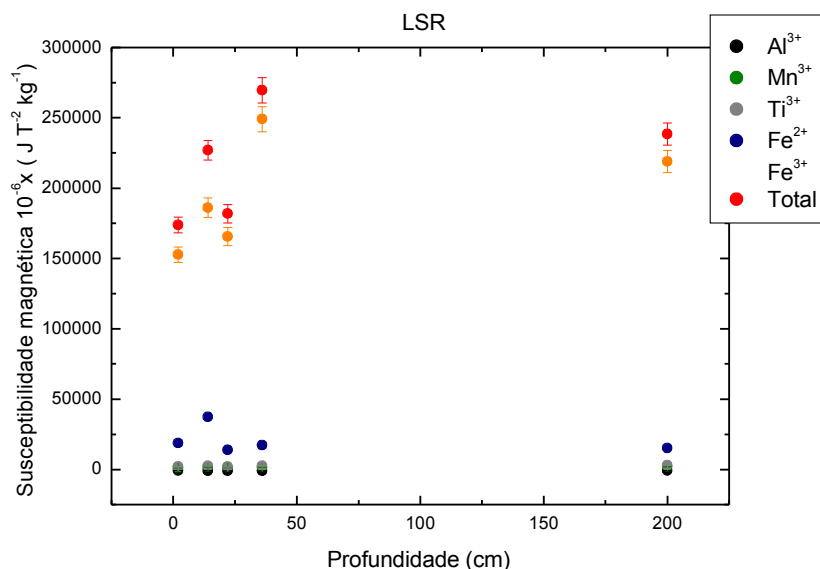
Elemento	Concentração (ppm)				
	LSR02	LSR1214	LSR2022	LSR3436	LSR200
$Al^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	27 (1)	30 (1)	33 (1)	31 (1)	24 (1)
$Mn^{3+}$ ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	11 (1)	15 (1)	13 (1)	14 (1)	17 (1)
$Ti^{3+}$ ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	76 (3)	103 (4)	76 (3)	101 (4)	117 (4)
$Fe^{2+}$ ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	104 (4)	283 (8)	77 (3)	96 (3)	84 (3)
$Fe^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	58 (2)	71 (3)	63 (2)	95 (3)	84 (3)

**Tabela 8.2:** Contribuição do Al, Mn, Ti,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, SP.

Elemento	Susceptibilidade magnética $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	LSR02	LSR1214	LSR2022	LSR3436	LSR200
$Al^{3+}$ ( $10^1 \times \kappa$ )	-82 (3)	-90 (3)	-99 (4)	-92 (3)	-71 (3)
$Mn^{3+}$ ( $10^2 \times \kappa$ )	13 (1)	18 (2)	15 (2)	15 (2)	20 (2)
$Ti^{3+}$ ( $10^2 \times \kappa$ )	20 (1)	27 (1)	20 (1)	26 (1)	30 (1)
$Fe^{2+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	19 (1)	37 (1)	14 (1)	17 (1)	15 (1)
$Fe^{3+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	153 (6)	186 (7)	166 (6)	249 (9)	219 (8)
<b>TOTAL</b> ( $10^3 \times \kappa$ )	174 (6)	227 (7)	182 (6)	270 (9)	238 (8)

Na figura 8.4 temos a concentração em ppm e a contribuição para o valor da susceptibilidade magnética modelada em  $\text{J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  em função da profundidade. O baixo valor de

susceptibilidade magnética para a amostra LSR3436 (34 a 36cm de profundidade) e da contribuição do  $\text{Fe}^{2+}$  para o valor desta provavelmente se deve ao pico de concentração de Al, que pode estar substituindo o Fe nas estruturas de silicatos presentes e ao pico de concentração de Si.

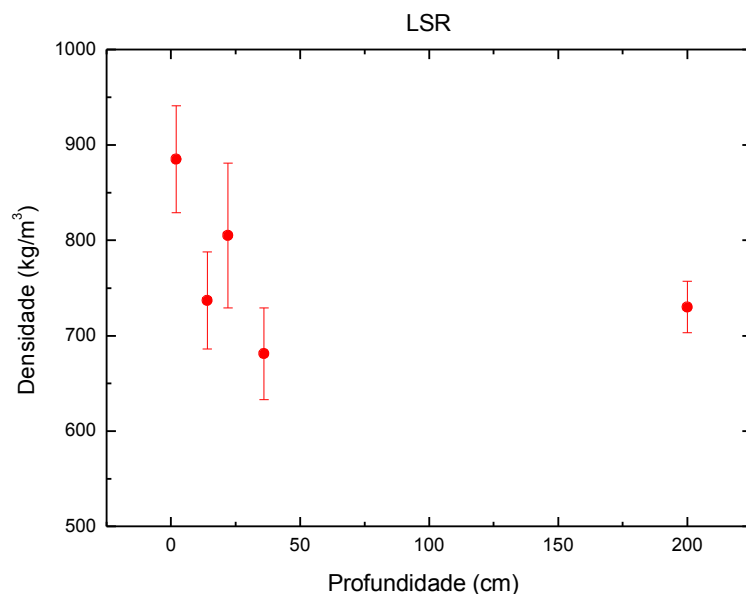


**Figura 8.4:** Contribuição do Al, Mn, Ti,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ .

Para compararmos nas mesmas unidades o valor modelado e o valor experimental de susceptibilidade magnética, no caso unidades do sistema internacional (SI), devemos multiplicar o valor da densidade destas em  $\text{kg/m}^3$  e  $\mu_0$  pelo valor obtido em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ , sendo a amostra de topo a mais densa ( $890 \text{ kg/m}^3$ ) e a de 34 a 36 cm de profundidade a menos densa ( $680 \text{ kg/m}^3$ ). Na tabela 8.3 e figura 8.5 apresentamos o valor da densidade das amostras em função da profundidade para este testemunho.

**Tabela 8.3:** Densidade das amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Baía de Santos, SP.

Amostra	Densidade $10^1 \times (\text{kg/m}^3)$
Lsr02	88 (6)
Lsr1214	74 (5)
Lsr2022	80 (8)
Lsr3436	68 (5)
Lsr200	73 (3)



**Figura 8.5:** Densidade das amostras do testemunho coletado no largo de Santa Rita (LSR), Baía de Santos, São Paulo, em função da profundidade.

Os valores menores da susceptibilidade magnética modelada para as amostras LSR3436 (34 a 36cm) e LSR200 (200cm) se devem também a menor densidade destas amostras, onde temos um pico de concentração para o elemento Si em 200cm de profundidade e menor fração de óxidos de ferro.

Na tabela 8.4 apresentamos a soma das contribuições paramagnética e diamagnética para o valor da susceptibilidade magnética modelada pela equação 8.2 em unidades do sistema internacional (SI) para as amostras do testemunho LSR.

**Tabela 8.4:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, SP.

<b>Susceptibilidade magnética <math>\chi</math></b> ( $10^{-5} \cdot \text{SI}$ )				
<b>LSR02</b>	<b>LSR1214</b>	<b>LSR2022</b>	<b>LSR3436</b>	<b>LSR220</b>
19 (1)	21 (2)	18 (2)	23 (2)	22 (1)

Além da contribuição paramagnética e diamagnética devemos levar em conta a contribuição dos óxidos de ferro, no caso a da goethita para o cálculo da susceptibilidade magnética modelada.

Na tabela 8.5 listamos a concentração de óxidos, identificados por Espectroscopia Mössbauer como goethitas, para as amostras do testemunho LSR. Onde apresentamos dois valores de contribuição da goethita, correspondentes aos limites inferior e superior de contribuição da goethita que são encontrados na literatura: 0,04 a 0,05  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992). Assim estabelecemos um limite inferior e um limite superior para esta contribuição em cada amostra (tabela 8.7).

**Tabela 8.5:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

Óxido	Concentração (ppm)				
	LSR02	LSR1214	LSR2022	LSR3436	LSR200
Goethita ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	358 (15)	133 (6)	62 (4)	82 (3)	106 (4)

**Tabela 8.6:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética total  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

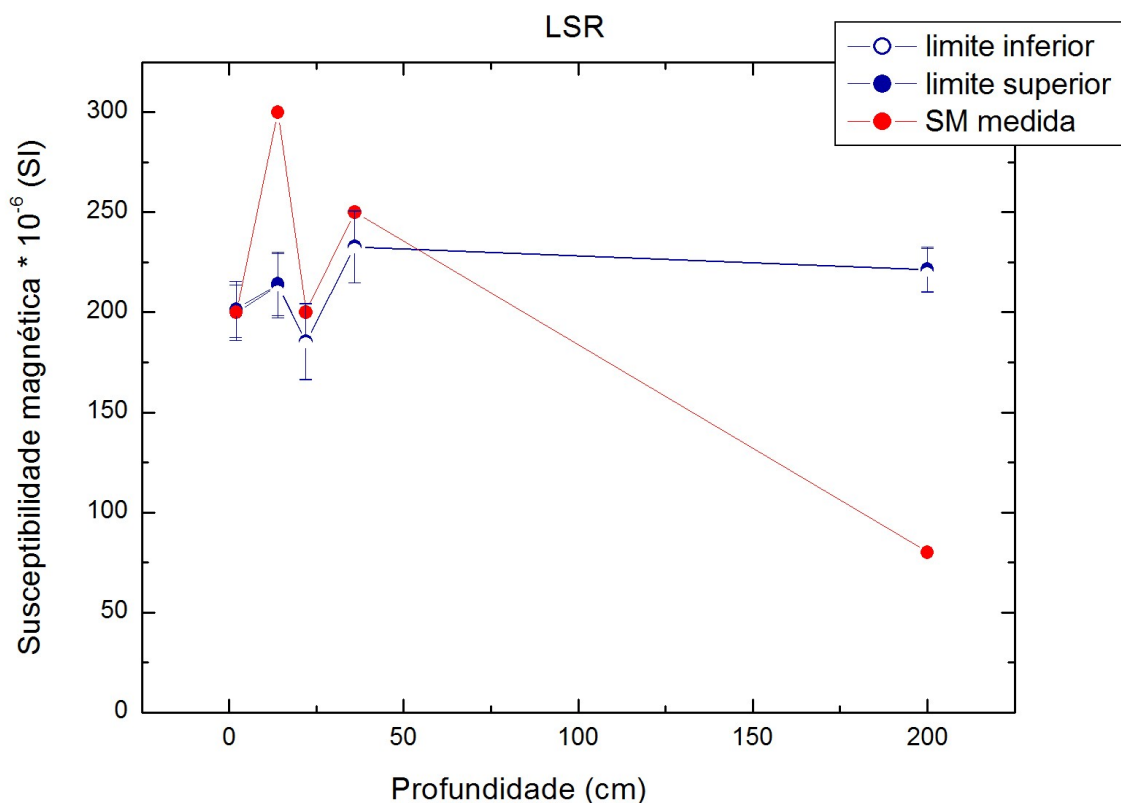
Óxido	Susceptibilidade magnética $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	LSR02	LSR1214	LSR2022	LSR3436	LSR200
Goethita	1421 (8)	702 (5)	247 (3)	326 (4)	424 (4)
	1776 (9)	878 (7)	309 (4)	408 (5)	530 (5)

A partir da contribuição da goethita e do valor de sua densidade, que é de  $3800 \text{kg/m}^3$ , podemos calcular o valor da contribuição da goethita para a susceptibilidade magnética em unidades do sistema internacional (SI) usando a equação 8.2. Os limites inferior e superior são mostrados na tabela 8.7.

**Tabela 8.7:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), Santos, São Paulo.

Susceptibilidade magnética $\chi$ $(10^{-6} \cdot \text{SI})$					
	LSR02	LSR1214	LSR2022	LSR3436	LSR200
	7,54 (3)	5,30 (2)	3,15 (1)	3,61 (1)	4,12 (1)
	9,42 (4)	6,62 (2)	3,93 (1)	4,51 (1)	5,15 (1)

A soma das susceptibilidades modeladas: paramagnética, diamagnética e dos óxidos de ferro em função da profundidade é apresentada na figura 8.6.



**Figura 8.6:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom), curva da soma e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho do Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo, em unidades do SI.

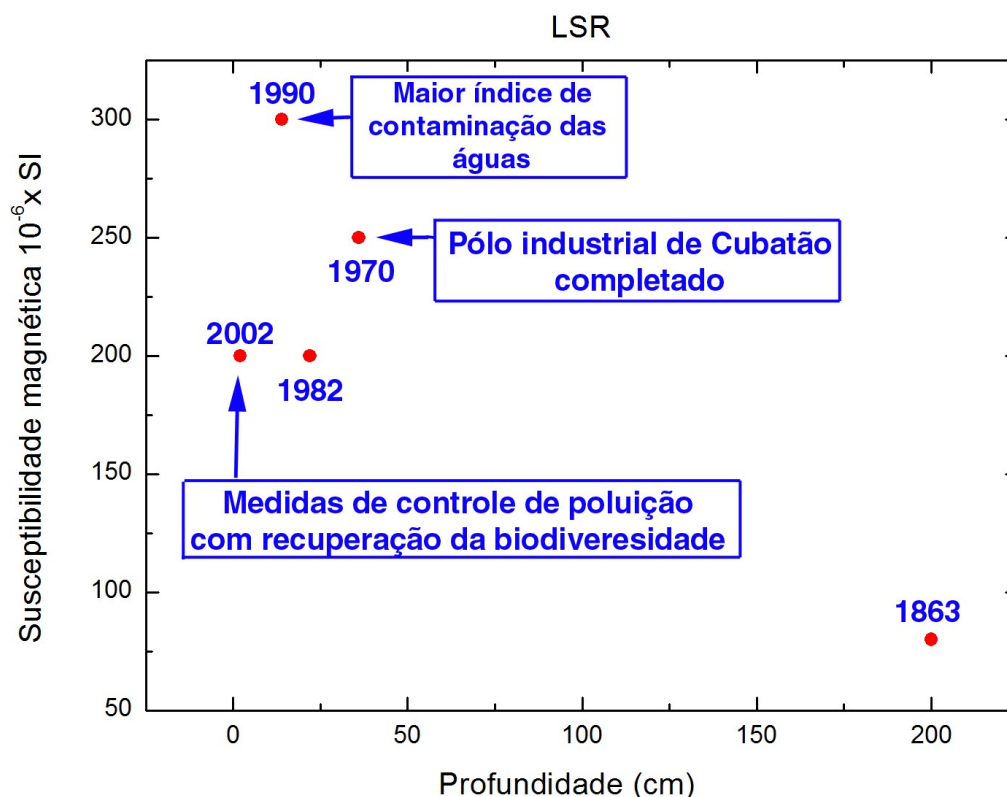
Analisando o gráfico da figura 8.6, vemos que a susceptibilidade magnética total modelada descreve bem os dados em comportamento, mas não em valor para o caso do pico. A contribuição magnética dos óxidos de metais deve ser maior que a considerada no cálculo. De acordo com a literatura (Ford, 1999) a presença de metais, o que é esperado e comprovado pelas medidas de PIXE, inibe a transformação da ferridrita paramagnética nos óxidos de ferro. E este é o caso que é mais bem descrito pelos cálculos, porque a contribuição para a susceptibilidade magnética tem um papel maior. Nos nossos cálculos só levamos em conta os óxidos de ferro, poderíamos ter outros óxidos (que não podem ser detectados por Espectroscopia Mössbauer) que também estão contribuindo para o valor da susceptibilidade magnética. Como os processos responsáveis pela cristalização dos óxidos de ferro são os mesmos que cristalizam outros óxidos de metais presentes, a curva modelada mantém a mesma dependência com a profundidade mas, com um valor total menor que o experimental nos pontos em que se espera uma amostra mais poluída.

Para este testemunho o método de datação de amostras foi o de concentração de carbonato, fornecendo as datas de deposição de sedimentos apresentadas na tabela 8.8 (Martins, 2005).

**Tabela 8.8:** Datação das amostras do testemunho coletado no Largo de Santa Rita (LSR), baía de Santos, São Paulo.

Profundidade (cm)	Intervalo de deposição
0 a 2	2002
12 a 14	1990
20 a 22	1982
34 a 36	1970
200 a 210	1863

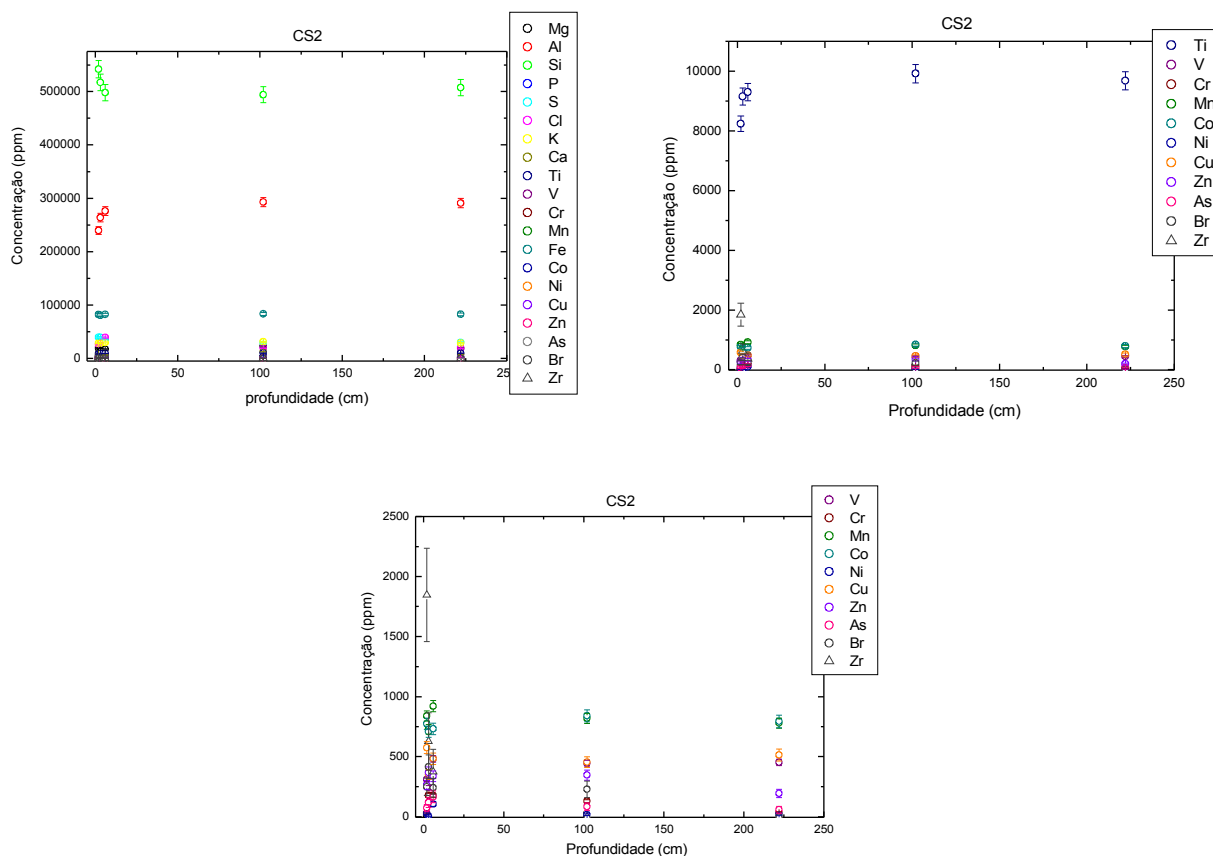
Correlacionando o valor da susceptibilidade magnética medida com o intervalo de deposição em anos e eventos de atividade antrópica, vemos que temos um pico para o valor da susceptibilidade magnética em 1990, no intervalo de profundidade de 12 a 14 cm que corresponde ao período de maior índice de contaminação das águas do estuário santista e outro menor em 1970, no intervalo de profundidade de 34 a 36cm, por ocasião da abertura da rodovia Anchieta e o início das atividades industriais em Cubatão, São Paulo (figura 8.7).



**Figura 8.7:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e o valor da susceptibilidade magnética medida.

## Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

Identificamos e quantificamos os elementos químicos Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br e Zr nas amostras do testemunho CS2. Os sedimentos sofrem a ação principalmente do intemperismo químico e físico das rochas que formam a Serra do Mar, granitos e gnaisses, o que justifica a presença de Fe, Ti e V. O Co e o P foram detectados apenas na amostra de topo (2cm) (figura 8.8) (Jorge, 2005).



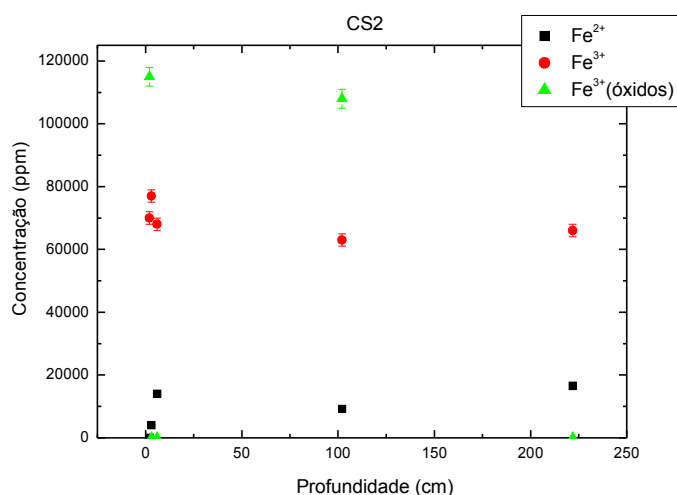
**Figura 8.8:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

Na figura 8.8 observamos que as concentrações de Si diminuem com a profundidade. O Al apresenta um aumento de concentração com a profundidade e o Fe total é praticamente constante com a profundidade. O Ti e o Al apresentam um aumento de concentração com o aumento da profundidade.

O estado de oxidação dominante para o ferro do testemunho CS2 é o  $Fe^{3+}$ . A proporção de  $Fe^{3+}$  total diminui com a profundidade, apresentando um valor máximo para a amostra FC003 (2 a 3cm de profundidade). Já a proporção de  $Fe^{2+}$  aumenta com a profundidade e óxidos de ferro foram detectados apenas na amostra de topo FC002 (0 a 2 cm de profundidade) e FC102 (102 cm de profundidade). As proporções de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos de ferro são determinadas pelas áreas relativas

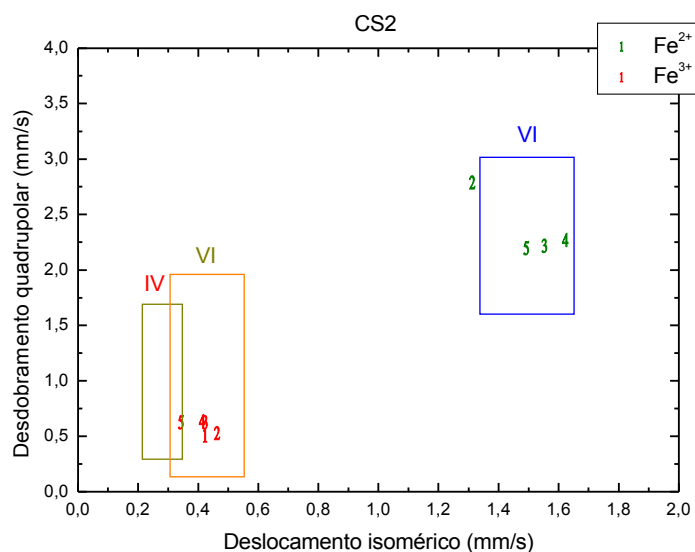


obtidas por Espectroscopia Mössbauer, que permitem calcular a concentração destes em ppm a partir da concentração de ferro total, determinada por PIXE (figura 8.9).



**Figura 8.9:** Concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> ligados a silicatos e óxidos de ferro.

O Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> estão incorporados nos sítios octaédricos de silicatos em todas as amostras, com exceção o Fe<sup>2+</sup> da amostra Fc003 (2 a 3 cm de profundidade), conforme os valores de desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) exibidos na figura 8.10.



**Figura 8.10:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (FC002), 2 (FC003), 3 (FC006), 4 (FC102) e 5 (FC222) do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

O ponto correspondente ao  $\text{Fe}^{3+}$  da amostra FC003 (2) na figura 8.10 pode indicar que parte destes cátions não estão ligados aos silicatos, podendo ter sido substituídos por cátions de outros metais.

O óxido de ferro identificado nas amostras FC002 e FC102 do testemunho CS2 foi a goethita ( $\alpha\text{-}(\text{Fe},\text{Co})\text{OOH}$ ) com alguma substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e talvez Co.

A partir do cálculo de coeficientes de correlação entre a concentração em ppm dos elementos químicos detectados e quantificados por PIXE e a susceptibilidade (Martins, 2002) podemos determinar quais elementos paramagnéticos e diamagnéticos contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada pela equação 8.1 (Wang e Qin, 2005). A partir dos nossos cálculos determinamos que nenhum elemento que guarda correlação positiva dentre os de contribuição paramagnética. Entre os elementos que guardam correlação negativa são o K, Ca e Al (dentre os de contribuição diamagnética). Assim, estes são os elementos que contribuem para a susceptibilidade magnética das amostras de sedimento.

É importante frisar que o Fe é o principal contribuinte para o valor final da susceptibilidade magnética, dada sua concentração nas amostras e o valor de sua contribuição (2,61  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  e 1,79  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$ ). Como temos as concentrações do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e óxidos de ferro determinados por Espectroscopia Mössbauer, podemos determinar a contribuição destes para o valor da susceptibilidade magnética modelada. Para os outros metais foi escolhido o estado de oxidação mais provavelmente encontrado em solos.

Logo, os cátions que contribuem para o valor final da susceptibilidade magnética modelada são o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o testemunho CS2.

Na tabela 8.9 temos a concentração dos cátions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em ppm que contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada e na tabela 8.10 temos o valor de suas contribuições paramagnéticas e diamagnéticas em  $\text{J T}^{-2} \text{kg}^{-1}$ .

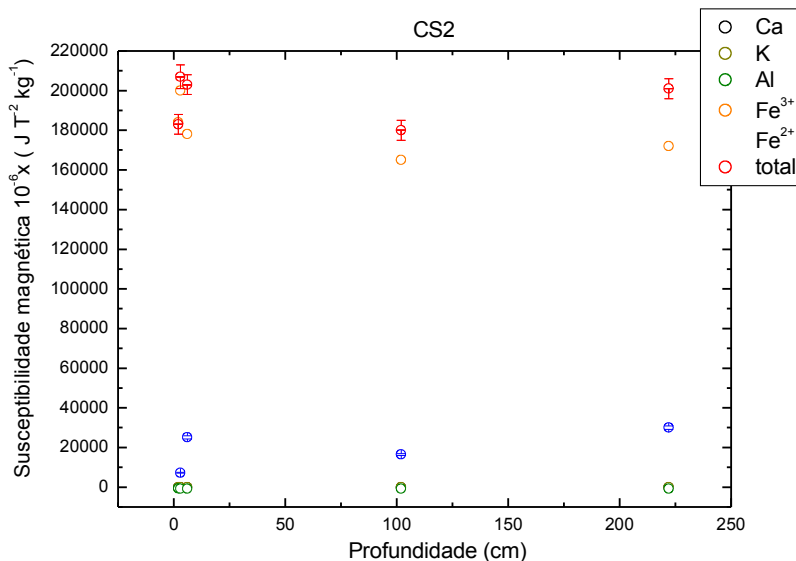
**Tabela 8.9:** Concentração do K, Ca e Al em ppm, nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, SP.

Elemento	Concentração (ppm)				
	Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222
$\text{Ca}^{2+}$ ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	85 (3)	75 (2)	70 (2)	124 (4)	81 (3)
$\text{K}^+$ ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	284 (9)	283 (9)	298 (9)	311 (9)	288 (9)
$\text{Al}^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	240 (7)	264 (8)	276 (8)	293 (9)	291 (9)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	-	4 (1)	14 (4)	9 (3)	16 (5)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	70 (2)	77 (2)	68 (2)	63 (2)	66 (2)

**Tabela 8.10:** Contribuição do Cr, K, Ca,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e Al para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, SP.

Elemento	Susceptibilidade magnética $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222
$\text{K}^+$ ( $10^0 \times \kappa$ )	-142 (4)	-141 (4)	-149 (4)	-156 (4)	-144 (4)
$\text{Ca}^{2+}$ ( $10^0 \times \kappa$ )	-43 (1)	-38 (1)	-36 (1)	-62 (2)	-40 (1)
$\text{Al}^{3+}$ ( $10^1 \times \kappa$ )	-719 (22)	-791 (24)	-827 (25)	-878 (26)	-873 (26)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^2 \times \kappa$ )	-	72 (2)	251 (8)	164 (5)	300 (9)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	184 (5)	200 (6)	178 (5)	165 (5)	172 (5)
<b>TOTAL</b> ( $10^3 \times \kappa$ )	183 (5)	207 (6)	203 (5)	180 (5)	201 (5)

Na figura 8.11 apresentamos a contribuição para o valor da susceptibilidade magnética modelada em  $J T^{-2} kg^{-1}$  em função da profundidade.

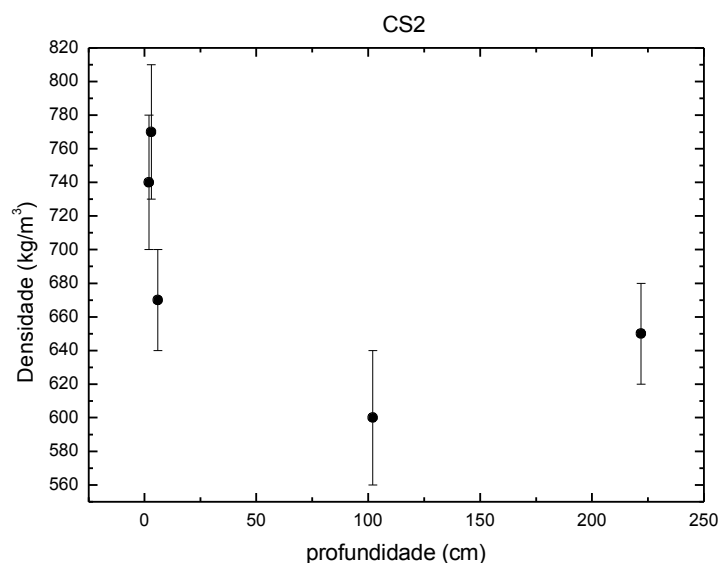


**Figura 8.11:** Contribuição do  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

Para compararmos nas mesmas unidades o valor modelado e o valor experimental de susceptibilidade magnética, no caso unidades do sistema internacional (SI) devemos usar a equação 8.1. A amostra de 2 a 3cm de profundidade a mais densa ( $770 kg/m^3$ ) e a 102cm de profundidade a menos densa ( $600 kg/m^3$ ) sendo que a densidade diminui com a profundidade, apresentando um mínimo para a amostra FC102 (100 a 102cm de profundidade) (figura 8.12). Na tabela 8.11 apresentamos o valor da densidade das amostras em função da profundidade para as amostras do testemunho do CS2.

**Tabela 8.11:** Densidade das amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Baía de Santos, SP.

Amostra	Densidade $10^1 \times (kg/m^3)$
<b>Fc002</b>	74 (4)
<b>Fc003</b>	77 (4)
<b>Fc006</b>	67 (3)
<b>Fc102</b>	60 (4)
<b>Fc222</b>	65 (3)



**Figura 8.12:** Densidade das amostras do testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, em função da profundidade.

A densidade das amostras do testemunho CS2 acompanha o perfil da curva de susceptibilidade modelada e medida, sendo a amostra menos densa a de profundidade 102cm (FC102), o que também explica o seu valor de susceptibilidade magnética modelada ser o mais baixo.

Na tabela 8.12 temos a soma das contribuições paramagnética e diamagnética para o valor da susceptibilidade magnética modelada em unidades do sistema internacional (SI) para as amostras do testemunho CS2.

**Tabela 8.12:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Baía de Santos, SP.

Susceptibilidade magnética $\chi$ ( $10^{-5} \cdot \text{SI}$ )				
Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222
17 (1)	20 (2)	11 (1)	9 (1)	10 (1)

Na tabela 8.13 apresentamos a concentração de óxidos, identificados por Espectroscopia Mössbauer como goethita, para as amostras do testemunho CS2.

**Tabela 8.13:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

Óxido	Concentração (ppm)				
	Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222
Goethita ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	115 (3)	0	0	108 (3)	0

Na literatura encontramos dois valores de contribuição para a goethita devido ao fato da goethita contribuir com uma faixa de valores cujo limites inferior e superior são 0,04 a 0,05 J T<sup>-2</sup> kg<sup>-1</sup> (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992). Assim estabelecemos um limite inferior e um limite superior para esta contribuição em cada amostra, calculado na tabela 8.14.

**Tabela 8.14:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

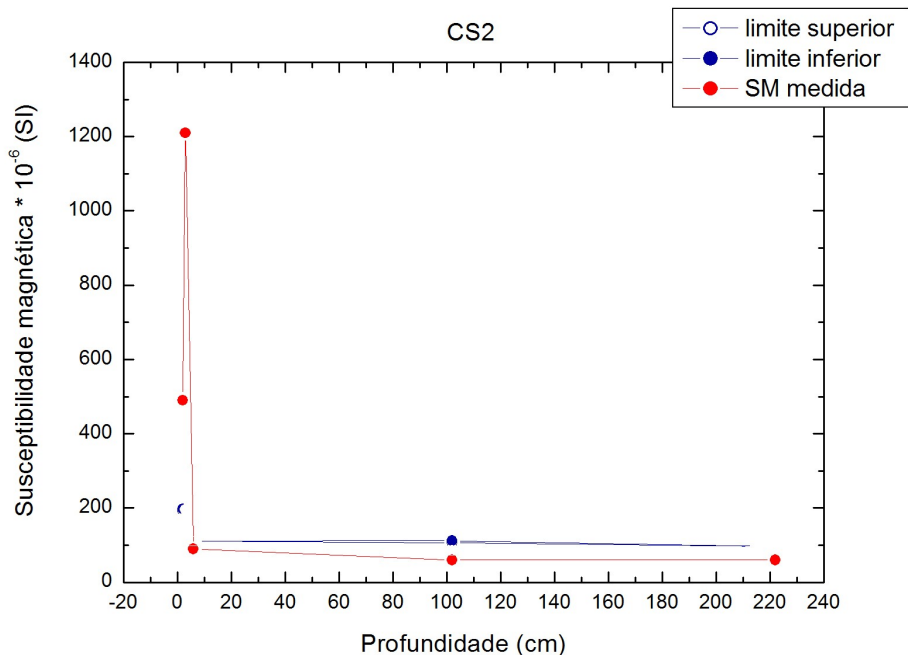
Óxido	Susceptibilidade magnética $10^{-5} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222
Goethita	460 (1)	-	-	432 (1)	-
	575 (2)	-	-	540 (2)	-

A partir da contribuição da goethita e do valor de sua densidade, que é de 3800kg/m<sup>3</sup> podemos calcular o valor da contribuição da goethita para a susceptibilidade magnética modelada em unidades do sistema internacional (SI) usando a equação 8.1. Os valores inferior e superior são mostrados na tabela 8.15.

**Tabela 8.15:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI nas amostras do testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

Susceptibilidade magnética $\chi$ $(10^{-6} \cdot \text{SI})$					
Fc002	Fc003	Fc006	Fc102	Fc222	
22,0 (1)	-	-	20,6 (1)	-	
27,5 (1)	-	-	25,8 (1)	-	

A soma das susceptibilidades modeladas: paramagnética, diamagnética e dos óxidos de ferro em função da profundidade é apresentada na figura 8.13.



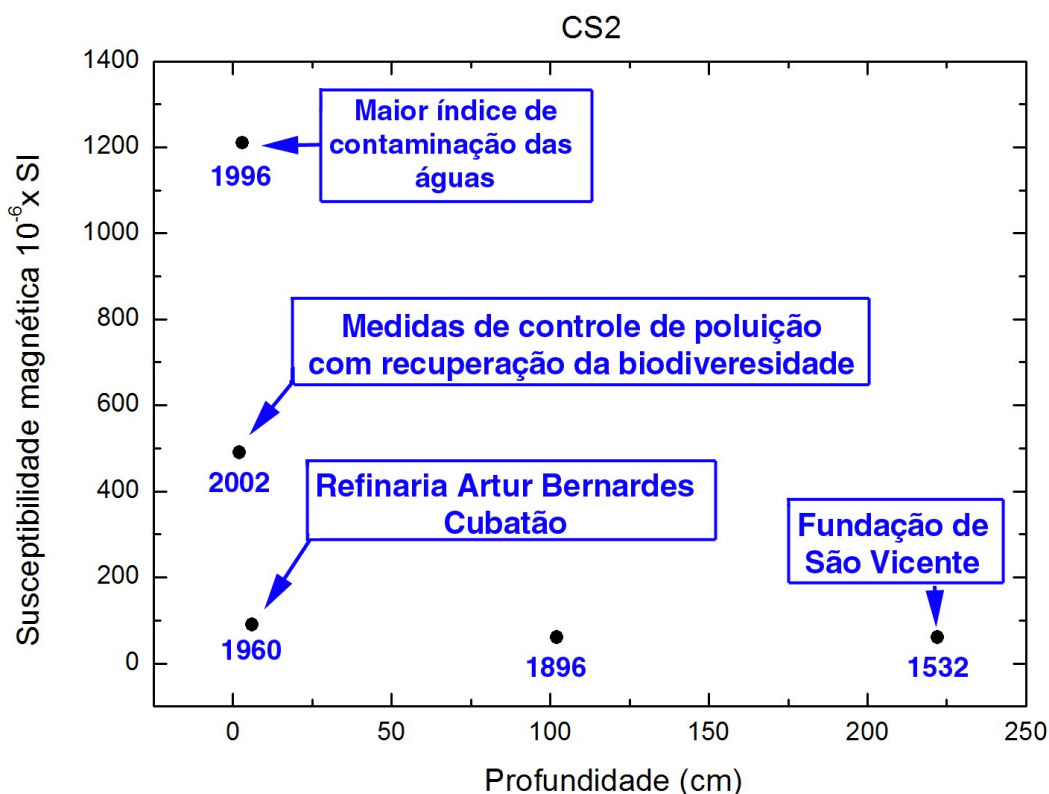
**Figura 8.13:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho do Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo, em unidades do SI.

Analisando o gráfico da figura 8.13, da mesma forma que a análise da figura 8.6, vemos que a susceptibilidade magnética total modelada, descreve bem os dados em comportamento, mas não em valor para as amostras de pico. A contribuição magnética dos óxidos de metais deve ser maior que a considerada no cálculo. De acordo com a literatura (Ford, 1999) a presença de metais, o que é esperado e comprovado pelas medidas de PIXE, inibe a transformação da ferridrita paramagnética nos óxidos de ferro. E este é o caso que é mais bem descrito pelos cálculos, porque a contribuição para o valor da susceptibilidade magnética tem um papel maior. Nos nossos cálculos só levamos em conta os óxidos de ferro, poderíamos ter outros óxidos (que não podem ser detectados por Espectroscopia Mössbauer) que também estão contribuindo para o valor da susceptibilidade magnética. Como os processos responsáveis pela cristalização dos óxidos de ferro são os mesmos que cristalizam outros óxidos, a curva modelada mantém a mesma dependência com a profundidade mas, com um valor total menor que o experimental.

Para este testemunho o método de datação de amostras foi o de concentração de carbonato, fornecendo as datas de deposição de sedimentos (tabela 8.16) (Martins, 2005).

**Tabela 8.16:** Datação das amostras do testemunho coletado testemunho coletado testemunho coletado no Rio Casqueiro 2 (CS2), Cubatão, São Paulo.

Profundidade (cm)	Intervalo de deposição
0 a 2	1998 a 2002
2 a 4	1996 a 1998
4 a 6	1940 a 1960
100 a 102	1896
222	1532



**Figura 8.14:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e susceptibilidade magnética medida.

Correlacionando o valor da susceptibilidade magnética medida com o intervalo de deposição em anos e eventos de atividade antrópica, vemos que no início temos valores baixos e constantes antes da ocupação humana. Seus valores começam a aumentar com a construção da via Anchieta (1940) atingindo um pico em 1996, no intervalo de profundidade de 2 a 3cm, que corresponde ao período de maior índice de contaminação das águas do estuário Santista. Depois observamos na amostra FC002 uma queda no valor da susceptibilidade magnética coincidindo com uma melhoria da qualidade das águas, recuperação de manguezais, aumento da biodiversidade como consequência da implementação de medidas de controle de poluição (figura 8.14).

## Boutany Point (BP), Ilha Rei George, Baía do Almirantado, Antártica.

Nas amostras do testemunho BP foram identificados os elementos Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, I e W. Os sedimentos resultam do intemperismo físico das rochas máficas que formam a ilha Rei George, basaltos e andesitos (Santos et al, 2007), rochas ricas em metais pesados, o que justifica a presença do Fe, V, Ti, Cu, Zn, Cr (detectado nas amostras a 4cm e 8 cm), Co (detectado nas amostras a 4cm e 6cm) e W (detectado nas duas amostras mais profundas, 8cm e 10cm), além do alumínio, silício, enxofre, potássio e cálcio conforme figura 8.15. Já o I se deve a ação das algas em ambiente marinho, que concentram este elemento.

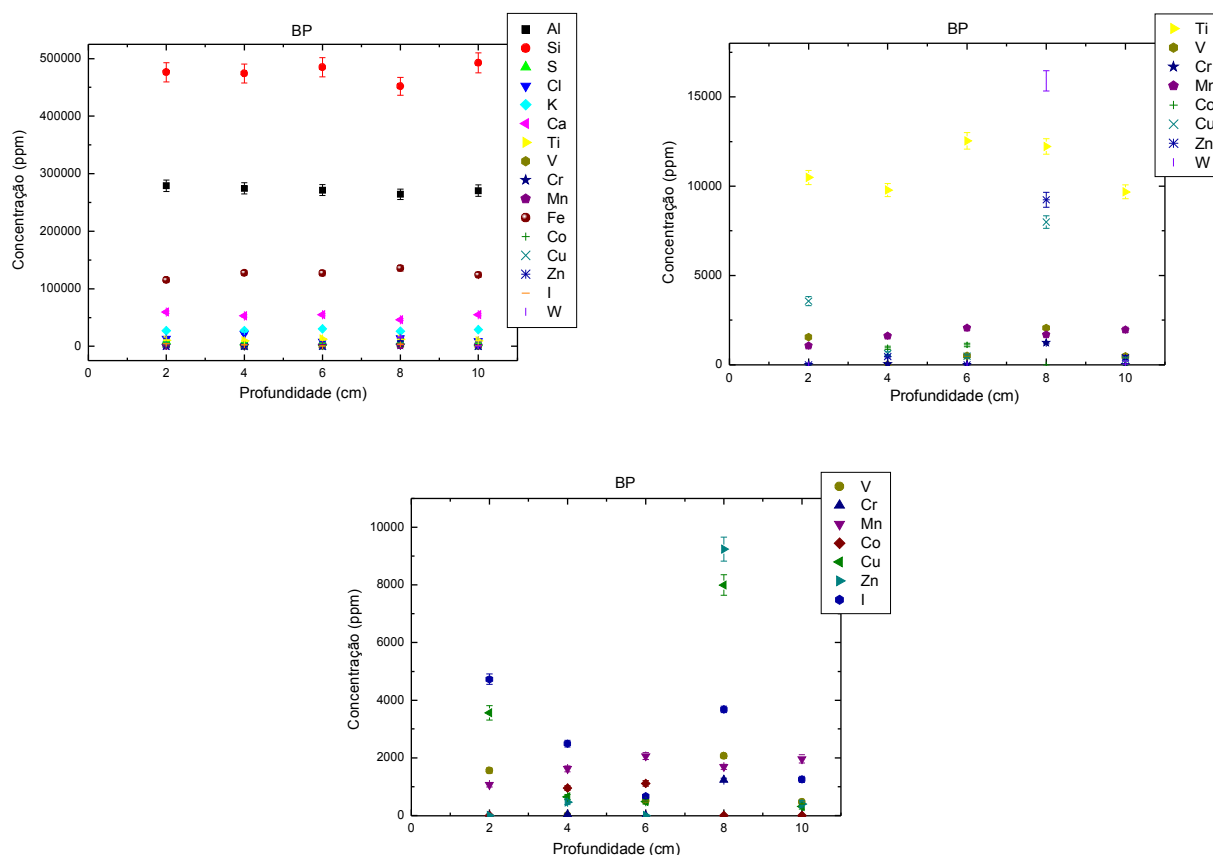


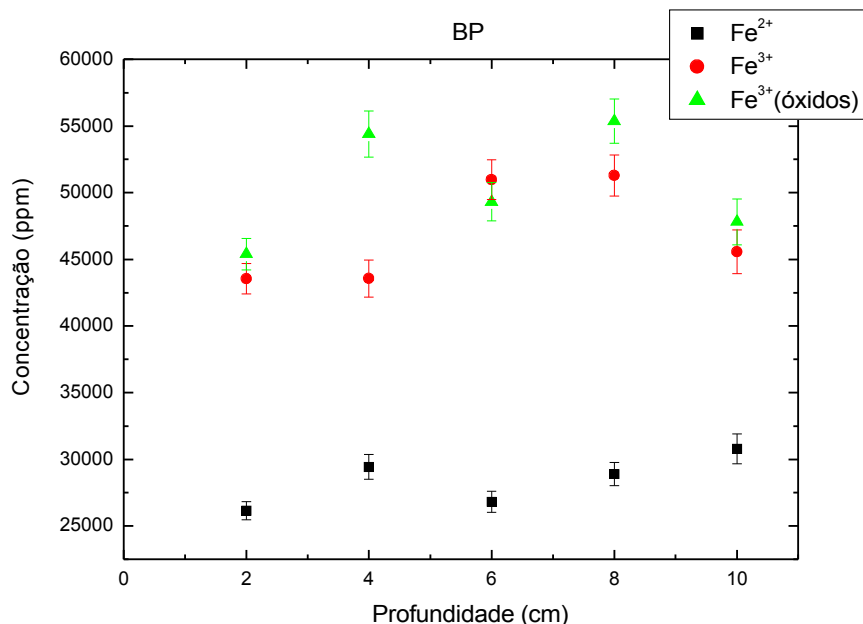
Figura 8.15: Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

As concentrações de Si, Al, Ca, K e Fe total pouco variam em função da profundidade. O Ti apresenta um máximo de concentração para o intervalo de profundidade compreendido entre 4 e 8cm e W, Cu, Zn e I apresentam um máximo de concentração entre 6 e 8cm de profundidade.

O estado de oxidação dominante para o Fe paramagnético do testemunho BP é o  $Fe^{3+}$ . As proporções de  $Fe^{3+}$  são semelhantes dentro de seus intervalos de incerteza para a amostra BP02, BP68 e BP810. Estas proporções apresentam no entanto um máximo na amostra BP46 e um mínimo na amostra BP24. A proporção de  $Fe^{2+}$  é praticamente constante em todas as amostras, apresentando um máximo na amostra mais profunda (BP810). As proporções de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e óxidos

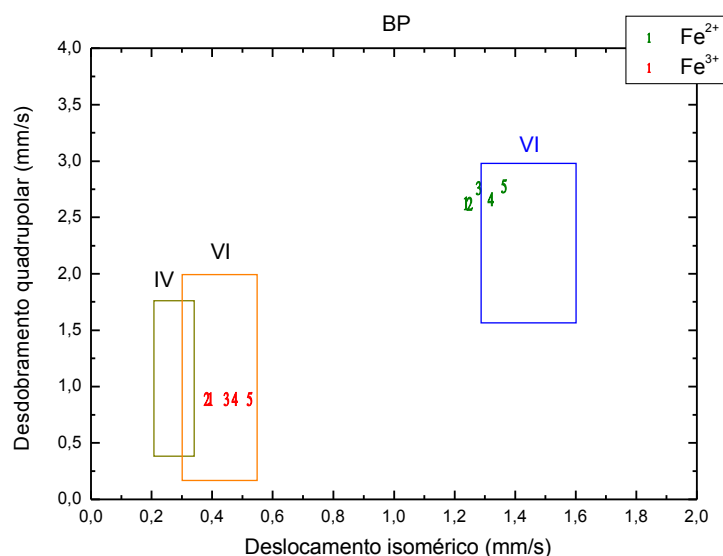


de ferro são determinadas pelas áreas relativas obtidas por Espectroscopia Mössbauer, que permite calcular a concentração destes em ppm a partir da concentração de Fe total, determinada por PIXE (figura 8.16).



**Figura 8.16:** Concentrações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> ligados a silicatos e óxidos de ferro.

É importante observar que na amostra BP24 a diminuição da proporção de Fe<sup>3+</sup> paramagnético é compensada pelo aumento na proporção de Fe<sup>3+</sup> ligado a óxidos de ferro. Com isso a proporção de Fe<sup>2+</sup> não varia, o que é esperado para ambientes que não apresentam contaminação por metais pesados. O Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica em silicatos conforme a figura 8.17 de desdobramento quadrupolar<sup>3</sup> (DEQ) e do deslocamento isomérico ( $\delta$ ). Os valores de desdobramento quadrupolar em função do deslocamento isomérico sugerem que o Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica de silicatos. O óxido de ferro identificado nas amostras do testemunho BP foi a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figura 8.17:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (BP02), 2 (BP24), 3 (BP46), 4 (BP68) e 5 (BP810) do testemunho coletado no Botany Point, Ilha Rei George, Antártica.

A partir do cálculo de coeficientes de correlação entre a concentração em ppm dos elementos químicos detectados e quantificados por PIXE e a susceptibilidade magnética, (Martins 2005) podemos determinar quais elementos paramagnéticos e diamagnéticos contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada pela equação 8.1 (Wang e Qin, 2005).

O Fe é o principal contribuinte para o valor final da susceptibilidade magnética, dada sua concentração nas amostras e o valor de sua contribuição ( $2,61 \text{ J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,79 \text{ J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$ ). A partir dos nossos cálculos determinamos que os elementos que contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada são o Al, Ca, Mn pois apresentam coeficiente de correlação positivo e maior que 0,5. Como temos as concentrações do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e óxidos de ferro determinados por Espectroscopia Mössbauer, podemos determinar a contribuição destes para o valor da susceptibilidade magnética modelada. Para os outros metais foi escolhido o estado de oxidação mais provavelmente encontrado em solos.

Logo os cátions que contribuem para o valor final da susceptibilidade magnética modelada para o testemunho BP são o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

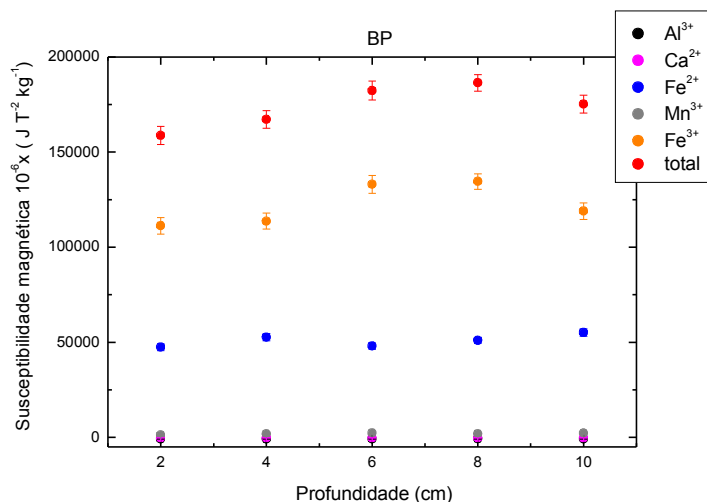
Na tabela 8.17 apresentamos a concentração de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A contribuição paramagnética dos cátions de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada podem ser vistos na tabela 8.22.

**Tabela 8.17:** Concentração do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em ppm nas amostras do testemunho Boutany Point (BP), Ilha Rei George – Antártica.

Elemento	Concentração (ppm)				
	BP02	BP24	BP46	BP68	BP810
$\text{Al}^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	279 (9)	274 (9)	271 (9)	264 (9)	271 (9)
$\text{Ca}^{2+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	59 (2)	53 (2)	55 (2)	46 (2)	55 (2)
$\text{Mn}^{3+}$ ( $10^2 \times \text{ppm}$ )	11 (1)	16 (1)	21 (1)	17 (1)	19 (1)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	26 (1)	29 (1)	27 (1)	28 (1)	31 (1)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	43 (2)	44 (2)	51 (2)	52 (2)	46 (2)

**Tabela 8.18:** Contribuição do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnéticos para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Boutany Point (BP), Ilha Rei George – Antártica.

Elemento	Susceptibilidade magnética $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	BP02	BP24	BP46	BP68	BP810
$\text{Al}^{3+}$ ( $10^1 \times \kappa$ )	-84 (3)	-82 (3)	-81 (3)	-79 (3)	-81 (3)
$\text{Ca}^{2+}$ ( $10^1 \times \kappa$ )	-30 (1)	-26 (1)	-28 (1)	-23 (1)	-28 (1)
$\text{Mn}^{3+}$ ( $10^2 \times \kappa$ )	12 (1)	18 (1)	24 (2)	19 (1)	22 (1)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	47 (2)	53 (2)	48 (2)	51 (2)	55 (2)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	111 (4)	114 (4)	133 (5)	134 (5)	119 (4)
<b>Total</b> ( $10^3 \times \kappa$ )	159 (5)	167 (5)	182 (5)	186 (5)	175 (5)

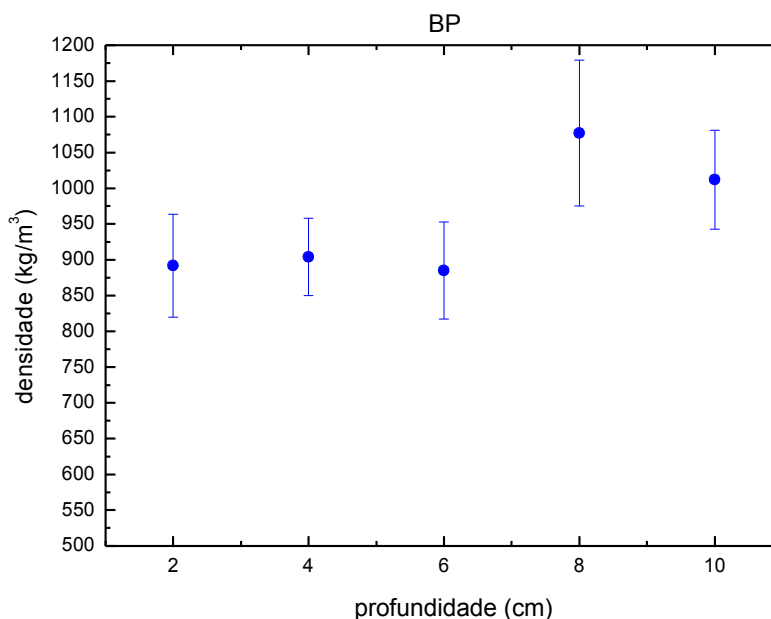


**Figura 8.18:** Contribuição do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

Para compararmos nas mesmas unidades o valor modelado e o valor experimental de susceptibilidade magnética, no caso unidades do sistema internacional (SI), usamos a equação 8.1. A amostra a 6 a 8cm de profundidade a mais densa ( $1100 \text{ kg/m}^3$ ) e a de 4 a 6 cm a menos densa ( $880 \text{ kg/m}^3$ ). Na tabela 8.19 temos o valor da densidade das amostras em função da profundidade para as amostras do testemunho BP.

**Tabela 8.19:** Densidade das amostras do testemunho Boutany Point (BP), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

Amostra	Densidade $10^1 \times (\text{kg/m}^3)$
Bp02	89 (7)
Bp24	90 (5)
Bp46	88 (7)
Bp68	108 (10)
Bp810	101 (7)



**Figura 8.19:** Densidade das amostras do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica, em função da profundidade.

Na tabela 8.20 apresentamos a soma das contribuições paramagnética e diamagnética para o valor da susceptibilidade magnética modelada em unidades do sistema internacional (SI) para as amostras do testemunho BP.

**Tabela 8.20:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Boutany Point (BP), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

Susceptibilidade magnética $\chi$ ( $10^{-5} \cdot \text{SI}$ )				
BP02	BP24	BP46	BP68	BP810
19 (2)	19 (1)	20 (2)	25 (3)	22 (2)

Um menor valor para a susceptibilidade magnética modelada para a amostra BP810 (8 a 10cm) se deve também a menor densidade destas amostras.

**Tabela 8.21:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

Óxido	Concentração (ppm)				
	BP02	BP24	BP46	BP68	BP810
Hematita ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	45 (1)	54 (2)	49 (2)	55 (2)	48 (2)

Na tabela 8.21 apresentamos a concentração de óxidos, identificado por Espectroscopia Mössbauer como hematita, em função da profundidade para o testemunho BP. Dois valores de contribuição para a hematita são levados em conta no cálculo porque na literatura encontramos não um único valor de contribuição, mas uma faixa de valores cujo limites inferior e superior são 0,2 a 0,4  $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$  (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992). Assim estabelecemos um limite inferior e um limite superior para a contribuição em cada amostra, na tabela 8.22.

**Tabela 8.22:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

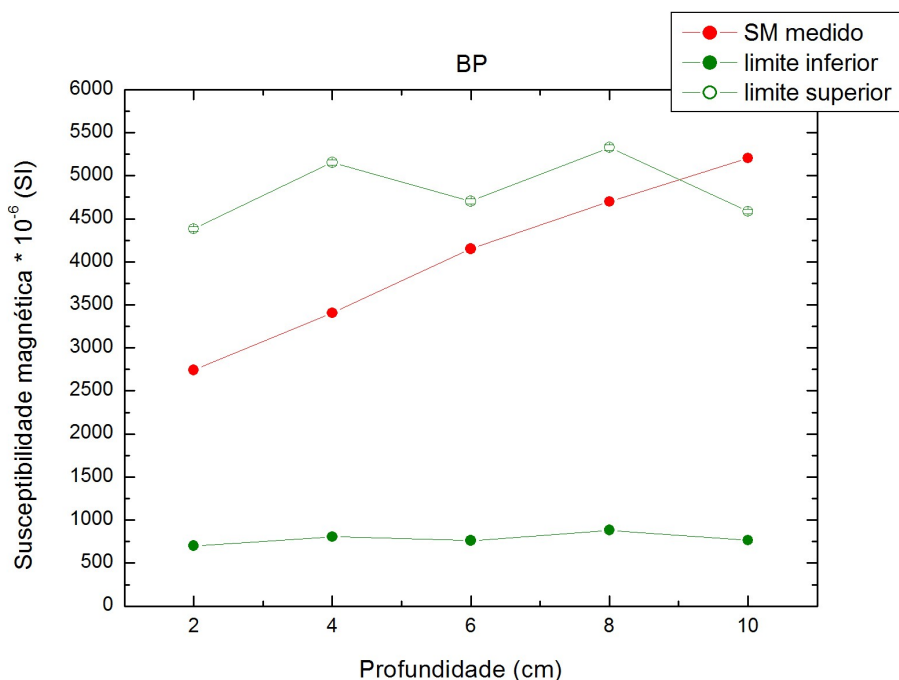
Óxido	Susceptibilidade magnética $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	BP02	BP24	BP46	BP68	BP810
Hematita ( $10^2 \times \kappa$ )	783 (4)	925 (4)	838 (4)	946 (4)	813 (4)
Hematita ( $10^3 \times \kappa$ )	631 (3)	745 (3)	676 (3)	762 (3)	655 (3)

A partir da contribuição da hematita e do valor de sua densidade, que é de  $5300 \text{kg/m}^3$ , podemos calcular o valor da contribuição da hematita para a susceptibilidade magnética em unidades do sistema internacional (SI), através da equação 8.1. Os limites inferior e superior são mostrados na tabela 8.23.

**Tabela 8.23:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI das amostras do testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

Susceptibilidade magnética $\chi$					
	BP02	BP24	BP46	BP68	BP810
$10^{-6} \times \text{SI}$	522 (3)	616 (4)	558 (4)	630 (4)	541 (4)
$10^{-5} \times \text{SI}$	420 (3)	496 (3)	450 (3)	508 (3)	436 (3)

A soma das susceptibilidades modeladas: paramagnética, diamagnética e dos óxidos de ferro em função da profundidade é apresentada na figura 8.20.



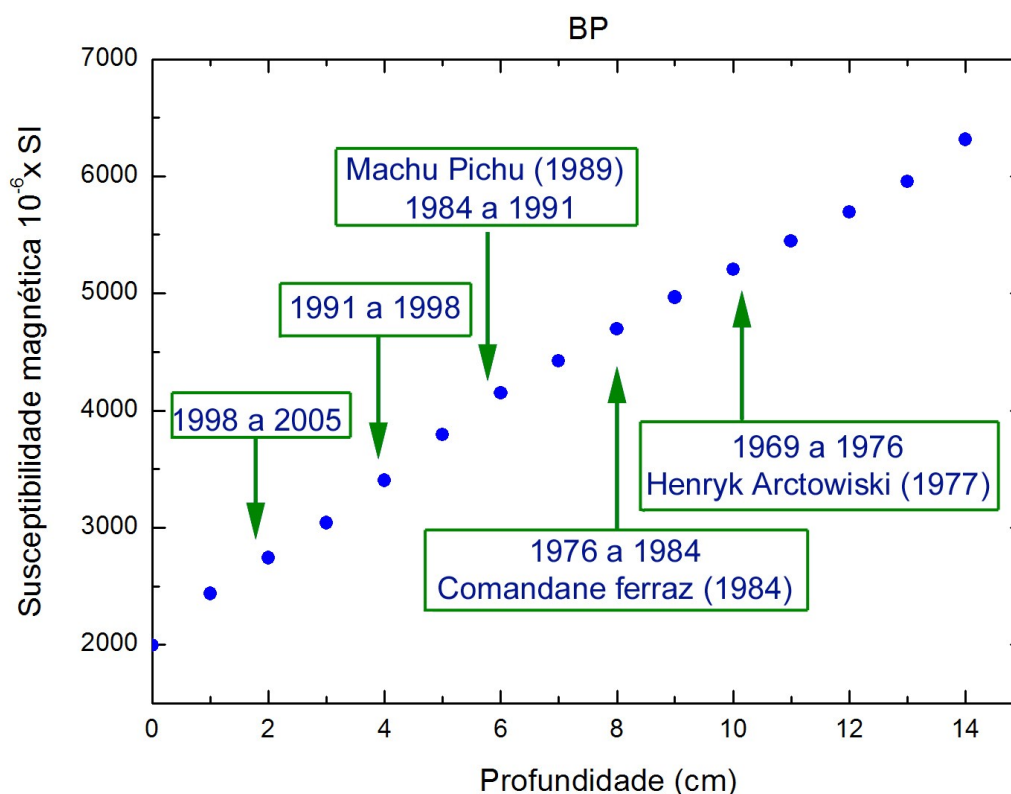
**Figura 8.20:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho Botany Point (BP), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica, em unidades do SI.

Analisando a figura 8.20 observamos que a curva experimental está situada entre os limites inferior e superior da susceptibilidade magnética. Comparando com os testemunhos LSR e CS2 que são de regiões mais poluídas verificamos que no caso BP a susceptibilidade magnética modelada descreve melhor os dados experimentais. Isso se deve ao fato da competição entre os metais que contribuem para a susceptibilidade magnética e o Fe existentes nos testemunhos mais poluídos (LSR e CS2) mas esta competição não existe no testemunho BP. Portanto, para o testemunho BP, a Espectroscopia Mössbauer descreve melhor as diversas proporções de Fe presentes do que nos outros dois testemunhos.

A partir da taxa de deposição de sedimento ( $0,28 \pm 0,03$  cm/ano) podemos estimar o intervalo de tempo para deposição de uma camada de 2 cm como 7 anos conforme tabela 8.24 (Martins et al, 2009).

**Tabela 8.24:** Datação das amostras do testemunho coletado no Botany Point (BP), Ilha Rei George, Antártica.

Profundidade (cm)	Intervalo de deposição
2	1998 a 2005
4	1991 a 1998
6	1984 a 1991
8	1976 a 1984
10	1969 a 1976

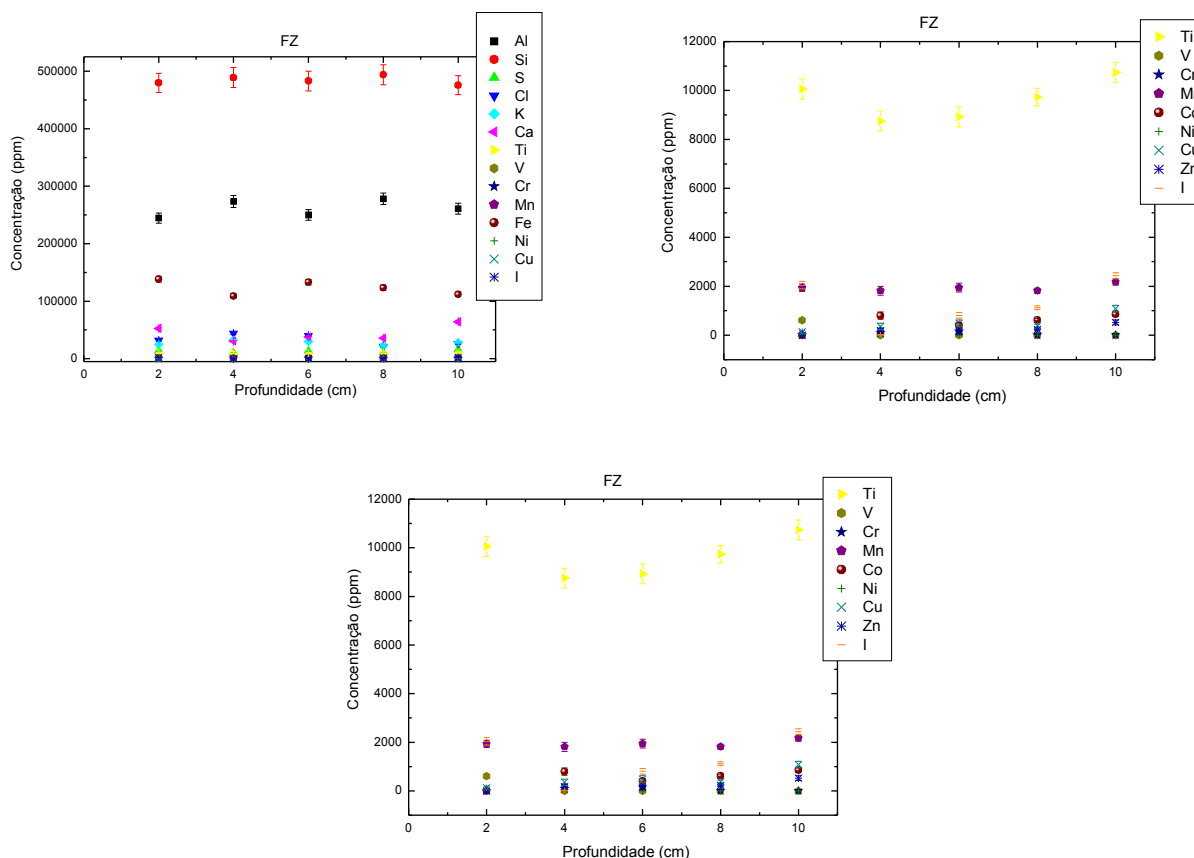


**Figura 8.21:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e susceptibilidade magnética medida.

Correlacionando o valor da susceptibilidade magnética medida com o intervalo de deposição em anos e eventos de atividade antrópica observamos que o valor da susceptibilidade magnética diminui com a redução da profundidade (figura 8.21). As amostras BP46, BP68 e BP810 correspondem ao período de implantação e início de operação das bases Comandante Ferraz (Brasil, 1984), Henryk Arctowski (Polônia, 1977) e Machu Pichu (Peru, 1989) na baía do Almirantado. Conforme discutido no caso na figura 8.20 nas amostras de regiões menos poluídas a contribuição para o valor total da susceptibilidade magnética é menor, indicando um resultado final menor. Uma outra explicação para este resultado é uma contribuição orgânica que não é interesse do estudo aqui apresentado (Jacks, 1976).

## Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica

No testemunho FZ foram identificados os elementos Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e I. Os sedimentos resultam do intemperismo físico das rochas máficas que formam a ilha Rei George, basaltos e andesitos (Santos et al, 2007), rochas ricas em metais pesados, o que justifica a presença tais de Fe, Ti, Cu, Zn, V (detectado apenas na amostra de topo, 2cm), Cr (detectado nas amostras a 4cm e 6 cm), Co (detectado nas amostras de 4cm a 10cm) além do Al, Si, S, K e Ca (figura 8.22). Já o I se deve a ação das algas em ambiente marinho, que concentram este elemento.



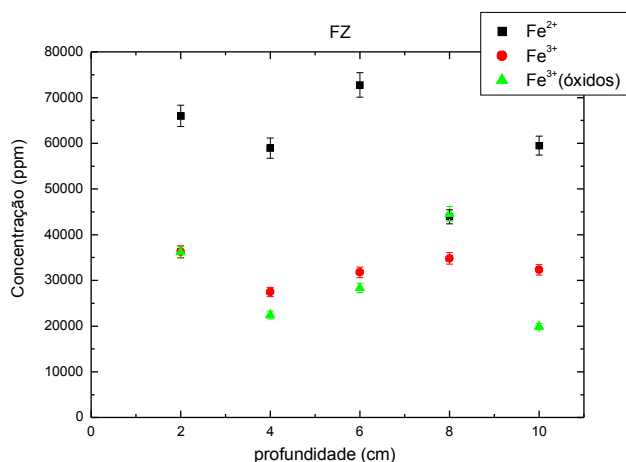
**Figura 8.22:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm em função da profundidade em centímetros.

As concentrações de Si, Al, K pouco variam em função da profundidade, o Al varia de 250000 a 300000 ppm e o Fe total varia de forma decrescente de 150000 a 100000 ppm, o Ca apresenta um mínimo de concentração entre 4 e 8 cm de profundidade. O Ti apresenta um mínimo de concentração para o intervalo de profundidade compreendido entre 4 e 8cm e W, Cu, Zn e I apresentam uma concentração crescente com o aumento da profundidade.

O estado de oxidação paramagnético dominante para o Fe do testemunho FZ é o  $Fe^{2+}$ . Sua concentração varia com a profundidade, apresentando um mínimo para a amostra FZ68 (6 a 8 cm de profundidade). Já a proporção de óxidos de ferro apresenta um valor máximo para a amostra

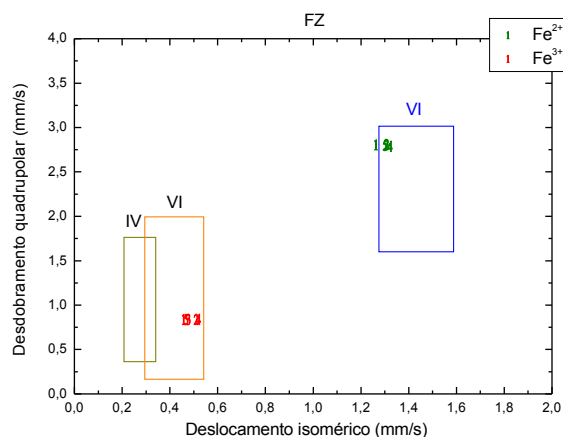


FZ68 e um mínimo para a amostra FZ810 (8 a 10 cm de profundidade). A proporção de  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético varia em função da profundidade para o testemunho FZ. As proporções de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e óxidos de ferro são determinadas pelas áreas relativas obtidas por Espectroscopia Mössbauer, que permite calcular a concentração destes em ppm a partir da concentração de Fe total, determinada por PIXE (figura 8.23).



**Figura 8.23:** Concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ligados a silicatos e óxidos de ferro.

O  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios octaédricos em silicatos conforme a figura 8.24 para o desdobramento quadrupolar e para o deslocamento isomérico, esses resultados sugerem que o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão incorporados nos sítios de coordenação octaédrica, substituindo o  $\text{Al}^{3+}$  em estruturas de silicatos. O óxido de ferro identificado nas amostras do testemunho BP foi a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 8.24:** Correlação entre desdobramento quadrupolar (DEQ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (FZ02), 2 (FZ24), 3 (FZ46), 4 (FZ68) e 5 (FZ810) do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

A partir do cálculo de coeficientes de correlação da concentração em ppm dos elementos químicos detectados e quantificados por PIXE pela susceptibilidade magnética (Martins, 2005) podemos determinar quais elementos paramagnéticos e diamagnéticos contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada pela equação 8.1 (Wang e Qin, 2005).

A partir dos nossos cálculos determinamos que os elementos que contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada são o Al e Cu pois apresentam coeficiente de correlação positivo e maior que 0,5. O Fe é o principal contribuinte para o valor final da susceptibilidade magnética, dada sua concentração nas amostras e o valor de sua contribuição ( $2,61 \text{ J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $1,79 \text{ J T}^{-2} \text{ kg}^{-1}$  para o  $\text{Fe}^{2+}$ ). Como temos as concentrações do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e óxidos de ferro dos resultados de Espectroscopia Mössbauer podemos determinar a contribuição destes para a susceptibilidade magnética modelada. Para os outros metais foi escolhido o estado de oxidação mais provavelmente encontrado em solos.

Os cátions de outros metais que contribuem para o valor final da susceptibilidade magnética modelada para o testemunho FZ são o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo que no caso do Fe ponderamos as contribuições pelas proporções dadas por resultados de Espectroscopia Mössbauer.

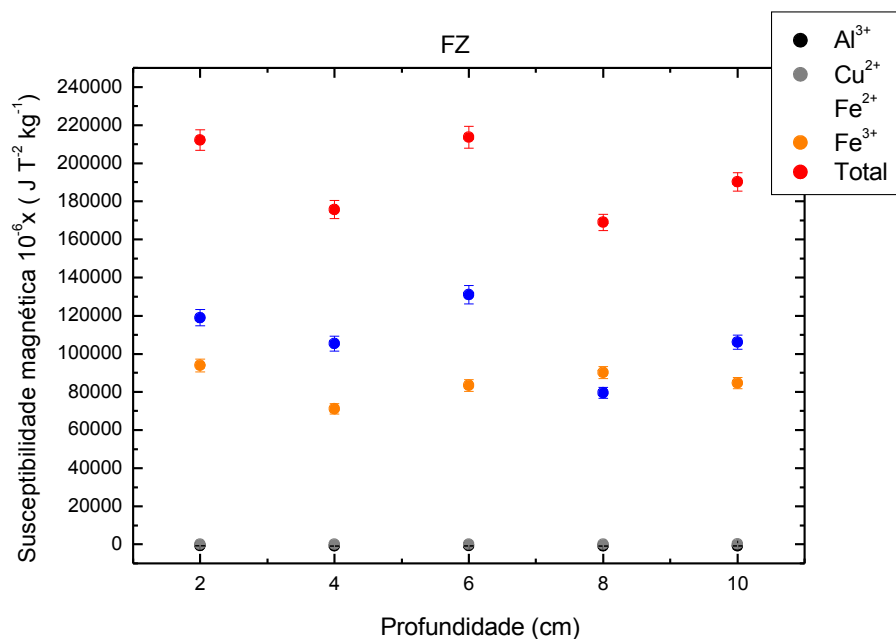
Na tabela 8.25 temos a concentração de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A contribuição paramagnética dos cátions de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada podem ser vistos na tabela 8.26.

**Tabela 8.25:** Concentração do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em ppm nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Ilha Rei George – Antártica.

Elemento	Concentração (ppm)				
	FZ02	FZ24	FZ46	FZ68	FZ810
$\text{Al}^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	244 (9)	273 (9)	250 (9)	278 (9)	261 (9)
$\text{Cu}^{2+}$ ( $10^1 \times \text{ppm}$ )	1 (6)	4 (1)	5 (1)	4 (1)	11 (1)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	66 (2)	59 (2)	73 (3)	44 (2)	59 (2)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	34 (1)	27 (8)	32 (1)	34 (1)	32 (1)

**Tabela 8.26:** Contribuição do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Ilha Rei George – Antártica.

Elemento	Susceptibilidade magnética $\kappa$ $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$				
	FZ02	FZ24	FZ46	FZ68	FZ810
$\text{Al}^{3+}$ ( $10^1 \times \kappa$ )	-73 (3)	-82 (3)	-75 (3)	-83 (3)	-78 (3)
$\text{Cu}^{2+}$ ( $10^1 \times \kappa$ )	3 (1)	7 (3)	10 (3)	8 (1)	22 (3)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	94 (4)	71 (4)	83 (5)	90 (3)	85 (4)
$\text{Fe}^{3+}$ ( $10^3 \times \kappa$ )	95 (3)	72 (3)	83 (3)	91 (3)	84 (3)
<b>Total</b> ( $10^3 \times \kappa$ )	<b>212 (5)</b>	<b>176 (5)</b>	<b>214 (6)</b>	<b>169 (4)</b>	<b>190 (5)</b>

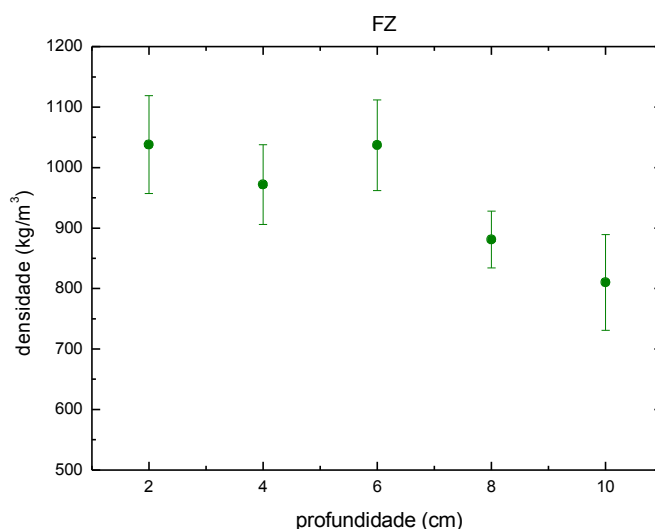


**Figura 8.25:** Contribuição do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  para o valor da susceptibilidade magnética modelada do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

Para compararmos nas mesmas unidades o valor modelado e o valor experimental de susceptibilidade magnética, no caso unidades do sistema internacional (SI), para tal usamos a equação 8.1. A amostra de topo a mais densa ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ) e a de fundo (10cm) a menos densa ( $800 \text{ kg/m}^3$ ). Na tabela 8.27 temos o valor da densidade das amostras em função da profundidade para as amostras do testemunho FZ.

**Tabela 8.27:** Densidade das amostras do testemunho Ferraz (FZ), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida.

Amostra	Densidade $10^1 \times (\text{kg/m}^3)$
Fz02	104 (8)
Fz24	97 (7)
Fz46	104 (8)
Fz68	88 (5)
Fz810	81 (8)



**Figura 8.26:** Densidade das amostras do testemunho coletado próximo a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica, em função da profundidade.

Na tabela 8.28 temos a soma das contribuições paramagnética e diamagnética para o valor da susceptibilidade magnética modelada em unidades do sistema internacional (SI) para as amostras do testemunho FZ.

**Tabela 8.28:** Contribuição diamagnética e paramagnética para o valor da susceptibilidade magnética das amostras do testemunho do Ferraz (FZ), baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida.

**Susceptibilidade magnética  $\chi$**   
( $10^{-5} \cdot \text{SI}$ )

FZ02	FZ24	FZ46	FZ68	FZ810
28 (2)	22 (2)	28 (2)	19 (1)	19 (2)

Um menor valor para a susceptibilidade magnética modelada para a amostra FZ810 (8 a 10cm) se deve também a menor densidade destas amostras e para a amostra FZ24 (2 a 4cm) deve-se a menor proporção de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Na tabela 8.29 apresentamos a concentração de óxidos, obtidos por Espectroscopia Mössbauer, identificado como hematita, em função da profundidade para as amostras do testemunho FZ.

**Tabela 8.29:** Concentração de óxidos de ferro em ppm nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

Óxido	Concentração (ppm)				
	FZ02	FZ24	FZ46	FZ68	FZ810
Hematita ( $10^3 \times \text{ppm}$ )	36 (1)	22 (1)	28 (1)	44 (2)	20 (1)

Na literatura, encontramos uma faixa de valores de contribuição para a hematita, cujo limites inferior e superior são 0,2 a 0,4 J T<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> (Resende et al. 1986 e Coey et al. 1992). Assim estabelecemos um limite inferior e um limite superior para esta contribuição em cada amostra, na tabela 8.30.

**Tabela 8.30:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética  $\kappa$  nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

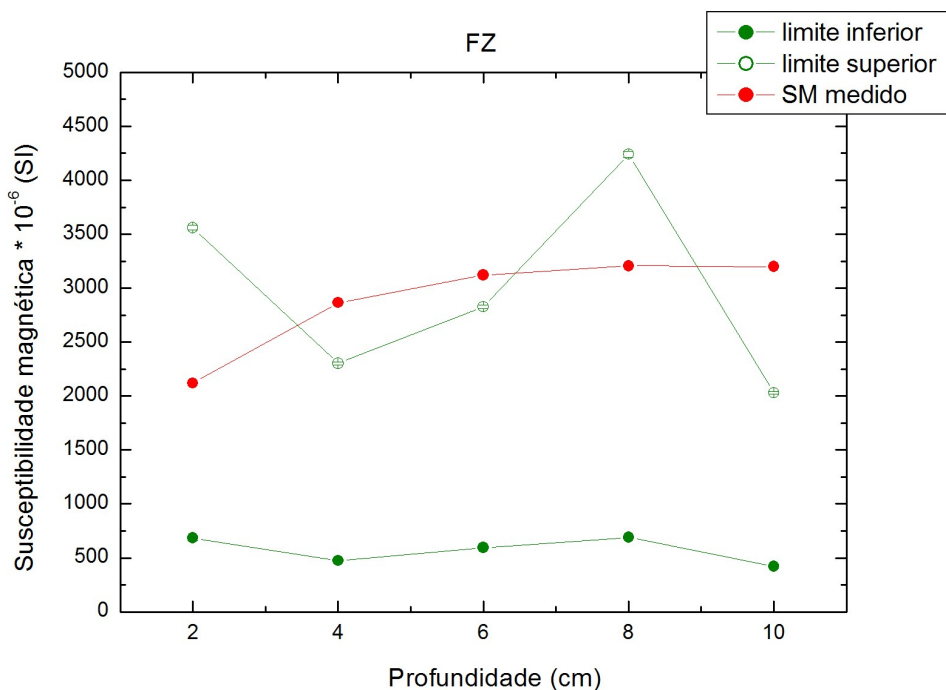
Óxido	Susceptibilidade magnética $10^{-6} \cdot (\text{J} \cdot \text{T}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	FZ02	FZ24	FZ46	FZ68	FZ810	
Hematita	$(10^2 \times \kappa)$	612 (3)	389 (2)	475 (3)	755 (4)	342 (2)
	$(10^3 \times \kappa)$	493 (2)	314 (2)	383 (2)	609 (3)	276 (2)

A partir da contribuição da hematita e do valor de sua densidade, que é de 5300kg/m<sup>3</sup>, podemos calcular a contribuição da hematita para a susceptibilidade magnética em unidades do sistema internacional (SI), usando a equação 8.1. Os limites inferior e superior são mostrados na tabela 8.31.

**Tabela 8.31:** Contribuição dos óxidos de ferro para o valor da susceptibilidade magnética em unidades do SI nas amostras do testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica.

Susceptibilidade magnética $\chi$					
	FZ02	FZ24	FZ46	FZ68	FZ810
$10^{-6} \times \text{SI}$	407 (3)	259 (2)	316 (2)	503 (3)	228 (2)
$10^{-5} \times \text{SI}$	328 (2)	209 (1)	255 (2)	405 (3)	184 (1)

A soma das susceptibilidades modeladas: paramagnética, diamagnética e dos óxidos de ferro em função da profundidade é apresentada na figura 8.27.



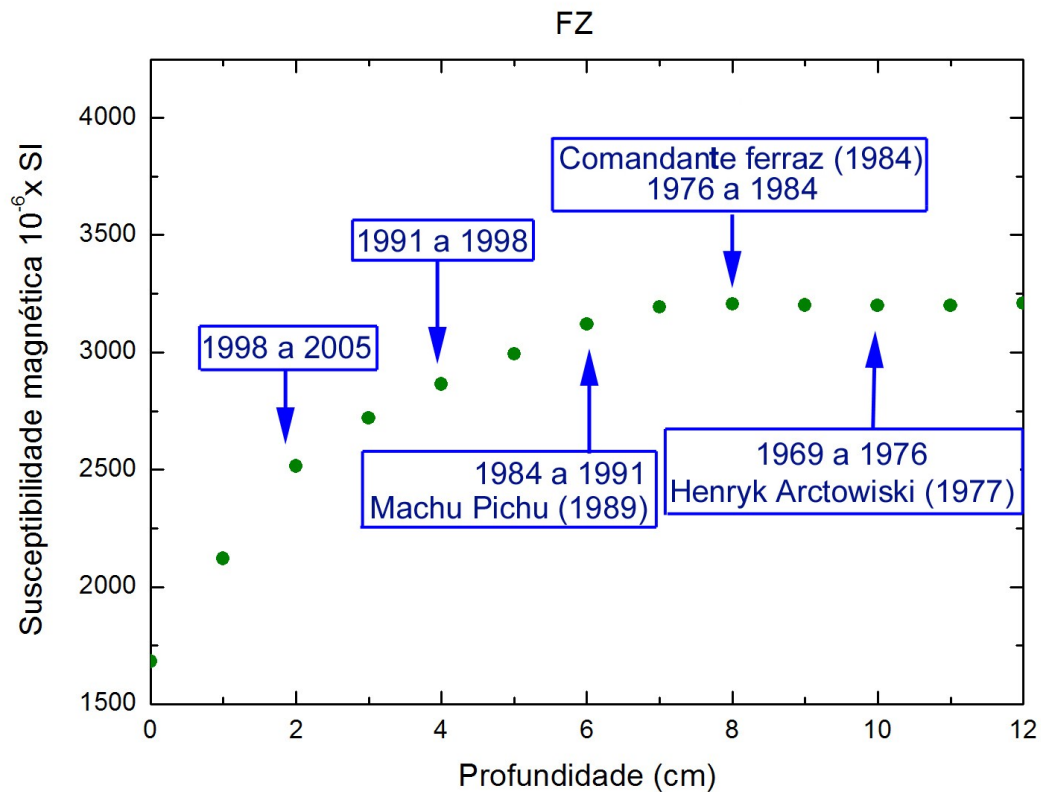
**Figura 8.27:** Limites superior e inferior susceptibilidade magnética total modelada (em marrom) e curva experimental para a susceptibilidade magnética (em azul) para o testemunho Ferraz (FZ), Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica, em unidades do SI.

Analisando a figura 8.27 observamos que a curva experimental está situada entre os limites inferior e superior da susceptibilidade magnética. Comparando com os testemunhos LSR e CS2 que são de regiões mais poluídas verificamos que no caso FZ a susceptibilidade magnética modelada descreve melhor os dados experimentais. Isso se deve ao fato da competição entre os metais que contribuem para a susceptibilidade magnética e o Fe existentes nos testemunhos mais poluídos (LSR e CS2) mas esta competição não existe no testemunho FZ. Portanto, para o testemunho FZ, a Espectroscopia Mössbauer descreve melhor as diversas proporções de Fe presentes do que nos outros dois testemunhos (LSR e CS2). Este caso é análogo ao do testemunho BP, por isso a discussão é a mesma. São testemunhos de regiões com menor ocupação humana e menos poluídos quando comparados com os testemunhos LSR e CS2.

Através da taxa de deposição ( $0,35 \pm 0,03$  cm/ano) podemos estimar o intervalo de tempo para deposição de uma camada de 2 cm como sendo 6 anos (tabela 8.32) (Martins et al, 2009).

**Tabela 8.32:** Datação das amostras do testemunho coletado do testemunho coletado próxima a estação de tratamento de esgoto da Base Comandante Ferraz (FZ), Ilha Rei George, Antártica.

Profundidade (cm)	Intervalo de deposição
2	1999 a 2005
4	1994 a 1999
6	1988 a 1994
8	1982 a 1988
10	1976 a 1982



**Figura 8.28:** Correlação entre eventos históricos envolvendo ação antrópica e susceptibilidade magnética medida.

Podemos correlacionar o valor da susceptibilidade magnética medida com o intervalo de deposição em anos e conseqüentemente aos eventos de atividade antrópica. Observamos que o valor da susceptibilidade magnética vem diminuindo com o aumento da atividade antrópica desde o início da implantação de bases de pesquisa na região (Comandante Ferraz (Brasil, 1984), Henryk Arctowski (Polônia, 1977) e Machu Pichu (Peru, 1989), até os dias de hoje conforme a figura 8.28. Conforme discutido no caso do testemunho BP nas amostras de regiões menos poluídas a contribuição para o valor total da susceptibilidade magnética é menor, indicando um resultado final menor. Uma outra explicação para este resultado é uma contribuição orgânica que não faz parte do estudo aqui apresentado (Jacks, 1976).

## 9 - Discussão final. Amostras de topo.

### Praia do Engenho (PEN), Ilha Anchieta e Ponta da Praia (CARD), Ilha do Cardoso, São Paulo.

As medidas de PIXE (figura 9.1), mostram que amostra PEN e a amostra CARD apresentam concentrações distintas para os elementos mais frequentemente encontrados nas amostras estudadas neste trabalho. A amostra PEN tem como elementos encontrados em maior concentração o Fe, seguido pelo Ti e pelo Al. O Si é apenas o quarto elemento mais abundante, seguidos pelo S, P, Cl, Mn, Co e K. Já na amostra CARD a concentração de Fe é que se torna extremamente baixa. É apenas o sétimo elemento mais abundante, seguido pelo K, Ca, Mo e Mn. Esse resultado torna estas amostras bem interessantes para estudo, pela composição química extremamente distinta das outras amostras estudadas, servindo assim como casos extremos de contaminação de origem natural. Na amostra PEN temos um enriquecimento de Fe, Ti e Al. Na amostra CARD temos um forte empobrecimento de ferro.

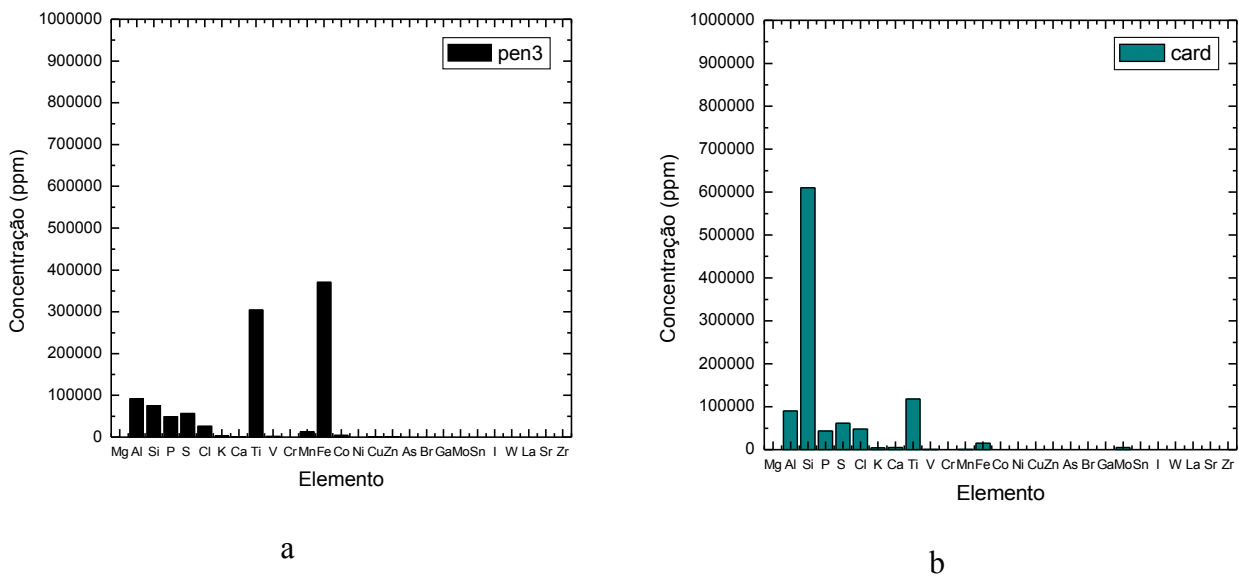
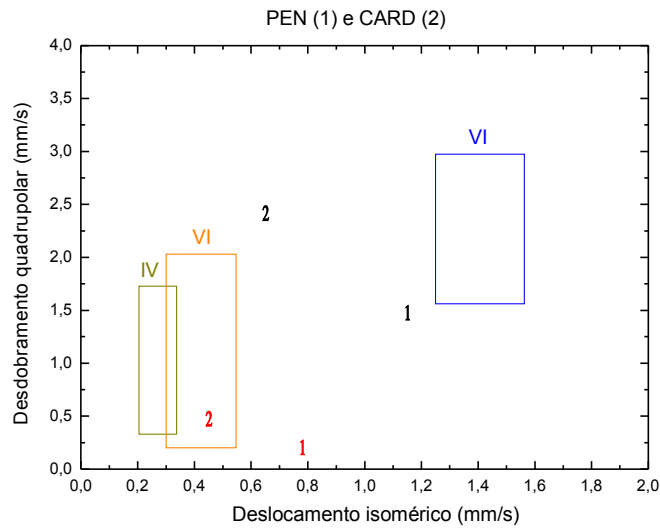


Figura 9.1: Concentração dos elementos detectados por PIXE nas amostras PEN (a) e CARD (b).

Os resultados dos Espectroscopia Mössbauer mostram que a amostra CARD não apresenta quantidade de óxidos de ferro detectáveis. Já a amostra PEN apresenta 19% de óxidos de ferro. Apenas o  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético da amostra CARD está ligado a silicatos (figura 17.2). O  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  da amostra PEN não estão ligados a silicatos. O  $\text{Fe}^{2+}$  da amostra CARD e da amostra PEN podem estar em grande parte ligado aos grãos de óxidos de ferro, identificados como hematita por Espectroscopia Mössbauer, e de outros minerais.



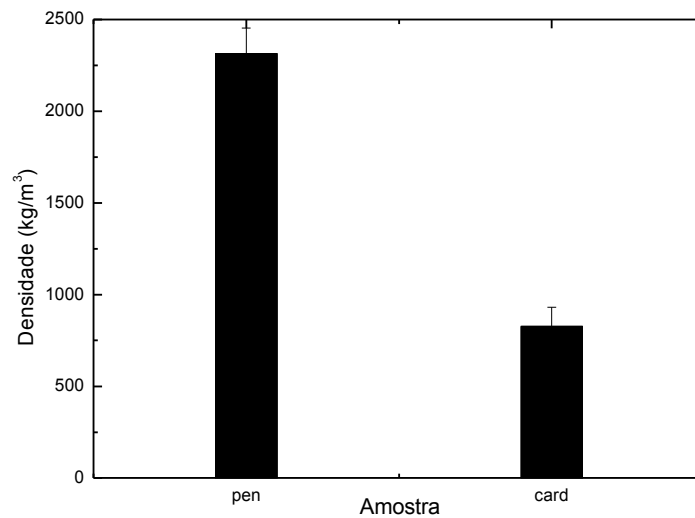


**Figura 9.2:**  $\text{Fe}^{2+}$  (em preto) e  $\text{Fe}^{3+}$  (em vermelho) das amostras PEN (1) e CARD (2).

A amostra PEN é a mais densa ( $2300 \text{ kg/m}^3$ ), devido ao fato de ser constituída principalmente de minerais máficos. Já a amostra CARD apresenta uma densidade próxima ao valor encontrado para sedimentos costeiros ( $820 \text{ kg/m}^3$ ) (figura 9.3 e tabela 9.1).

**Tabela 9.1:** Densidade das amostras PEN e CARD.

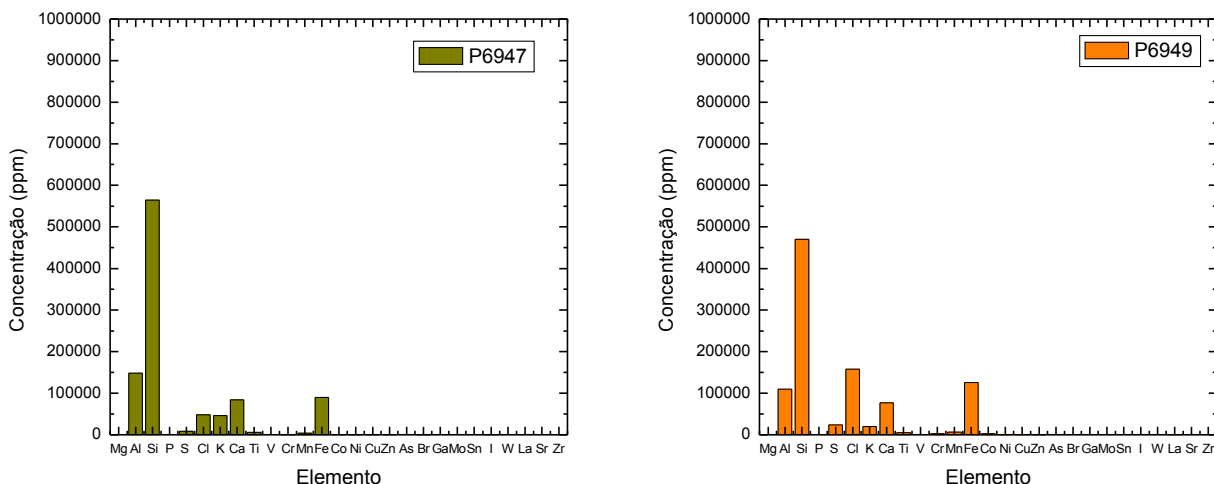
Amostra	Densidade $10^2 \times (\text{kg/m}^3)$
PEN	23 (2)
CARD	8 (1)



**Figura 9.3:** Densidade das amostras PEN e CARD.

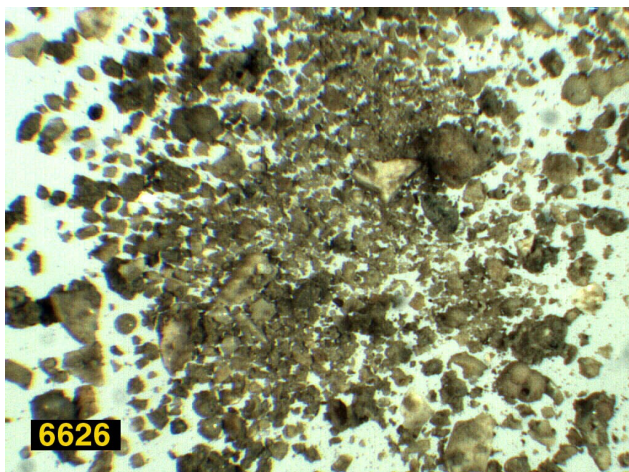
## Plataforma Continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.

Nas amostras da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo as amostras P6947, coletada em frente à Baía de Santos, São Paulo e P6949, coletada próxima à cidade de Cabo Frio, Rio de Janeiro tem composição química e concentração dos elementos maiores Al, Si, Fe e Ca mais parecidas, destacando que a amostra P6949 tem uma concentração de Fe e Cl maior que Al (figura 9.4).

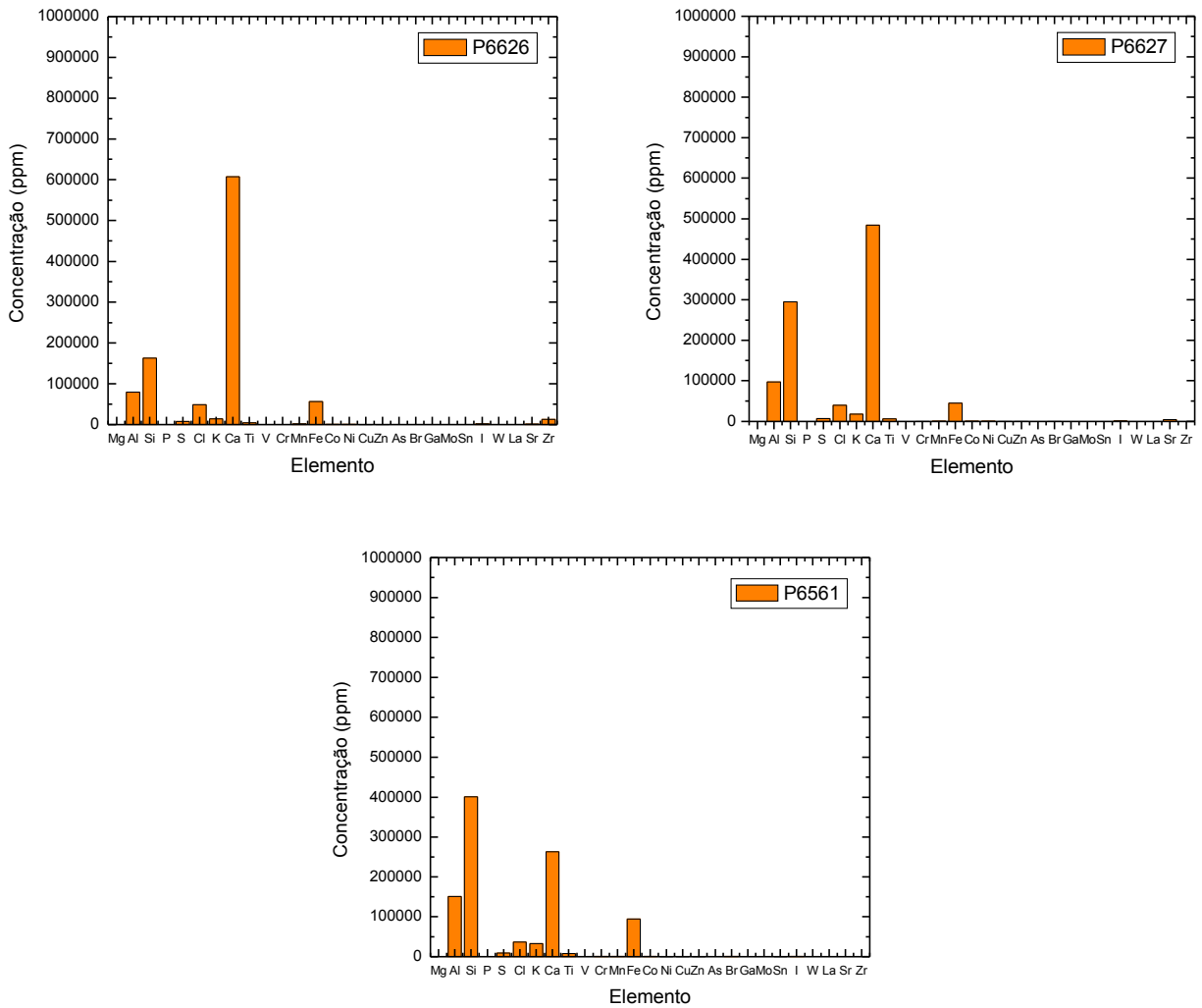


**Figura 9.4:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm.

Já as amostras P6626, P6627 são muito semelhantes em composição e concentração de elementos químicos, sendo ricas em Ca, Al, Si, S, Cl, K, Ti, Mn e Fe. Na amostra P6626 foi detectado Co, Ni, Cu, Zn, I, Sr e Zr e na amostra P6627 foram detectados traços de Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Br, I e Sr. Isto se deve ao fato destes sedimentos serem compostos principalmente por esqueletos calcáreos, formados de aragonita e calcita de foraminíferos (figura 9.5).



**Figura 9.5:** Imagem de microscopia óptica da amostra P6626.



**Figura 9.6:** Concentração dos elementos detectados por PIXE em ppm.

Por fim, a amostra P6561 se trata de um caso intermediário entre as amostras P6949 e P6627, tendo em ordem decrescente de concentração Si, Ca, Al, Fe, Cl, K, S, Ti, Mn, Co, Br, Cr, I, Ni, Zn e Cu. A alta concentração de Ca novamente se deve aos esqueletos calcáreos, formados de aragonita e calcita de foraminíferos (figura 9.6).

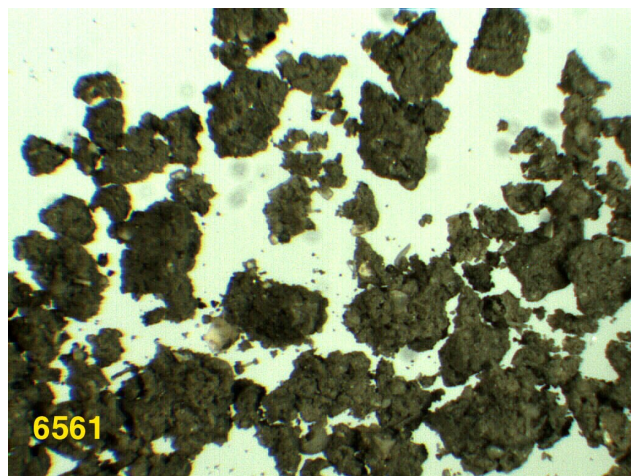


Figura 9.7: Imagem de microscopia óptica da amostra P6561.

O estado de oxidação dominante para o ferro do em todas as amostras da plataforma continental é o  $\text{Fe}^{3+}$ . Apenas a amostra P6626 apresenta quantidades detectáveis de óxidos de ferro. Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar para o  $\text{Fe}^{2+}$  determinados nas amostras P6626 e P6949 mostram que este não está ligado aos sítios octaédricos de silicatos, conforme a figura 9.8. O  $\text{Fe}^{2+}$  pode estar incorporado em carbonatos, como a calcita e a aragonita, extremamente abundantes nestas amostras.

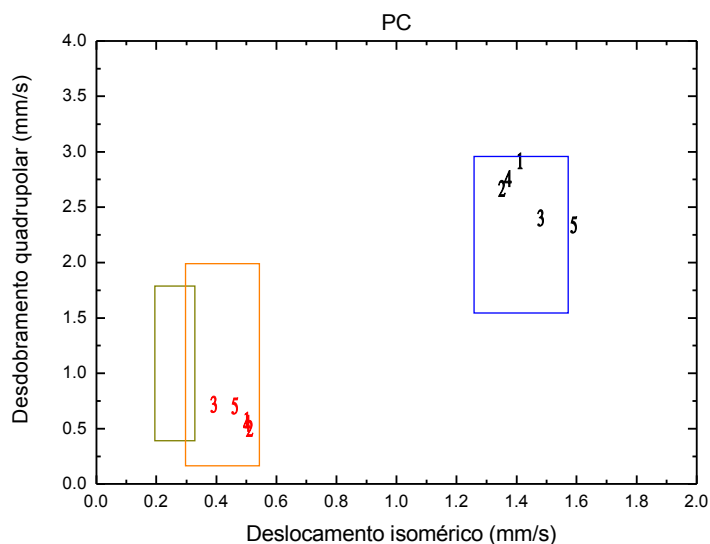


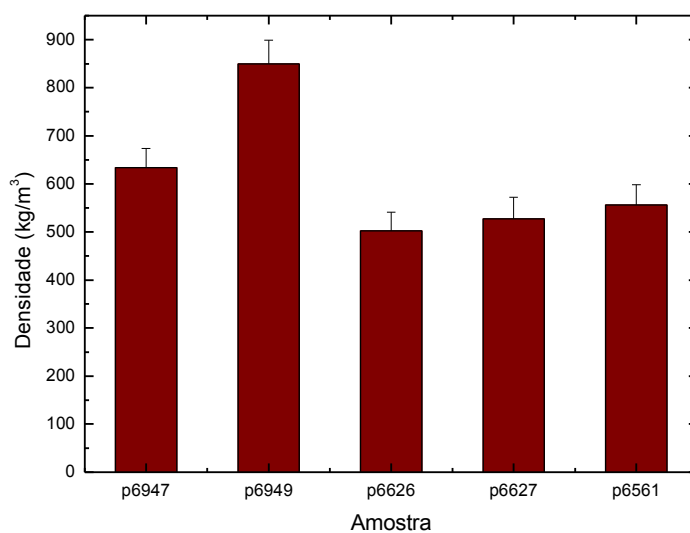
Figura 9.8: Correlação entre desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e deslocamento isomérico ( $\delta$ ) medidos por Espectroscopia Mössbauer para as amostras 1 (P6626), 2 (P6627), 3 (P6947), 4 (P6561) e 5 (P6949) da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro e São Paulo.

O óxido de ferro identificado por Espectroscopia Mössbauer, nas amostra P6626 da plataforma continental (PC) do Rio de Janeiro foi a goethita ( $\alpha\text{-}(\text{Fe},\text{Co})\text{OOH}$ ) com alguma substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ .

Na figura 9.9 e tabela 9.2 temos a densidade em  $\text{kg/m}^3$  das amostras da plataforma continental (PC).

**Tabela 9.2:** Densidade das amostras da plataforma continental (PC).

Amostra	Densidade $10^1 \times (\text{kg/m}^3)$
P6947	63 (4)
P6949	85 (5)
P6626	50 (4)
P6627	53 (4)
P6561	56 (4)



**Figura 9.9:** Densidade das amostras da plataforma continental (PC).

A amostra a P6949 é a mais densa ( $850 \text{ kg/m}^3$ ) e a P6626 a menos densa ( $500 \text{ kg/m}^3$ ), sendo a última, assim como a P6627 e P6561 formadas principalmente por esqueletos de aragonita e calcita de foraminíferos o que explica os valores de densidade.

## 10 – Conclusões.

Determinamos e quantificamos a concentração em partes por milhão (ppm) dos elementos presentes com relação ao total detectado nas amostras de topo e nos testemunhos a partir das medidas de PIXE. As proporções de elementos quantificadas por PIXE para todos os testemunhos segue a concentração média esperada para a crosta terrestre em ordem de abundância, O Si é o mais abundante seguido do Al e Fe. No testemunho LSR, os elementos identificados e quantificados foram o Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe e Co. No testemunho do CS2 os elementos identificados e quantificados foram o Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br e Zr.

Quimicamente estes dois testemunhos (LSR e CS2) são muito semelhantes em composição e concentração de elementos, o que é esperado, visto que o material sedimentar provém das mesmas fontes e estão sujeitos às mesmas condições climáticas e de intemperismo, predominantemente químico, a menos de alguns elementos traço não detectados no testemunho LSR, no caso o Ti, Cu e Zn. Como o testemunho CS2 está mais próximo das fontes de poluição no estuário Santista do que o testemunho LSR, fontes estas constituídas pelo pólo industrial de Cubatão é esperada uma maior concentração de elementos traço.

Já nos testemunhos Botany Point (BP) e Ferraz (FZ) da Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica, os elementos químicos identificados e quantificados foram o Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, I e W para o testemunho BP e Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e I para o testemunho FZ.

Quimicamente estes dois testemunhos (BP e FZ) são muito semelhantes em composição e concentração de elementos, visto que o material sedimentar provém das mesmas fontes, no caso de rochas ígneas, e estão sujeitos às mesmas condições climáticas e de intemperismo, predominante físico devido às baixas temperaturas, a menos de um elemento traço não detectado no testemunho FZ, o W.

Na amostra da Praia do Engenho (PEN) foram detectados em ordem decrescente de concentração o Fe, Ti, Al, Si, S, P, Cl, Mn, Co e K. Esta composição química se deve ao material fonte destes sedimentos, constituídos de rochas ígneas intrusivas e a seleção de grãos pela densidade, feita pelas ondas e pelo vento, que provoca o acúmulo de grãos de minerais máficos, como a hematita, a ilmenita e o rutilo.

Na amostra da Ilha do Cardozo (CARD) foram detectados em ordem decrescente de concentração o Si, Ti, Al, S, Cl, P, Fe K, Ca, Mo e Mn. Aqui temos uma combinação de processos de seleção por densidade, que provoca o acúmulo de grãos minerais de baixa densidade e o intemperismo do material fonte.

As amostras de topo P6947 e P6949 da plataforma continental coletadas próxima ao estuário Santista, no litoral de São Paulo, e Cabo Frio, Rio de Janeiro respectivamente, são quimicamente distintas, com concentrações decrescentes de Si, Al, Fe, Ca, Cl, K, S, Ti, Mn, Co, I, Zn, Br, Ni, Cu e Cr para a amostra P6947 e Si, Cl, Fe, Al, Ca, S, K, Mn, Ti, Co, Cr, La, Cu e Zn para a amostra P6949.

As amostras de topo P6626, P6627 e P6561 da plataforma continental apresentam concentrações decrescentes de Ca, Si, Al, Fe, Cl, K, Zr, S, Ti, Mn, I, Sr, Co, Ni, Zn e Cu para a amostra P6626, Ca, Si, Al, Fe, Cl, K, S, Ti, Sr, I, Mn, Co, Ni, Br, Cr, Cu e Zn para a amostra 6627 e Si, Ca, Al, Fe, Cl, K, S, Ti, Mn, Co, Br, Cr, I, Ni, Zn e Cu para a amostra 6561.

As amostras P6949, P6626, P6627 e P6561 apresentam concentrações altas de Ca por serem formadas por vasas de foraminíferos, constituídas principalmente por calcita e aragonita.

Quanto à densidade, as amostras dos testemunhos do estuário Santista (LSR e CS2) e as amostras P6949, P6947 e CARD tem valores próximos ( $800 \text{ kg/m}^3$  em média) devido às suas composições químicas e minerais, além de tamanho médio de grão e sofrerem processos de intemperismo semelhantes.

As amostras dos testemunhos da Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica (BP e FZ) tem densidade maior ( $950 \text{ kg/m}^3$  em média), pois os sedimentos são originários do intemperismo físico de rochas vulcânicas, visto que a ilha Rei George é uma ilha vulcânica formada no encontro de duas placas tectônicas: a placa do Pacífico e a placa da Antártica. Estas rochas são basaltos, andesitos e sienitos (Santos et al, 2005) ricas em minerais máficos (escuros) tais como piroxênios, olivinas, hematita e ilmetina, ricos em ferro e elementos pesados, de alta densidade.

Os sedimentos das amostras P6626, P6627 e P6561 da plataforma continental do Rio de Janeiro são formados principalmente por carbonatos, como a calcita e seu isomorfo, a aragonita, provenientes de vasas de foraminíferos, que são parte importante do plâncton e silicatos de baixa densidade, possuindo os menores valores de densidade ( $550 \text{ kg/m}^3$  em média).

A amostra da praia do engenho (PEN) apresenta a maior densidade dentre as estudadas,  $2300 \text{ kg/m}^3$ , pois é constituída por mais de 90% de minerais máficos como a hematita, rutilo e ilmenita.

A partir das medidas de Espectroscopia Mössbauer determinamos as proporções de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e de  $\text{Fe}^{3+}$  ligado aos óxidos de ferro e os identificamos. Determinamos que o óxido de ferro presente nos testemunhos do estuário Santista (LSR e CS2) é a goethita, havendo substituição do  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  em algumas amostras. Não foi detectado óxidos de ferro para as amostras FC003, FC006 e FC222 do testemunho CS2. O óxido de ferro identificado nas amostras dos testemunhos da Ilha Rei George, baía do Almirantado, Antártica foi a hematita. Esta também foi identificada na amostra PEN. A única amostra entre as amostras da plataforma continental onde foi detectado e quantificado um óxido de ferro, no caso a goethita, foi a amostra P6626.

A concentração total em ppm para o ferro quantificado por PIXE ponderada pela proporção de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e de  $\text{Fe}^{3+}$  ligado a óxidos de ferro nos permitiu calcular a concentração em ppm destes.

O gráfico de correlação entre desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico para as amostras de topo nos mostram que para as amostras do testemunho BP e FZ, o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético estão ligados a silicatos. Já nas amostras dos testemunhos CS2 e LSR nem todos os  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético estão ligados aos silicatos, em especial para a amostra FC003 do testemunho CS2 e a amostra LSR1214 do testemunho LSR. Estas amostras correspondem aos períodos de deposição onde temos o maior índice de contaminação das águas do estuário Santista. Assim deve estar havendo substituição do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético por cátions de metais pesados. As amostras da plataforma continental apresentam o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético ligados a silicatos. Por fim, nas amostras PEN e CARD o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético não estão ligados a silicatos. Estão ligados a grãos de minerais.

A partir das concentrações obtidas por PIXE e dos valores de susceptibilidade magnética experimentais para os testemunhos LSR, CS2, BP e FZ (Martins, 2005), selecionamos quais elementos realmente contribuem para o valor da susceptibilidade magnética modelada usando o valor do coeficiente de correlação entre concentração obtida por PIXE (em partes por milhão ou ppm) pela susceptibilidade magnética medida em unidades do SI (adimensional, sendo a susceptibilidade magnética calculada por volume de amostra).

Determinamos que os elementos que tem contribuição para o valor da susceptibilidade magnética modelada são o Al, Mn e Ti para o testemunho LSR, o K e Al para o testemunho CS2, o Al, Ca e Mn para o testemunho BP e por fim o Al e Cu para o testemunho FZ. O Fe é o principal contribuinte para o valor final da susceptibilidade magnética modelada para todas as amostras dos quatro testemunhos estudados (LSR, CS2, BP e FZ). Como temos as concentrações do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético e óxidos de ferro determinados por Espectroscopia Mössbauer, podemos determinar a contribuição destes para o valor da susceptibilidade magnética modelada.

Analisando a susceptibilidade magnética total modelada dos testemunhos LSR, CS2 vemos que ela descreve bem os dados em comportamento, mas não em valor para o caso dos picos. A contribuição magnética dos óxidos de metais deve ser maior que a considerada no cálculo. De acordo com a literatura (Ford, 1999) a presença de metais, o que é esperado e comprovado pelas medidas de PIXE, inibe a transformação da ferridrita paramagnética nos óxidos de ferro. E este é o caso que é mais bem descrito pelos cálculos, porque a contribuição para a susceptibilidade magnética tem um papel maior. Nos nossos cálculos só levamos em conta os óxidos de ferro, poderíamos ter outros óxidos (que não podem ser detectados por Espectroscopia Mössbauer) que também estão contribuindo para o valor da susceptibilidade magnética. Como os processos responsáveis pela cristalização dos óxidos de ferro são os mesmos que cristalizam outros óxidos de metais presentes, a curva modelada mantém a mesma dependência com a profundidade mas, com um valor total menor que o experimental nos pontos em que se espera uma amostra com mais poluentes.

Analisando a susceptibilidade magnética total modelada para os testemunhos BP e FZ observamos que a curva experimental está situada entre os limites inferior e superior da susceptibilidade magnética. Comparando com os testemunhos LSR e CS2 que são de regiões mais poluídas verificamos que a susceptibilidade magnética modelada descreve melhor os dados experimentais. Isso se deve ao fato da competição entre os metais que contribuem para a susceptibilidade magnética e o Fe existentes nos testemunhos mais poluídos (LSR e CS2). Esta competição não existe nos testemunhos BP e FZ. Portanto, para o testemunho BP e FZ, a Espectroscopia Mössbauer descreve melhor as diversas proporções de Fe presentes do que nos outros dois testemunhos.

Nas amostras dos testemunhos do litoral de São Paulo, a fase do ferro predominante é a paramagnética, portanto, associamos a fase paramagnética do ferro ao predomínio do intemperismo químico. Por outro lado amostras dos testemunhos da Antártica, a fase do ferro predominante é dos óxidos de ferro, portanto, associamos a fase de óxidos de ferro ao predomínio de intemperismo físico. Assim a presença de ferro amorfo (ferridrita ou fugerita) poderia ser um índice de quantidade de metais de transição presentes na coluna sedimentar.

Correlacionando o valor da susceptibilidade magnética medida para o testemunho LSR com o intervalo de deposição em anos e eventos de atividade antrópica, vemos que temos um pico para o valor da susceptibilidade magnética em 1990, no intervalo de profundidade de 12 a 14 cm que corresponde ao período de maior índice de contaminação das águas do estuário santista e outro menor em 1970, no intervalo de profundidade de 34 a 36cm, por ocasião da abertura da rodovia Anchieta e o início das atividades industriais em Cubatão, São Paulo.

Fazendo a mesma correlação para o testemunho CS2, vemos que no início temos valores baixos e constantes antes da ocupação humana. Seus valores começam a aumentar com a construção da via Anchieta (1940) atingindo um pico em 1996, no intervalo de profundidade de 2 a 3cm, que corresponde ao período de maior índice de contaminação das águas do estuário Santista. Depois observamos na amostra FC002 uma queda no valor da susceptibilidade magnética



coincidindo com uma melhoria da qualidade das águas, recuperação de manguezais, aumento da biodiversidade como consequência da implementação de medidas de controle de poluição.

Na literatura, encontra-se com frequência comparações entre valores absolutos de susceptibilidade magnética. A partir dos nossos resultados, aconselhamos cautela neste procedimento, uma vez que as nossas amostras de regiões menos poluídas apresentam valores absolutos de susceptibilidade magnética maiores que as amostras de regiões mais poluídas devido as diferenças entre as fases do ferro.

Correlacionando o valor da susceptibilidade magnética medida com o intervalo de deposição em anos e eventos de atividade antrópica observamos que o valor da susceptibilidade magnética diminui com a redução da profundidade. As amostras BP46, BP68 e BP810 correspondem ao período de implantação e início de operação das bases Comandante Ferraz (Brasil, 1984), Henryk Arctowski (Polônia, 1977) e Machu Pichu (Peru, 1989) na baía do Almirantado. Fazendo a mesma correlação para o testemunho FZ, observamos que o valor da susceptibilidade magnética vem diminuindo com o aumento da atividade antrópica desde o início da implantação de bases de pesquisa na região (Comandante Ferraz (Brasil, 1984), Henryk Arctowski (Polônia, 1977) e Machu Pichu (Peru, 1989), até os dias de hoje. Conforme discutido no caso do cálculo da susceptibilidade magnética nas amostras de regiões menos poluídas como é o caso desses dois testemunhos (BP e FZ) a contribuição para o valor total da susceptibilidade magnética é menor, indicando um resultado final menor. Uma outra explicação para este resultado é uma contribuição orgânica que não é interesse do estudo aqui apresentado (Jacks, 1976).

Concluimos finalmente que nossos resultados de espectroscopia Mössbauer, PIXE e Susceptibilidade Magnética estão de acordo e podem ser usados em modelos com o objetivo de observar impactos ambientais.

## 11 – Propostas para estudos futuros

Na dissertação de mestrado propusemos estender o estudo para outros testemunhos com um aumento do número de amostras e diferentes ambientes de sedimentação. Esses objetivos foram alcançados no presente trabalho.

Seguem abaixo outras propostas que poderiam enriquecer o estudo e que ainda estão em aberto.

Para um maior detalhamento da metodologia efetuar medidas de EPR com o objetivo de se quantificar os cátions  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  de modo a melhorar a modelagem da contribuição paramagnética e diamagnética, pois nos nossos cálculos consideramos os cátions mais comumente encontrados nos solos.

Medidas de difração de raios X com o objetivo de se identificar os principais minerais nos quais os cátions que contribuem para o valor final da susceptibilidade magnética estão ligados nas amostras de sedimentos de modo a melhor caracterizar a curva modelada sobre a curva de susceptibilidade magnética em função da profundidade obtida para o testemunho.

Medidas de microscopia eletrônica que permitiriam a identificação de forma, tamanho e textura das partículas que compõem o sedimento, pois tal estudo é relevante para se estudar de que maneira pode ocorrer dispersão de cátions em solução através da coluna sedimentar.

## 12 - Referências bibliográficas

Aburaya, J. H. (2004) X-ray Production Yield in Standardized Thick Target PIXE. Institute of Physics, University of São Paulo, Brazil.

Adamian, R. (2002) Físico-Química, uma aplicação aos materiais. COOPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

Adriano, D.L., Page, A.L., Elseewi, A.A., Change, A.C. and Straugham, I.L. (1980) Impact of Coal Combustion Waste on the Microbiology of a Model Aquifer. *J. Environ. Qual.* 10, p. 333.

Ahmed, S. and Evans, H.J. (1959) Cobalt nutrition of groundnut in relation to growth and yield. *Biochim. Biophys. Res. Comm.* 1, p. 271.

Anderson, R.A. (1981) Nutritional Role of Chromium. *Sci. Total Environ.* 17, p. 13-29.

Appelo C.A.J. and Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema Publishers, Leiden/London/New York/Philadelphia/Singapore.

Baalen V.C. and O'Donnell, R. (1978) Isolation of a Nickel-dependent Blue-green Alga. *J. Gen. Microbiol.* 105, p. 351-353.

Bertine, I. and Goldberg, E.C. (1971) Fossil Fuel Combustion and the Major Sedimentary Cycle. *Science* 177, p. 93.

Berquó, T. S.; Ernesto, M. and Partiti, C.S.M. (1999) Nature and Origin of Magnetic Mineralogy in Sedimentary Rocks of South America. *Materials Science Forum*, 302-303, p. 474 - 478.

Berquó, T. S.; Thompson, R. and Partiti, C.S.M. (2004) Magnetic Study of Brazilian peats from São Paulo state. *Geoderma*, 118, p. 223-243.

Bitjukova, L.; Scholger, R.; and Birke, M. (1999) Magnetic Susceptibility as Indicator of Environment Pollution of Soils in Tallin, *Phys. Chem. Earth (A)* 24, p. 829.

Boyle, R.W. and Jonasson, I.R. (1973) The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 2, p. 251.

Brinatti, A. M.; Mascarenhas, Y.P.; Pereira, V.P.; Partiti, C.S.M. and Macedo, A. (2010) Mineralogical Characterization of a Brazilian soli by Rietveld Method. *Scientia Agrícola*, v. 67. P. 375 - 495

Brown, P.H., Welch, R.M. and Cary, E.E. (1984) Nickel: A Micronutrient Essential for Higherplants. *Plant Physol.* 76, p. 801-803.

Butler, R. F. (1992) *Paleomagnetism*, Blackwell Sci. Publications. Boston.

Cannon, H.L. and Hopps, H.C. (1970) *Geochemical Environment in Relation to Health and Disease*. Geol. Soc. Am. Spec. Paper n 140. Boulder, Col.

Cary, E.E.; Allaway, W.H. and Olsen, O.E. (1977) Absorption and Translocation of chromium by plants. *J. Agric. Food Chem.* 25, p. 300-400.

Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (1996) *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH. Wwinheim.

Coe, J. M.D.; Cugat, O.; Mac Cauley, J. e Fabris, J. D. (1992) A Portable Soil Magnetometer., *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*. São Paulo, 7: p. 25-30.

Choudhuri, A. (1997). *Geoquímica para Graduação*, Editora da Unicamp, Campinas.

Curi, N.; Motta, P.E.F.; Fabris.; J.D.; Oliveira, L.C.A. (2008) Espectroscopia Mössbauer na caracterização de compostos ferrosos em solos e sua relação com retenção de fósforo. *Quím. Nova.* v 1.31, n.6. São Paulo.

Choueri, R. B. ; Torres, R. J. ; Morais, R. D. ; Abessa, D. M. S. ; Pereira, C. D. S. ; Cesar, A. ; Marcos R. L. do Nascimento ; Mozeto, A. A. ; Riba, I. ; Delvalls, T. A. . Harmonised framework for ecological risk assessment of sediments from ports and estuarine zones of North and South Atlantic. *Ecotoxicology (Dordrecht. Online)*, v. 19, p. 678-696, 2009.

DAEE, Comitê da Bacia Hidrográfica da Baixada Santista, Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica da Baixada Santista – Relatório I, Volume I. 2007.

De Paula, F. C. F. ; Mozeto, A. A. (2001) Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed at the Brazilian southeastern coast.. *Appl. Geochem.*, EUA, v. 16, n. 9-10, p. 1139-1151.

Drodt M.; Trautwein, A.X.; König, I.; Suess, E.; Kock, C.B. (1997) Mossbauer spectroscopic studies on the iron forms of deep-sea sediments. *Phys. Chem. Minerals* 24, p. 281-293.

Dudka, S. and Market B. (1992) Baseline Concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in Surface Soils of Poland. *Sci. Total Environ* 122, p. 279.

Enver Murad and Udo Schwertmann. (1980) The Mossbauer spectrum of ferrihydrite and relations to those of other iron oxides, *American Mineralogist* 65 p. 1044-1049.

Fabris, J.D. & Coey, J.M.D. (2002) Espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. In ALVARES V., V.H.; SNAEFER C.E.G.R.; BARROS, N.F. de; MELLO, J.W.V. de & COSTA, L. M. da (eds). Tópicos em Ciências do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo 2, p. 47-102.

Fabris, J.D.; Coelho, F.S.; Couceiro, P.R.C.; Lopes, A.L. (2005) Óxidos de Ferro e Monazitas de Areias de Praias do Espírito Santo. Quim. Nova, v. 28, n 2, p. 233-237.

Ford, R.G.; Kemner, K.M. e Bertsch, P.M. (1999) Influence of Sorbate-Sorbent Interactions on the Crystallization Kinetics of Nickel and Lead Ferridryte Coprecipates. Grochim. Cosmochim. Acta, 63, 39.

Furst, A. and Radding, S.B. (1980) Nickel in the Environment. ed. Nriagu, J.O. John Wiley, New York, Cap. 24.

Guimarães, V. (2007) Resíduos de Mineração e Metalurgia: Efeitos Poluidores em Sedimentos e em Espécie Biomonitora – Rio Ribeira de Iguape – SP. IGc-USP, São Paulo. (Tese de Doutorado).

Goldshmidt, V.M. (1958) Geochemistry. Claredon Press, Oxford.

Goodman, B. A. (1984) Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical determinative Methods. Chapman & Hall, London.

Gomes, F. C. ; Godoy, J. M. ; Godoy, M. L. D. P. ; Carvalho, Z. L. ; Lacerda, L. D. ; Wasserman, J. C. (2009) Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. Marine Pollution v. 59, p. 123-133.

Graham, E.R. (1953) Soil Mineralogy As An Index To the Traceelement Status of Some Australian Soils. Soil Sci. 75, p. 333.

Griffiths, D. J. (1999) Introduction to Electrodynamics. Prentice Hall, New Jersey.

Guberlet, J. (1996) Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental. Ed. Universidade de São Paulo, FAPESP.

Heller-Kallai and I. Rozenon. (1981) The Use of Mössbauer Spectroscopy of Iron in Clay Mineralogy, Phys. Chem. Minerals 7, p. 223-238.

Jacks, G. (1976) Vanadium in an Area Just Outside Stockholm. Environ. Pollut. 11, p. 289.

Jorge, F. O. (2005) Caracterização de Sedimentos Marinhos do Rio Casqueiro, São Paulo, Brasil, por Espectroscopia Mössbauer, PIXE e Susceptibilidade Magnética: Um Estudo de Magnetismo Ambiental. IFUSP, São Paulo (Dissertação de Mestrado).

Jorge F. O.; Tabacniks M. H.; Pontuscha W. M.; Mahiques M.M.; Martins C.C.; Figueira R. L.C. and Partiti C. S. M. (2006) Characterization of marine sediments of Casqueiro River, São Paulo, Brazil, by Mössbauer Spectroscopy, PIXE and Magnetic Susceptibility: a study of Environmental Magnetism 10 th LACAME 2006, 05-06 NOVEMBER, Rio de Janeiro, invited talk.

Júnior, D.R.N. (2006) Morfologia e Sedimentologia ao Longo do Sistema Praia-Duna Frontal de Ilha Comprida, SP. IGc-USP, São Paulo (Dissertação de Mestrado).

Jastrow, J.D.; Zimmerman, C.A.; Dvorak, A.J. and Hinchman, R.R. (1980) J. Environ. Qual. 9, 154.

J.J. Giordano, P.M. and Lindsay, W.L. (1972) Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis. Cap. 2.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992) Trace Elements in Soils and Plants. 2<sup>nd</sup> Ed. Lewis Publ. Inc. Boca Raton, Florida.

Krauskopf, K.B. (1972) Geochemistry of micronutrients. Micronutrients in Agriculture, ed. Mordvedt,

Lacerda, L.D. e Marins, R.V. (2006) Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental oriental do Brasil, Geochimica Brasiliensis, 20(1), p. 123-135.

Langmuir, D. (1997) Aqueous environment geochemistry. Prentice-Hall, New Jersey.

Lepsch, I.F. (1977) Solos, Formação e Conservação, Ed. Melhoramentos e Ed da Universidade de São Paulo. São Paulo.

Levis, A.G. and Bianchi, V. (1982) Biological Environmental Aspects of Chromium, Ed. Langard, S. Elsevier, Amsterdam. Cap. 8.

Lewis, D.W. and McConchie, D. (1994) Analytical Sedimentology, Ed. Chapman & Hall, New York and London. Cap. 8.

Lindsay, W.L. (1979) Chemical Equilibria in Soils. John Wiley & Sons, New York.

Lodish, H.; Berk, A.; Zipursky, S. L.; Baltimore, D.; Scott, D.J. and Matsudaira, P. (2000) Molecular Cell Biology. W. H. Freeman, New York, 4<sup>th</sup> Edition.

Lonergan, J.F. (1975) Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Academic Press, London.

Loureiro, Daniel Dias ; Fernandez, Marcos A. ; Herms, Friedrich W. ; Lacerda, Luiz D. (2009) Heavy metal inputs evolution to an urban hypertrophic coastal lagoon, Rodrigo De Freitas Lagoon, Rio De Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* v. 159, p.577-588.

Luiz, J.G. & Silva, L.M.C. (1995) Geofísica de Prospecção. Tese de Doutorado, Belém, UFPa, Cejup, 311, p. 39-40. (Tese de Doutorado).

Mangini. J. (2009) Metais Demais, Revista Fapesp, São Paulo.

Martins. C.C. (2005) Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuariano de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. IOUSP, São Paulo (Tese de Doutorado).

Martins. C.C.; Mahiques, M. M.; Bicego, M. C.; Fukomoto M. M.; Montone R. C. (2007) Comparison Between anthropogenic hidrocarbons and magnétic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 54 p.226-246.

Mattigod, S.C. and Spositio, G. (1997) Phosphate Adsorption on Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, p. 1092-1097.

Mc Bride, M.B.; Loneragan, J.F.; Robson A.D. and Graham, R.D. (1981) Copper in Soils and Plants. Academic Press, New York. p. 25-45.

McLarem, R.G. and Crawford, D.V. (1973) Studies of soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* 24, p. 172-181.

Miranda, J.M.A. (2010) Curso de Introdução ao Geomagnetismo Oferecido aos Alunos de Licenciatura em Ciências Geofísicas. Centro de Geofísica da Universidade de Lisboa, Lisboa. Cap. 3.

Mozeto, A. A. ; F., S. P. ; A., S. . Estimates of benthic fluxes of nutrients across sediment and water interface (Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil). *Sci Tot Environ, EUA*, v. 266, n. 1-3, p. 135-142, 2001.

Oliveira, L. and Antia, N.J. (1986) Virtual Population Analysis (VPA) Equations for Nonhomogeneous. *Canadian J. Fisheries & Aquatic Sciences* 43, p. 2427.

Ollier, C. and Pain C. (1995) Regolith, Soils and Landforms, Jonh Wiley & Sons, New York, USA.

Otero, X.L.; Ferreira, T.O.; Huerta-Diaz, M.A.; Partiti, C.S.M.; Souza, V; Vidal-Torrado, P.; Macias, F. (2009) Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananea - SP, Brazil)” *GEODERMA*, 148 (3-4), p. 318-335 JAN 15 2009.

Partiti, C.S.M. (1998) Caracterização de Materiais Magnéticos por Espectroscopia Mössbauer, I Escola Brasileira de Magnetismo, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Partiti, C.S.M.; Jorge F.O. (2006) Marcas da Ocupação Humana e Industrial, *Ciência Hoje*, n. 226, v. 38, p. 54-55.

Pegoretti, V.C.B. (2008) Síntese e Caracterização de Ferritas Dopadas com Estanho. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química – ICEX. (Dissertação de Mestrado).

Philip B. (2004) Ironing Out Algal Issues in the Southern Ocean. *Science*. April, p. 396-397.

Phipps, D. A. (1981) In *Effects of Heavy Metal Pollution on Plants*, ed. Lepp. N.W. Applied Science Publishers, London. p. 1-54.

Reisenauer, H.M. (1960) Cobalt and nitrogen fixation by a legume. *Nature*, London. 198, p. 375.

Repaske, R. and Repaske, A.C. (1976) Quantitative requirements for exponential growth of *Alcaligenes eutrophus*. *Appl. Environ. Microbiol.* 32, p. 585-591.

Resende, M.A.J; & Coey, J.M.D. (1986) The magnetic soils of Brasil. *Earth and Planetary Science Letters.* 78: p. 322-326.

Rechenberg H.R. (1995) Introdução a Espectroscopia Mössbauer. IFUSP, São Paulo (notas de aula).

Ronaldo J. Torres ; Denis M. S. Abessa ; Fernando C. Santos ; Luciane A. Maranhão ; Marcela B. Davanzo ; Marcos Roberto Lopes do Nascimento ; Mozeto, A. A. (2009) Effects of dredging operations on sediment quality: contaminant mobilization in dredged sediments from the Port of Santos, SP, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*, v. 9, p. 420-432.

Sadiq, M and Enfield, C.G. (1984) Solid Phase Formation and Solution Chemistry of Nickel. *Soil Science* 138, p. 262-270.

Sadiq, M and Enfield, C.G. (1984) Solid Phase Formation and Solution Chemistry of Nickel in Soils *Soil Science* 138, p. 335-340.

Santos et al. (2005) Heavy Metal Contamination in Coastal Sediments and Soils Near the Brazilian Antarctic Station, King George Island, *Pollution Bulletin* 50, p. 185-194.



Santos et al. (2007) Sediment Geochemistry in Coastal Maritime Antarctica (Admiralty Bay, King George Island): Evidence from Rare Earths and Other Elements, Marine Chemistry.

Shuman, L.M. (1979) Zinc, manganese, and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127, p. 10-17.

Sillanpaa, M. (1972) Trace Elements in Soils and Agriculture. *Soils Bulletin*. FAO, Rome.

Siever, R.; Grotzinger, J.; Jordan H. Thomas, J. H. (2005) Para Entender a Terra. Frank Press. New York.

Silva, W.; Matos, R.; Kristosch, G. (2002) Geoquímica e Índice de Geoacumulação de Mercúrio em Sedimentos e Superfície do Estuário de Santos. Cubatão (SP), *Quim. Nova* 25, p. 753-756.

Silva, W.; Matos, R.; Kristosch, G. (2006) Variabilidade Espacial e Sazonal da Concentração de Elementos-Traço em Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, Cubatão (SP), *Quim. Nova* 29, p. 256-263.

Silva, F. D. S.; Couceiro, P. R. C.; Fabris, J. D.; Goulart, A T.; Ker, J. C. (2005) Óxidos de Ferro Magnéticos de um Tufito da Região do Alto Paranaíba, MG. *Quím. Nova* vol 28. n.1 São Paulo.

Siqueira, G.; Braga, E.; Mahiques, M.M.; Aprile, F.M. (2006) Determinação da Matéria Orgânica e Razões C/N e C/S em Sedimentos de Fundo do Estuário de Santos – SP, Brasil, *LABOMAR* 39, p. 18-27.

S.M. Barros de Oliveira, C.S.M. Partiti, and Enzweiler, J. (2001) Ochreous laterite: A Nickel ore from Punta Gorda, Cuba. *Journal of South American Earth Sciences*, 14/3, p. 307 – 317.

Tabacniks, M. (2004). Técnicas de Raios X e de Feixe Iônico Aplicadas à Análise de Materiais.

Tiffin, L.O.; Mordvedt. J.J.; Giordano, P. and Lidsay, W. L. (1991) Micronutrients in Agriculture, eds. *Soil Sci. Soc. of America*, Madison. Cap. 9.

Velde, B. (1992) introduction to Clay Minerals, Chemistry, Origins, Uses and Environment Significance. London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras. Chapman & Hall.

Wallace, A.; Alexander, G.V. and Chaundhry, F.M. (1977) Phytotoxicity of cobalt, vanadium, titanium, silver, and chromium *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 8, p. 751.

Weber, M.D., Kloke, A. and Chr. Tjell, J. (1984) Processing and Use of Sewage Sludge, cds. L' Hermite, P. and Ott, H. Reidel, Dorodrecht, 371.

Wang, X. S. and Qin, Y. (2005) Correlation Between Magnetic Susceptibility and Heavy metals in Urban Topsoil: A Case Study From the City of Xuzhou, China. *Environ. Geol.* 49 p. 10-18.

Weinberg, E. D. (1964) *Microorganisms and Minerals*. Marcel Dekker, New York.

Welch, R.M. (1981) The biological significance of nickel. *J. plant Nutr.* 3, p. 345-356.

Young, R.S. (1979) *Cobalt in Biology and Biochemistry*. Academy Press, London.

Yen, T. F. (1972) Trace Substances in Environmental Health VI, p. 347.

## **13 – Apêndices**

## **13 – Argilominerais e carbonatos.**

### **13.1 – Argilominerais.**

Segundo definição adotada no final do século XIX, argilas são os menores constituintes do solo e de sedimentos em tamanho, com grãos menores que  $2\mu\text{m}$  de diâmetro. Atualmente, os argilominerais e outros minerais cujas estruturas cristalinas tem a forma de folhas são reunidos no grupo dos filossilicatos (filo=folhas), pois podemos ter outros minerais cujo tamanho de grão seja menos que  $2\mu\text{m}$  de diâmetro sem que sejam argilominerais, tais como, zeólitas, quartzo, óxidos e matéria orgânica. A origem dos filossilicatos vem de transformações químicas ou termais na superfície terrestre, sendo que estes ocorrem em uma faixa de temperatura que varia de 277K a 523K (Velde, 1992).

### **13.2 - Propriedades dos argilominerais.**

As principais características dos argilominerais são o pequeno diâmetro de seus grãos e o hábito cristalino deles, em forma de folha, habito este que se deve principalmente ao ânion  $\text{SiO}_4^-$ , que tem a capacidade de formar polímeros onde cada ânion  $\text{SiO}_4^-$ , contribui com uma carga negativa livre e espaços em sua rede cristalina formada pelo polímero que cria espaços de coordenação tetraédrica e octaédrica. A carga negativa livre e estes espaços são os responsáveis pela grande capacidade de adsorção e absorção de cátions metálicos pelos argilominerais. Estes fatores fazem com que os argilominerais tenham uma área superficial muito grande com relação a sua massa. Esta área superficial dá as propriedades de adsorção de água. As cargas superficiais na estrutura mineral atraem e adsorvem água entre suas folhas de modo que o espaço entre elas se torna um reservatório de água e cátions metálicos. A adsorção desta água em suas superfícies faz com que os argilominerais tenham uma maior tendência para permanecer em suspensão em meio aquoso e conseqüentemente eles podem ser facilmente transportados, apresentando assim comportamento coloidal.

### **13.3 - Intemperismo e transporte de argilominerais.**

Quando expostos à atmosfera, na interface rocha-atmosfera a estrutura dos silicatos se tornam instáveis devido as mudanças no meio no qual estes estão submetidos. As condições químicas são dominadas pela água. As conseqüências de tal ambiente é uma tendência à hidratação dos silicatos. Este hidratação ocorre durante uma transferência estrutural que solubiliza uma parte do mineral e hidrata o resíduo mais insolúvel.

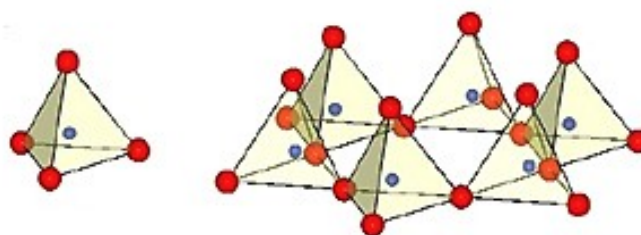
Embora grande parte dos argilominerais seja produzida por intemperismo, o principal efeito durante este processo é o da dissolução. A maior parte dos minerais em uma rocha é dissolvida integralmente na solução aquosa, sendo transportado para ambientes lacustres ou para o oceano. Só uma parte dos silicatos formados na rocha inicialmente é dissolvida de modo incongruente, onde temos a mudança de uma fase

mineral para outra com dissolução de alguns íons em solução aquosa, deixando para trás argilominerais e óxidos (principalmente  $\text{Fe}^{3+}$ ). Os argilominerais são transportados facilmente por uma longa distância devido ao seu pequeno tamanho de grão e a adsorção de água entre suas "folhas", o que permite que estes permaneçam em suspensão no líquido.

### 13.4 - Estrutura dos argilominerais.

As "folhas" que constituem a estrutura dos argilominerais são constituídas por 2 tipos de estruturas:

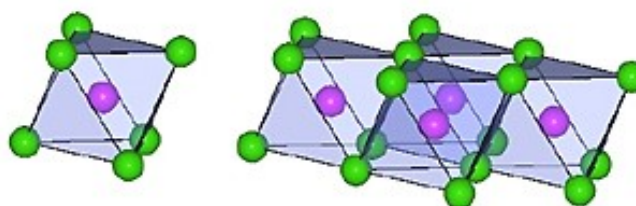
**tetraédricas:** Esta estrutura, em filosilicatos, é determinada através do cruzamento de duas unidades de  $\text{SiO}_2$ . Cada átomo de silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio formando um tetraedro (figura 3.1). Esta é a unidade básica da estrutura dos argilominerais. Os tetraedros são unidos por cátions de silício uns aos outros por meio de uma ligação covalente que compartilham um oxigênio apical, de acordo com as três leis de Pauling<sup>1</sup>, para minimizar a energia do arranjo estrutural, de modo que este seja estável. Estes oxigênios compartilhados formam uma cadeia de átomos ao longo da base da estrutura de unidades tetraédricas. Os oxigênios interligados são chamados oxigênios apicais. O tetraedros unidos formam uma ordem bidimensional de átomos, a base da estrutura de folha.



**Figura 13.1:** Estrutura tetraédrica e folha tetraédrica, no centro dos tetraedros temos átomos de si, nas arestas átomos de oxigênio.

**octaédricas:** As estruturas superpostas de folhas de  $\text{SiO}_4^-$  produzem sítios de coordenação octaédrica (6), que se alternam com os de coordenação tetraédrica (4). Com isso,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou íons de  $\text{Fe}^{2+}$ , que tem mesmo número de coordenação (6), e raio iônico, podem ocupar os sítios octaédricos, ligados aos oxigênios apicais (figura 13.2).

Ao contrário, os tetraedros, nos acoplamentos dos octaedros, o número de cations pode variar entre dois e três. Por exemplo, podemos ter 3 íons de  $\text{Mg}^{2+}$  apresentar ou 2 íons de  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos. Quando três íons estiverem presentes, a estrutura é chamada trioctaédrica, e quando dois cátions estiverem presentes, é chamado dioctaédrica. Estes dois tipos de ocupação dos octaedros são fundamentais para o esquema de classificação dos argilominerais.



**Figura 13.2:** Estrutura octaédrica e folha octaédrica, no centro dos octaedros temos átomos de Al ou Mg, nas arestas hidroxila ou oxigênio.

### 13.5 – Carbonatos.

Carbonatos constituem aproximadamente 20% da constituição da superfície terrestre, sendo muito comuns na forma de conchas, detritos carbonáticos de origem biológica e como cimento em sedimentos (Langmuir, 1997). São encontrados principalmente na forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) e em sua uma forma polimorfa, denominada aragonita.

Em menor quantidade encontramos carbonatos nas formas descritas no quadro 13.1:

Quadro 13.1: Carbonatos menos comuns encontrados na crosta terrestre (adaptado de Langmuir, 1997).

<b>Carbonato</b>	<b>Formula</b>
Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Magnesita	$\text{MgCO}_3$
Nesquehonita	$\text{MgCO}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$
Lansfordita	$\text{MgCO}_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$
Artinita	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Hidromagnesita	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Anhidrita	$\text{CaSO}_4$
Gipso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Siderita	$\text{FeCO}_3$
Rodocrosita	$\text{MnCO}_3$
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3$
Witherita	$\text{BaCO}_3$
Strontianita	$\text{SrCO}_3$
Cerrusita	$\text{PbCO}_3$
Ankerita	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
Otavita	$\text{NiCO}_3$

## 14 - Metais e compostos presentes na crosta terrestre.

Dez principais elementos (O com 45,6% da massa total, Si com 27,3%, Al com 8,36%, Fe com 6,2%, Ca com 4,6%, Na com 2,27%, K com 1,84% e por fim Mg com 2,76%, Ti e P (Choudhuri, 1997) constituem quase que 99% do total de elementos da crosta terrestre, sendo denominados elementos maiores. As concentrações individuais dos outros elementos da tabela periódica não excedem normalmente 100 µg/g (0,01% ou 100 ppm), sendo denominados elementos menores e os que não excedem 1000 µg/g (0,1% ou 1000 ppm), são denominados elementos traço. (Phipps, 1981) conforme tabela 14.1 e figura 14.1.

**Tabela 14.1:** Valores médios de concentração de elementos menores e elementos traço na crosta, em solos, em águas doces e na água do mar na ausência de fontes de contaminação em ppm (partes por milhão) e ppb (partes por bilhão). Exceção feita para o ferro, cuja concentração é representada em porcentagem do total, devido a sua abundância no meio (Phipps, 1981).

Elemento	Crosta	Solos	Água doce	Água do mar
	mg / kg (ppm)	mg / kg (ppm)	ug / l (ppb*)	ug / l (ppb*)
Ag	0,07	0,01 – 8	0,01 – 3,5	0,03 – 2,7
As	1,5	0,1 – 40	0,2 – 230	0,5 – 3,7
Cd	0,11	0,01 – 2	0,01 – 3	<0,01 – 9,4
Cr	100	5 – 1500	0,1 – 6	0,2 – 50
Cu	50	2 – 250	0,2 – 30	0,05 – 12
Fe	4,1%	4 – 55%	10 – 1500	0,03 – 70
Hg	0,05	0,01 – 0,5	0,0001 – 2,8	0,01 – 0,22
Mn	950	20 – 10000	0,02 – 130	0,03 – 21
Mo	1,5	0,1 – 40	0,03 – 10	4 – 10
Ni	80?	2 – 750	0,02 – 27	0,13 – 43
Pb	14	2 – 300	0,06 – 120	0,03 – 13
Sb	0,2	0,2 – 10	0,01 – 5	0,18 – 5,6
Se	0,05	0,01 – 2	0,02 – 1	0,052 – 0,2
Zn	75	1 – 900	0,2 – 100	0,2 – 48

\*Considerando que 1 litro de água tem massa de 1kg em qualquer ambiente.

(Número entre parênteses corresponde a massa do isótopo mais estável do elemento)

Grupo	Nova notação IUPAC CAS										13	14	15	16	17	18	Órbita	
1	2											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1 H 1,00794 1 +1 -1																	2 He 4,002602 2 0 K	
3 Li 6.941 2-1 +1	4 Be 9.012182 2-2 +2																10 Ne 20.1797 2-8 0	
11 Na 22.989768 2-8-1 +1	12 Mg 24.3050 2-8-2 +2																18 Ar 39.948 2-8-8 0	
19 K 39.0983 -8-8-1 +1	20 Ca 40.078 -8-8-2 +2	21 Sc 44.955910 -8-9-2 +3	22 Ti 47.88 -8-10-2 +4	23 V 50.9415 -8-11-2 +5	24 Cr 51.9961 -8-13-1 +6	25 Mn 54.93085 -8-13-2 +7	26 Fe 55.847 -8-14-2 +8	27 Co 58.93320 -8-15-2 +9	28 Ni 58.69 -8-16-2 +10	29 Cu 63.546 -8-18-1 +11	30 Zn 65.39 -8-18-2 +12	31 Ga 69.723 -8-18-3 +3	32 Ge 72.61 -8-18-4 +4	33 As 74.92159 -8-18-5 +5	34 Se 78.96 -8-18-6 +6	35 Br 79.904 -8-18-7 +7	36 Kr 83.80 -8-18-8 0	
37 Rb 85.4678 -18-8-1 +1	38 Sr 87.62 -18-8-2 +2	39 Y 88.90585 -18-9-2 +3	40 Zr 91.224 -18-10-2 +4	41 Nb 92.90638 -18-12-1 +5	42 Mo 95.94 -18-13-1 +6	(98) Tc -18-13-2 +7	44 Ru 101.07 -18-15-1 +8	45 Rh 102.90550 -18-16-1 +9	46 Pd 106.42 -18-18-0 +10	47 Ag 107.8682 -18-18-1 +11	48 Cd 112.411 -18-18-2 +12	49 In 114.82 -18-18-3 +3	50 Sn 118.710 -18-18-4 +4	51 Sb 121.75 -18-18-5 +5	52 Te 127.60 -18-18-6 +6	53 I 126.90447 -18-18-7 +7	54 Xe 131.29 -18-18-8 0	
55 Cs 132.90543 -18-8-1 +1	56 Ba 137.327 -18-8-2 +2	57 La 138.9055 -18-9-2 +3	72 Hf 178.49 -32-10-2 +4	73 Ta 180.9479 -32-11-2 +5	74 W 183.85 -32-12-2 +6	75 Re 186.207 -32-13-2 +7	76 Os 190.2 -32-14-2 +8	77 Ir 192.22 -32-15-2 +9	78 Pt 195.08 -32-16-2 +10	79 Au 196.96654 -32-18-1 +11	80 Hg 200.59 -32-18-2 +12	81 Tl 204.3833 -32-18-3 +3	82 Pb 207.2 -32-18-4 +4	83 Bi 208.98037 -32-18-5 +5	(209) Po -32-18-6 +6	(210) At -32-18-7 +7	(222) Rn -32-18-8 0	
87 Fr (223) -18-8-1 +1	88 Ra (226) -18-8-2 +2	89** Ac (227) -18-9-2 +3	104 Unq (261) -32-10-2 +4	105 Unp (262) -32-11-2 +5	106 Unh (263) -32-12-2 +6	107 Uns (262) -32-13-2 +7												
*Lantanídeos																	NOP	
**Actinídeos																	OPO	

Figura 14.1: Localização na tabela periódica dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (em laranja) e dos elementos essenciais em pequenas concentrações (em verde) (adaptado de Appelo e Postma, 2005).

A grande maioria dos elementos químicos presentes na natureza são encontrados na forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos, fosfatos e sulfatos, onde os 10 elementos mais abundantes acima listados ocorrem em grande parte na forma de óxidos como o  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$ .

Estes elementos formam a maior parte dos minerais constituintes de rochas, do solo e ainda resíduos de atividades antrópicas, tais como indústria, mineração, esgoto, lixo, entre outras, sendo ambos fontes de cátions e elementos cuja concentração e forma no meio depende de características físico-químicas deste. Logo ao estudarmos a forma, concentração e efeitos no ambiente de elementos químicos e seus cátions devemos levar em consideração sua fonte e o meio no qual estes se encontram, independentemente de sua origem, que seja antrópica ou natural.

## 14.1 - Metais pesados.

Metais pesados são elementos cuja densidade é maior que  $6 \text{ g/cm}^3$  (Phipps, 1981). Estes em geral apresentam efeitos adversos a saúde humana. Neste contexto se enquadram metais que estão associados com poluição e toxicidade, incluindo elementos essenciais aos seres vivos, quando em altas concentrações.

Estes elementos são o Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, As, Ni e Zn, sendo a toxicidade destes depende de sua concentração e biodisponibilidade, que está ligada a forma química dos compostos formados por estes no ambiente (Guimarães, 2007).



Os metais pesados se distinguem dos demais elementos, devido à sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis, participando com isso do ciclo biológico por meio da água, causando assim alterações nas interações entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, devido a sua capacidade de persistência, bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, causando sérios problemas para os organismos vivos (Tomazelli, 2003).

Os metais pesados são introduzidos no sistema aquático e conseqüentemente no sedimentar através da deposição atmosférica, erosão de rochas ou por fontes antropogênicas. Nurderg (1984) apud Molisani et al (1999).

#### **14.2 - Metais pesados como elementos menores e elementos traço.**

Os metais pesados fazem parte do grupo dos elementos traço. Todos os elementos traço são tóxicos para organismos vivos, quando presentes em excesso. Entretanto alguns como: B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn são essenciais em pequenas, mas críticas concentrações, para as plantas e Cu, Fe, I, Mg, Se e Zr para os animais de modo que o crescimento destes seja normal e saudável, mas, no entanto, são tóxicos em grandes concentrações. Um termo mais aceito recentemente é PTE (potentially toxic element). Entretanto, solos e depósitos sedimentares recentemente poluídos tem maior conteúdo de metais pesados no seu topo porque o intemperismo não operou em tempo suficiente para efetuar a redistribuição dentro do perfil (Alloways, 1995).

### **15 - Geoquímica dos metais pesados em ambientes aquáticos.**

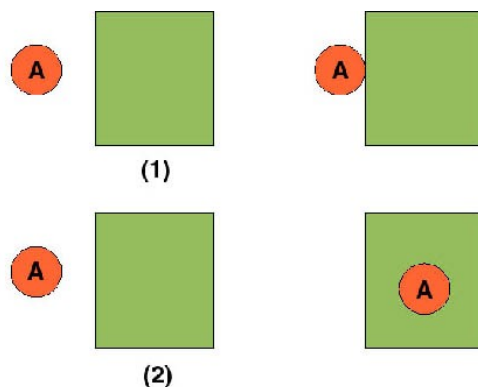
Não utilizaremos diretamente os cálculos geoquímicos a serem apresentados neste capítulo ao longo deste trabalho. A finalidade deste capítulo visa a apresentação dos conceitos que definem o estado de oxidação dos cátions, se incorporados ou não a argilominerais, óxidos, hidróxidos de ferro e matéria orgânica e sua contribuição para as propriedades magnéticas das amostras analisadas, de modo a poder estabelecermos correlações entre concentrações de elementos químicos detectados e quantificados e seus respectivos estados de oxidação.

Na água, os metais podem estar presentes em forma particulada, coloidal ou dissolvida, sendo constantemente redistribuídos durante esta fase de transporte (SHI et al, 1998) e, dependendo da forma química acumulados por seres vivos.

Os sedimentos tem importante papel no transporte e acumulação de contaminantes e frequentemente são empregados na determinação de fontes e formas de dispersão destes em ambientes aquáticos (rule 1986 apud santos et al, 2002).

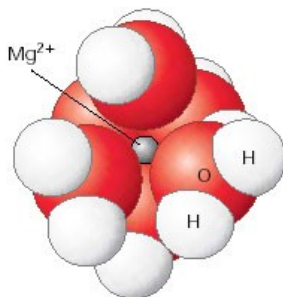
Os sedimentos em suspensão em ambientes fluviais são formados por: argilominerais, óxido e hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfatos, sulfetos, substâncias orgânicas e material biológico. Estes tem importante papel na quantidade de metais dissolvidos na coluna d'água, pois podem capturar metais através dos seguintes processos:

**Sorção:** este termo é usado para fenômenos de absorção (assimilação no volume) e adsorção (assimilação física, eletrostática ou química na superfície, co-precipitação ou solução sólida) por material particulado em suspensão, denominado sorvente, que nem sempre são facilmente distinguíveis (Moore e Ramamoorthy, 1984) (figura 15.1). A adsorção ocorre quando uma espécie química, denominada adsorvato, é atraída e capturada pela superfície externa de uma partícula sólida através de forças físico-químicas, denominada adsorvente, principalmente quando estas partículas possuem carga superficial negativa e elevada superfície específica, como os argilominerais, óxidos de ferro e matéria orgânica. A adsorção é chamada de adsorção física ou fisissorção quando a ligação entre o adsorvente e o adsorvato é regida por forças do tipo van der Waals, relativamente fracas e de quimissorção quando a ligação entre o adsorvente e o adsorvato é de natureza química, sendo de elevada energia livre e portanto, nem sempre reversível (Adamian et al, 2002).



**Figura 15.1:** Adsorção (1) e absorção (2) de uma espécie química (A) por um constituinte de sedimento.

Partículas com tamanho menor que 1µm de diâmetro podem ser transportadas por grandes distâncias na forma coloidal (figura 15.2) e possuem uma distribuição de carga superficial, apresentando assim um grande potencial sorvente de espécies químicas que estejam em solução n'água (Langmuir, 1997).



**Figura 15.2:** Cátion  $Mg^{2+}$  na forma coloidal sendo transportado pela água (extraído de Lodish et al, 2000).

### 15.1 - Reações de troca iônica (exchange).

As reações de troca iônica tem um importante papel na sorção de metais pesados (figura 15.3). Em condições naturais, os cátions absorvidos ou adsorvidos por argilominerais, óxidos, hidróxidos e matéria orgânica são os normalmente encontrados em ambiente aquoso, como o  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , etc. Se a concentração de metais pesados aumenta no meio aquoso como resultado de contaminação antrópica, a sua acidez aumenta, o que leva a mobilização e conseqüentemente à troca dos cátions absorvidos ou adsorvidos pela superfície.

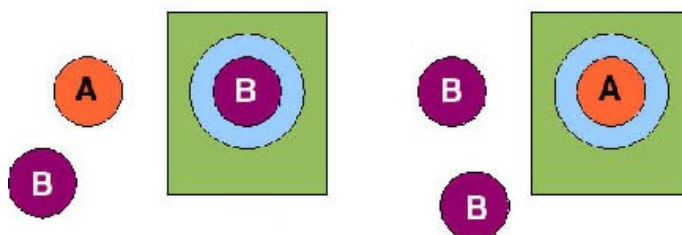


Figura 15.3: Reação de troca iônica.

### 15.2 - Complexação e precipitação de metais pesados.

Esta se deve a formação de compostos insolúveis, que depende principalmente do pH do meio, conteúdo de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, potencial de oxi-redução, propriedades superficiais das partículas em suspensão conforme listado abaixo:

- Oxidação de componentes reduzidos, tais como Fe, Mg e sulfetos.
- Redução de metais de alta estado de oxidação pela interação com matéria orgânica, Se e Ag.
- Redução de sulfato para sulfeto do Fe, Cu, Ag, Zn, Hg, Ni, As e Se que se precipitam como sulfetos.
- Reações tipo alcalina na qual os elementos Sr, Mn, Fe, Zn, Cd são precipitados pelo aumento do pH.
- Adsorção ou co-precipitação de íons metálicos com óxidos de Fe e Mn em argilas e matéria orgânica.

### 15.3 – Adsorção, propriedade de superfície e capacidade de troca catônica (CTC).

A capacidade de adsorção de óxidos, argilominerais e matéria orgânica depende das propriedades superficiais do material em suspensão e da capacidade de troca catiônica. A importância das propriedades de superfície aumenta com o aumento da área por unidade de massa  $S_A$ , dada em  $m^2/g$ , e do número de sítios de carga por unidade de área  $N_s$  deste, dada em número de sítios de carga por unidade de área, em  $nm^2$  conforme tabela 15.1.

**Tabela 15.1:** Capacidade de troca catônica (CTC) da área por unidade de massa  $S_A$  e número de sítios de carga por unidade de área  $N_s$  para vários tipos de materiais encontrados em sedimentos (extraído de Langmuir, 1997).

Mineral	$S_A$ ( $m^2/g$ )	$N_s$ (sítios de carga/ $nm^2$ )
$\alpha$ -FeOOH (goethita)	45 - 169	2,6 - 16,8
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	1,8	5 - 22
Fe(OH) <sub>3</sub> n(H <sub>2</sub> O) (ferridrita)	250 - 306	20
MnO <sub>2</sub>	180	18
SiO <sub>2</sub> (quartzo)	0,14	4,2 - 11,4
SiO <sub>2</sub> (gel)	53 - 292	4,5 a 12
$\alpha$ -Al(OH) <sub>3</sub> (gibisita)	120	2 - 12
$\gamma$ - Al(OH) <sub>3</sub> (bayerita)	156	6 - 9
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	5 - 19,8	5,8
caulinita	10 - 38	1,3 - 3,4
ilita	65 - 100	0,4 - 5,6
montmorillonita	600 - 800	0,4 - 1,6
Matéria orgânica em solos*	260 - 1300	2,31

\* Depende do valor do pH do meio.

O número de sítios de carga, e conseqüentemente a carga superficial do material em suspensão aquosa independe da composição da solução. Apenas a matéria orgânica depende do pH (Langmuir, 1997).

A capacidade de troca catiônica (CTC), e conseqüentemente, a capacidade de adsorção e absorção de partículas sólidas em suspensão ou na superfície sedimentar depende fundamentalmente do tamanho e de suas propriedades de superfície (Langmuir, 1997), sendo definido por:

$$CTC = N_s \cdot S_A \cdot 0,1661$$

onde  $N_s$  é dado em número de sites/ $nm^2$ ,  $S_A$  é a área por unidade de massa ( $m^2/g$ ) e a capacidade de troca, daqui para diante denominada CTC, é medida em  $meq/100g^1$  de sorvente.

Partículas com tamanho inferior a 2 $\mu m$ , tais como argilominerais, óxidos, hidróxidos e matéria orgânica tem grande capacidade de troca. Na tabela 15.2 temos as CTC, em  $meq/1000g$  de como argilominerais, óxidos, hidróxidos e matéria orgânica comumente encontrados em solos e sedimentos.

<sup>1</sup>meq/l: unidade de concentração. Miliequivalentes por litro, onde 1 meq/l = 1mmol/l (mmol/l = 10<sup>-3</sup> mol/l).

**Tabela 15.2:** CTC de materiais encontrados em solos e sedimentos. Em branco, argilominerais. Em cinza: óxidos de ferro. Em tom mais escuro: Matéria orgânica (adaptado de Appelo e Postma, 2005).

	CTC (meq/kg)
<b>Caulinita</b>	30 - 150
<b>Halosita</b>	50 - 100
<b>Montmorilonita</b>	800 - 1200
<b>Vermiculita</b>	1000 - 2000
<b>Galuconita</b>	50 - 400
<b>Ilita</b>	200 - 500
<b>Clorita</b>	100 - 400
<b>Alofano</b>	Maior que 1000
<b>Goethita e Hematita</b>	Maior que 1000 , para pH > 8,3
<b>Matéria orgânica</b>	1500 - 4000 , para pH = 8 para outros valores de pH: $CTC = (510 \cdot pH) - 590$ por kg de carbono de origem orgânica.

#### 15.4 - Reações de oxidação e redução em ambiente aquoso.

Processos de oxidação e redução exercem um importante papel na concentração de  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ , e cátions de metais pesados em meio aquoso.

Estes processos também determinam o destino de poluentes como nitrato que são lixiviados de terras agrícolas e metais pesados de origem industrial, urbana e provenientes de drenagens de áreas de mineração.

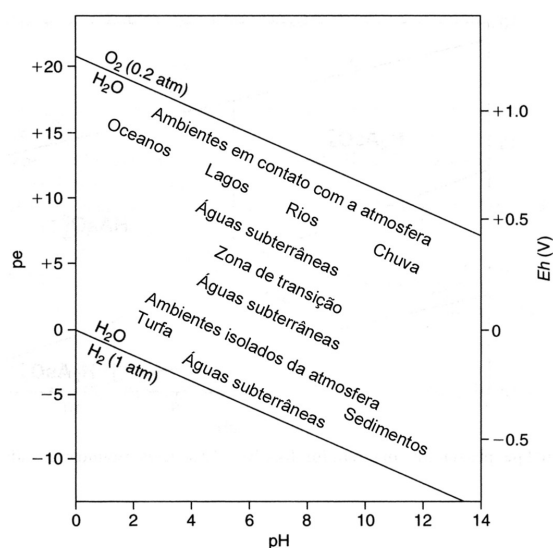
Reações de oxidação e redução ocorrem através da transferência de elétrons entre átomos e compostos químicos de forma que estes atinjam o equilíbrio termodinâmico para uma dada condição do meio no qual ela ocorre, tais como temperatura, concentração e principalmente o  $E_h$  e pH (Appelo e Postma, 2005).

Os diagramas  $E_h$ -pH indicam em que condições de potencial, denominado  $E_h$  e pH um sólido ou íon é termodinamicamente estável a uma dada temperatura. A medida do  $E_h$  é uma medida de atividade iônica. Para concentrações muito pequenas de um determinado íon é considerada numericamente igual à sua concentração em  $mol \times l^{-1}$  sendo que, a maioria dos trabalhos publicados sobre os diagramas  $E_h$ -pH se referem à temperatura de 300K. (Adamian, R. et al, 2002).

O tipo de reação depende fundamentalmente do ambiente. A geoquímica do ambiente é definida pelo tipo e quantidade de argilominerais, óxidos, hidróxidos e matéria orgânica presentes. A bioquímica é definida pela concentração de e matéria orgânica no meio aquoso. Esta define qual vai ser a participação de organismos, como por exemplo das bactérias que reduzem o sulfato contido em matéria orgânica e produzem pirita ( $FeS$ ).

Cada ambiente, marinho, lacustre, lagunar, mangue ou praia, tem seu próprio ciclo de reações e formação de compostos específicos, determinados pelos diagramas  $E_h$ -pH.

Na figura 15.4 vemos um diagrama  $E_h$ -pH que delimita a faixa de reações de oxidação e redução possíveis em ambientes naturais.



**Figura 15.4:** Região de estabilidade no diagrama Eh-pH para diversos tipos de ambientes (adaptado de Appelo e Postma, 2005).

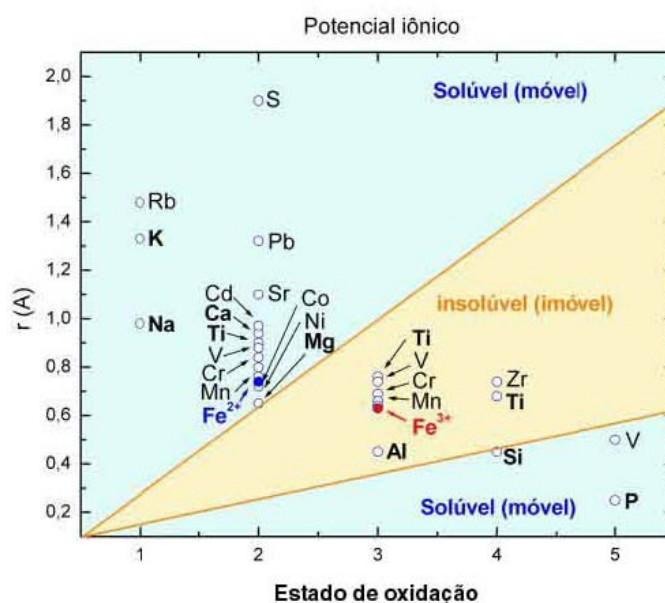
### 15.5 - Mobilidade e afinidade catiônica.

A mobilidade é definida como a capacidade de um determinado cátion de um elemento permanecer em solução aquosa. Quanto maior a mobilidade maior sua capacidade de permanecer em solução. Esta é definida pelo estado de oxidação que é dependente do  $E_h$  e pH do ambiente. Na tabela 15.3 vemos as relações entre o tipo de ambiente (oxidante ou redutor), o pH e a mobilidade de elementos químicos maiores (em negrito), menores e traço em ambiente aquoso:

**Tabela 15.3:** Mobilidade de elementos químicos maiores, menores e traço em ambiente aquoso em função deste ser oxidante ou redutor e em função do pH (extraído de Kabata-pendias, 2001).

Mobilidade	ambiente	pH	Elemento
Alto	Oxidante	Ácido	Br e I
		Neutro ou alcalino	Br, F, I, Mo, Se, V, W e Zn
	Redutor		Br e I
Médio	Oxidante	Ácido	Mo, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag e Zn
		Principalmente ácido	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg e Ni
	Redutor		As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, e V
Baixo	Oxidante	Ácido	Ba, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Rb, Si e Ti
		Neutro ou alcalino	Ba, Bi, Co, Cu, Ge, Mn, Ni, Pb, Si e Zr
Muito baixo	Oxidante	Ácido	Al, Au, Cr, Fe, Ga, Os, Pt, Sc, Sn, Ta, Ti e Zr
		Neutro ou alcalino	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Ti e Zr
	Redutor		Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, V Zn e Zr.

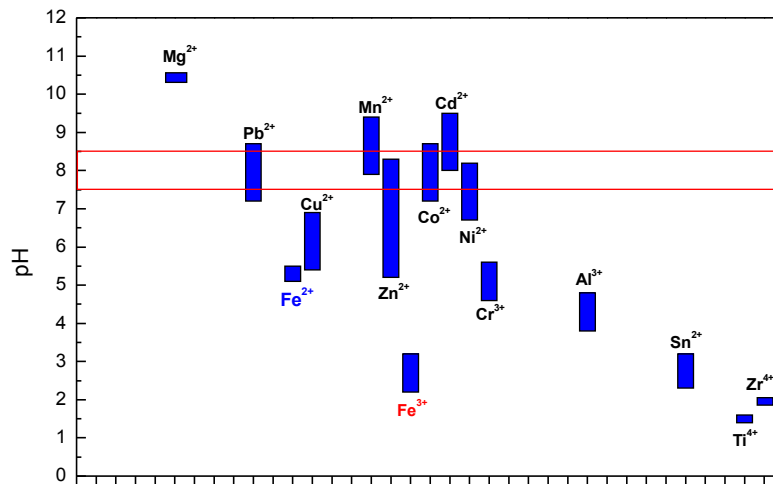
Uma maneira de medir a mobilidade catiônica é a partir de seu potencial iônico, visto na figura 15.5, que determina o grau de hidratação de um íon, que é dado pela razão de sua carga  $Z$  pelo raio  $r$ . Os elementos com valor de  $(Z/r) < 3$  são solúveis, permanecendo em solução durante o processo de intemperismo e transporte, aqueles com  $3 < (Z/r) < 9$  são precipitados e aqueles com  $(Z/r) > 9$  formam complexos solúveis (Choudhuri, 1997).



**Figura 15.5:** Os cátions móveis (que permanecem em solução) estão nas regiões em azul e os imóveis (que formam precipitados) na região em laranja, em negrito, elementos mais comuns na crosta terrestre, em azul,  $\text{Fe}^{2+}$ , em vermelho,  $\text{Fe}^{3+}$ .

A razão  $Z/r$  depende também do pH e Eh do meio, pois estas determinam o estado de oxidação e conseqüentemente os valores de  $Z$  e  $r$  de um determinado cátion e com isso sua mobilidade, que é o fator que estabelece a distância que estes podem ser transportados, permitindo determinar a sua fonte, e características do meio onde estes se encontram.

A precipitação e conseqüente imobilização de óxidos e hidróxidos ocorre em um intervalo de pH específico (Kabata-pendias, 2001). Na figura 15.6 vemos o intervalo de pH onde ocorre a precipitação de óxidos e hidróxidos de elementos maiores e seus elementos traço associados, notar que o pH da água do mar é ao redor de 8 (região delimitada em vermelho).



**Figura 15.6:** Intervalos de precipitação de cátions em solução em função de pH do meio (extraído de Kabata-pendias, 2001). A região delimitada em vermelho corresponde a faixa de valores de pH da água do mar.

A contaminação das águas por ação antrópica causa redução de pH, causando precipitação e conseqüente imobilização de cátions de óxidos de elementos pesados, aumentando sua concentração em solos e sedimentos.

Afinidade catiônica é definida como a associação entre cátions de elementos maiores e cátions de elementos menores e elementos traço. Esta associação ocorre devido a semelhança de carga elétrica e raio iônico, podendo haver substituição do cátion do elemento maior pelos cátions de elementos menores e elementos traço em argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro e matéria orgânica, tanto na forma adsorvida como na absorvida e complexada.

Na tabela 15.4 vemos a associação entre os cátions de elementos traço com íons de elementos maiores em função do estado de oxidação destes em fase aquosa.

**Tabela 15.4:** Cátions de elementos menores e traço que ocorrem associados ou substituindo íons de elementos maiores em função do estado de oxidação destes em fase aquosa (extraído de Kabata-pendias, 2001). Destacando em negrito as substituições e associações possíveis com os cátions de **Fe<sup>3+</sup>** e **Fe<sup>2+</sup>**.

Elemento maior	Elementos menores e traços associados
Na <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Se <sup>3+</sup>
Al <sup>3+</sup>	Be <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Y <sup>3+</sup>
Si <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , W <sup>6+</sup> , U <sup>4+</sup>
Fe <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup> , V <sup>4+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>4+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Pb <sup>4+</sup> , W <sup>6+</sup> , U <sup>6+</sup>



## **16 - Minerais, rochas e sedimentos como fontes de metais traço e metais pesados.**

Muitos minerais são fontes de metais traço e metais pesados, que são liberados a partir do intemperismo físico e químico das rochas.

Os mecanismos de intemperismo são baseados nas seguintes reações:

- Dissolução: minerais solúveis em fase aquosa.
- Hidratação: minerais que aumentam de volume em função do conteúdo de água.
- Hidrólise: reação de minerais com a água tendo como consequência a produção de íons e compostos insolúveis.
- Oxidação: incorporação de O ou aumento de carga elétrica positiva.
- Redução: remoção de O ou redução de carga elétrica positiva.
- Carbonização: incorporação de CO<sub>2</sub>.

Todas as reações acima descritas são controladas pelo equilíbrio químico do meio, definido pelo diagrama Eh-pH.

No quadro 16.1 vemos a susceptibilidade ao intemperismo de diversos minerais freqüentemente encontrados na natureza.

**Quadro 16.1:** Mineral de origem, metais presentes e susceptibilidade ao intemperismo.

<b>Mineral</b>	<b>Elemento traço</b>	<b>Susceptibilidade ao intemperismo</b>
<b>Olivina</b>	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Alta
<b>Hornblenda</b>	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Alta
<b>Augita</b>	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Alta
<b>Biotita</b>	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga	Alta
<b>Apatita</b>	Terras raras, Pb, Sr	Alta
<b>Anortita</b>	Sr, Cu, Ga, Mn	Alta
<b>Andesito</b>	Sr, Cu, Ga, Mn	Alta
<b>Oligoclássio</b>	Cu, Ga	Média
<b>Albita</b>	Cu, Ga	Média
<b>Granada</b>	Mn, Cr, Ga	Média
<b>Ortoclásio</b>	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga	Média
<b>Muscovita</b>	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V	Média
<b>Titanita</b>	Terras raras, V, Sn	Baixa
<b>Ilmenita</b>	Co, Ni, Cr, V	Baixa
<b>Magnetita</b>	Zn, Co, Ni, Cr, V	Baixa
<b>Turmalina</b>	Li, F, Ga	Baixa
<b>Zircão</b>	Hf, U	Baixa
<b>Quartzo</b>	ausentes	Baixa

### 16.1 - Solos como fonte de cátions e metais.

Os solos são uma fonte de metais e, também, um fator de penetração para metais contaminantes. Em solos neutros e alcalinos,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , são íons dominantes, mas em solos ácidos,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  se tornam importantes. Nestes solos, muito comuns em regiões de clima úmido, temos a insolubilização do P e remoção do Ca, Mg e K, por substituição iônica e lavagem progressiva pela água contida neste. O Ca, Mg e K são substituídos inicialmente pelo  $\text{H}^+$  que dá a reação ácida do solo, sendo este adsorvida pelos colóides do solo (argilas, que são partículas menores que 0,002 mm de tamanho e grande superfície específica, extremamente ativas do ponto de vista químico, servindo como elemento de troca e catalisadores de reações químicas do solo). Com o prosseguimento do processo o  $\text{H}^+$  adsorvido nos colóides é substituído pelo Al, que é tóxico para a maior parte das plantas cultivadas (Lepsch, 1980).

## 17 - Efeitos de metais em ecossistemas e na saúde humana em função do estado de oxidação.

### Cromo (Cr)

Países com altos níveis de **Cr** em solos tem baixas taxas de mortalidade devido a doenças cardiovasculares (Anderson, 1981 Cannon et al, 1970), mas no caso de alta concentração pode ser tóxico e carcinogênico (Levis et al, 1982, Furst et al, 1980). Muitos dos solos com pH acima de 8,0 tem mais **Cr** que **Ni**.

O **Cr** pode existir em vários estados de oxidação, mas o mais estável é o  $\text{Cr}^{3+}$ . Cary et al, (1977) observaram a partir de adições de **Cr** solúvel nas formas  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{4+}$  que o **Cr** encontrado nos solos estava presente como óxidos hidratados de  $\text{Cr}^{3+}$ . Nos solos o  $\text{Cr}^{3+}$  é dominante (Alloways, 1995).

### Níquel (Ni)

O **Ni** apresenta mobilidade média em ambiente oxidante e muito baixa a imóvel em meio neutro a alcalino, associa-se com **Mg** e **Co** em rochas máficas e ultramáficas e com **Co**, **Cu** e **Pt** em minerais sulfetados.

O **Ni** pode ocorrer em outros estados de oxidação mas somente  $\text{Ni}^{2+}$  é suficientemente estável para ser encontrado em solos (Alloways, 1995). O **Ni** pode trocar metais essenciais em processos metabólicos. Durante o século 19, várias ligas de **Ni** foram obtidas e sua resistência à corrosão resultou no uso em motores de veículos, armamentos, etc. Algumas das utilizações mais recentes do **Ni** incluem baterias e componentes eletrônicos (Alloways, 1995). O **Ni** metálico é bom condutor de eletricidade e de calor e tem papel essencial nos processos metabólicos de plantas, para o crescimento de alguns microorganismos. Parece ser necessário para o crescimento de algas marinhas é elemento essencial para animais e para o metabolismo humano, mas seu papel preciso ainda não está completamente esclarecido (Repaske et al, 1976, Van Baalen et al, 1978, Oliveira et al, 1986, Welch, 1981). Como os outros elementos-traço, o **Ni** pode, em excesso, ser tóxico e carcinogênico (Levis et al, 1982, Furst et al, 1980).

Dependendo de seu estado físico ou químico tem efeitos muito diversos sobre o organismo humano, devendo ser diferenciado entre pó metálico, compostos solúveis, insolúveis e inorgânicos.

Concentrações elevadas em soluções nutritivas, levam a obstruções no crescimento e a alterações dos tecidos pulmonares, além de causar nanismo, retardamento na formação óssea, anacefalia, fratura cerebral, pálpebra aberta e fenda palatinal em fetos e recém nascidos. Em adultos pode causar tumores intramusculares e subcutâneos e câncer renal maligno (Guberlet, 1996).

Na forma orgânica solúvel em lipídios ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), causa pneumonites, hemorragia cerebral e edemas, atacando também o fígado, o rim e o baço

A química do **Ni** em solos é mais simples do que a do **Cr** e é baseada no íon  $\text{Ni}^{2+}$ . A ferrita de Ni ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) é uma das fases sólidas que pode ocorrer em solos (Sadiq et al, 1984).

## Cobre (Cu)

O **Cu** é um dos mais importantes e essenciais elementos para plantas e animais. A abundância média de **Cu** na litosfera é de, 700 µg/g (700 ppm), enquanto valores publicados para a crosta terrestre são de 20 µg/g. Este apresenta mobilidade média em ambiente oxidante e imóvel em ambiente redutor, alta em meio ácido e baixa em meio alcalino ou neutro.

São fontes naturais de **Cu** os minerais sulfetados como a calcopirita, bornita e calcocita e os óxidos, como a cuprita, a malaquita e a azurita.

O excesso de **Cu** é tóxico para humanos e a doença decorrente é conhecida como doença de Wilson (1912) (Alloways, 1995). Abundância de **Cu** em solos e nas plantas é menor que a do **Zn** a não ser que o solo esteja contaminado com poluição industrial com **Cu**. Solos com alta taxa de material orgânico podem ser deficientes em **Cu**, se considerado o crescimento vegetal.

O íon  $\text{Cu}^{2+}$  é o dominante na fase sólida de solos ácidos ocorrendo em outras formas em função do pH do solo (Mattigod et al, 1977). Em solos que contêm de 20 µg/g de **Cu**, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  pode ocorrer adsorvido na superfície do mineral ou na forma de precipitados com silicatos ou íons organicamente complexos (Lindsay, 1979, Mc Bride, 1981, McLarem, 1973, Shuman, 1979).

## Manganês e Cobalto (Mn e Co)

**Mn** e **Co** são elementos importantes para a nossa civilização industrial e também para a manutenção da vida. **Mn** tem importantes aplicações na indústria, baterias elétricas; o **Co** tem sido usado por séculos na confecção de pigmentos azuis e em vidros. Ambos são importantes em organismos vivos: **Mn** em microorganismos e plantas, **Co** em alguns microorganismos e animais. Problemas de poluição do meio ambiente com estes dois elementos químicos são relativamente insignificantes, comparados com aqueles associados a outros materiais pesados (Alloways, 1995).

O **Mn** é um elemento essencial e pouco tóxico. É industrialmente aplicado no processamento de ligas Fe-Mn, Al-Mn, Mn-Mg e Mn-Cu, além de ser usado como aditivo para ração animal, fertilizantes, tintas, secadores, seladores de madeira e produção de pilhas e baterias, onde este atua como despolarizador. O **Mn** é imobilizado em ambiente oxidante na forma de  $\text{Mn}^{4+}$  e de baixa mobilidade nos demais, na forma de  $\text{Mn}^{2+}$ , o **Mn** se acha associado ao **Fe** e ao **Mg** em silicatos.

Emissões na forma de  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  surgem principalmente da extração e do tratamento metalúrgico de minérios, bem como durante a produção de ferro e aço e, da emissões de gases de escape de veículos.

Nas plantas, a toxidade de **Mn** aparece juntamente com a do **Al**, em solos ácidos na forma de alterações de crescimento, cloroses (aparecimento de manchas esbranquiçadas ou amareladas em folhas e caules devido a falta de clorofila) e necrose na borda de folhas, formação de manchas e deformações (Guberlet, 1996). Os efeitos biológicos mais comuns são encontrados em plantas expostas ao excesso natural de **Mn** no solo, particularmente em épocas de cheias (inundações) (Alloways, 1995).

O **Co** apresenta mobilidade média em ambiente oxidante e baixa a imóvel em ambiente neutro ou alcalino. Sua mobilidade é alta em ambientes ácidos, o que pode ocasionar uma dispersão anômala deste por grandes áreas. Este apresenta-se associado ao **Fe** em minérios, nódulos de Manganês, meteoritos, águas doces e salgadas, solos, plantas e animais.

A importância do **Co** em sistemas biológicos de plantas é devido ao seu papel na fixação de nitrogênio (Ahmed et al, 1959, Reisenauer, 1960) é essencial para as algas azuis (Young, 1979). O estado de oxidação dominante é o  $\text{Co}^{2+}$ .

Todas as rochas da crosta terrestre contêm **Mn** em concentrações que são geralmente maiores que os dos outros elementos, exceto o **Fe**. Isto porque o **Mn** está principalmente presente como substituto para o  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios octaédricos de estruturas de minerais silicatos (Reisenauer, 1960).

### **Vanádio (V)**

A principal fonte de **V** na natureza são os minerais máficos de áreas onde ocorrem rochas de natureza básica e ultrabásica. É de maneira geral móvel no solo e seu grau de mobilidade depende dos seguintes fatores:

- 1 – presença de agentes redutores.
- 2 - concentração de elementos que formam compostos com o **V**, por exemplo o **C**.
- 3 – presença de íons ou **Fe** (Goldshmidt, 1958).

O **V** tem vários e importantes usos na metalurgia e fabricação de tintas, sendo que em todos estes casos a quantidade usada de **V** é pequena e representa um potencial pequeno de risco para o meio ambiente (Alloways, 1995). As maiores fontes antropogênicas de enriquecimento de **V** nos solos são a queima de combustíveis fósseis e a perda nos processos industriais (Wallace et al, 1977, Adriano et al, 1980, Jastrow et al, 1980), a combustão do carvão e petróleo representam a maior fonte de enriquecimento de **V** na biosfera (Bertine et al, 1971). O **V** pode ser retido no solo principalmente em associação com a matéria orgânica (Jacks, 1976).

Agentes redutores tais como matéria orgânica são importantes no ciclo do **V** no solo (Alloways, 1995). Ele é um micronutriente para algas verdes e microalgas marinhas. Relatos de poluição por **V** são muito raros (Pivet, 1983).

Há uma falta de informação sobre a forma e o comportamento do **V** nos solos, durante a sua formação, onde  $\text{V}^{3+}$  na sua rede mineral é oxidado a  $\text{V}^{5+}$  (Yen, 1972).

### **Zinco (Zn)**

O **Zn** é um elemento traço essencial para animais e plantas, ele atua na catálise ou como componente estrutural em enzimas no metabolismo da energia.

Deficiência de **Zn** em humanos e animais causa dificuldade na alimentação, lesões na pele, deficiência de crescimento, entre outros males (Alloways, 1995).

O conteúdo de **Zn** em solos é dependente da composição das rochas (Kabata-Pendias et al, 1992, Graham, 1953, Sillanpaa, 1972). A queima de combustíveis fósseis e fundição de metais não ferrosos são as maiores fontes de **Zn**, contribuindo para a

poluição do ar (Kabata-Pendias et al, 1992) , sendo que o **Zn**, tem alta mobilidade em qualquer meio.

A descontrolada utilização de detritos de esgoto na agricultura leva a uma acumulação de **Zn** e outros metais pesados no solo e constituem risco permanente para plantas e animais (Weber, 1984).

Alguns pesticidas contém concentrações de **Zn** de até 25%, constituindo fonte de aumento de concentração de **Zn** nos solos.

A matéria orgânica nos solos é uma fator que afeta o comportamento do **Zn** no solo. Ácidos orgânicos de baixo peso molecular podem formar complexos solúveis quelantes com **Zn** aumentando a sua mobilidade (Alloways, 1995). O  $Zn^{2+}$  parece ser a forma predominante na qual o **Zn** é absorvido pelas raízes das plantas, além do **Zn** hidratado e compostos complexos quelantes orgânicos de **Zn** (Kabata-Pendias et al, 1992, Lonergan,, 1975, Tiffin, 1991 Weinhberg, E, 1964).

Os fatores que afetam a solubilidade de **Zn** em solos e que tem sido estudados são: conteúdo total, pH, matéria orgânica, posição de adsorção e atividade microbiana. Outros fatores como condições climáticas e interações entre **Zn** e outros macro e micronutrientes no nível do solo e das plantas podem também afetar a solubilidade do **Zn**.

A soma total de **Zn** nos solos é distribuída da seguinte forma:

- 1 – Íons livres de  $Zn^{2+}$  e organocomplexos de **Zn**.
- 2 – **Zn** adsorvido em fração coloidal do solo, compostos de partículas de argila, hidróxidos de Fe e Al.
- 3 – Minerais secundários e complexos insolúveis da fase sólida do solo (Alloways, 1995).

O **Zn** é tido como tóxico para as plantas. Na indústria ele é utilizado principalmente na galvanização de produtos de ferro e aço e o pó de **Zn** é utilizado como produto de pigmentação ou redução. O **Zn** é retirado da atmosfera sob a forma de deposição seca. Para este elemento observa-se um decréscimo contínuo das concentrações de poluentes urbanos e industriais no ar segundo a distância das fontes emissoras. O excesso de **Zn** na água tem por conseqüências graves para os peixes, causando lesões citológicas em suas brânquias. Altos índices de **Zn** são indicadores de poluição industrial e urbanização intensa. Em solos as populações de bactérias diminuem sensivelmente devido a inibição enzimática causada por este metal (Guberlet, 1996).

O **Zn** pode ser considerado junto com o **Cd** um metal muito móvel e biodisponível, que pode ter efeito cumulativo em colheitas e dietas humanas, portanto o conhecimento dos efeitos a curto e longo prazo da deposição nos solos e dispersão na atmosfera são urgentemente necessários (Alloways, 1995).

## Arsênio (As)

As fontes de **As** são os resíduos de mineração e intemperismo de rochas que contém galena, calcopirita, pirita e arsenopirita.

**As** é conhecido por propriedades tóxicas de seus compostos. Felizmente, há uma grande diferença entre estes compostos e as espécies mais comumente encontradas em solos, que não são as mais tóxicas (Alloways, 1995).

O principal uso de compostos de **As** é nos pesticidas que são a principal fonte de contaminação de solos, além da mineralização e a atividade industrial. O uso de compostos de **As** em pesticidas está em declínio, tendo sido reduzido à metade de 1970 a 1980 (Alloways, 1995).

O **As** difere dos metais pesados mais comuns porque a maioria de seus compostos orgânicos são menos tóxicos do que os seus compostos inorgânicos (Alloways, 1995). Níveis altos de **As** no solo estão sempre associados a presença de minerais que contém **S**, como a pirita (Alloways, 1995) e a galena, calcopirita e arsenopirita.

Pequenas quantidades de compostos orgânicos de **As** são usados como aditivos alimentares para obter crescimento de frangos e suínos (Alloways, 1995). Os solos tem sido menos afetados pelo acúmulo de **As** do que os sedimentos aquáticos, a não ser que arsenato de chumbo tenha sido usado no local. A mobilidade do **As** em sedimentos aquáticos parece ser reduzida pela presença de óxidos e hidróxidos de **Fe** e **S**.

As fontes naturais de **As** no solo são principalmente óxidos e **S** contidos nos minerais. Resultados importantes na redução de toxicidade do **As** no solo foram obtidos com a adição de compostos de **Al**, **Fe**, **Zn**, **S**, **Ca** e matéria orgânica. Na Polônia, verificou-se que a concentração de **As** em vegetais varia com a proximidade de fontes de poluição industrial (Dudka et al, 1992).

Enquanto as principais características da química do **As** em solos tem sido investigadas, os detalhes dos vários processos envolvidos não tem sido determinados com precisão. As dificuldades envolvendo a identificação e quantificação das várias espécies de compostos de **As** em solos são ainda o maior problema, a prevenção de problemas por intoxicação em humanos e animais requer orientação fundamentada na real ou potencial concentração de espécies de **As** (Alloways, 1995).

Felizmente, em sistemas terrestres a contaminação de alimentos a partir dos solos é comparativamente rara. Entretanto, as relações entre **As**, solo e água precisam ser completamente determinadas.

**As** é encontrado no estado de oxidação  $As^{5+}$  nos solos e também no estado  $As^{3+}$ . Cerca de 200 minerais contém **As** já foram encontrados com aproximadamente 60% de arsenatos e 20% de sulfidos e sulfossais e os restantes 20% incluem arsenidos, arsenitos, óxidos e **As** elementar (Onishi, 1969). A forma mais comum de **As** mineral é a arsenopirita ( $FeAsS$ ) (Boyle et al, 1973).

### **Alumínio (Al)**

As emissões de **Al** originam-se tanto de processos de combustão quanto das indústrias química e siderúrgica. Comprovadamente, emissões elevadas de **Al** podem ter efeitos tóxicos em plantas, tais como: retardamento de crescimento, descoloração de tronco e folhas e lesões no sistema radicular. No ser humano a inalação de vapor, poeira ou fumaça pode causar pneumonia fibrinosa, lesões no coração e em casos extremos aglomeração das microfibrilas celulares originando uma incapacidade funcional nervosa (Guberlet, 1996).

### **Titânio (Ti)**

O **Ti** é um metal amplamente disseminado. Efeitos nocivos são somente conhecidos para o pulmão e para a pele e devem ser creditados aos ânions destes elementos (Guberlet, 1996). as fontes naturais de **Ti** são as rochas ígneas (graníticas, máficas e alcalinas).

### **Sódio (Na)**

A principal fonte de **Na** em rochas são os feldspatos que constituem as rochas graníticas (feldspato sódico).

### **Potássio (K)**

O **K** é um elemento de baixa mobilidade tendo por fonte feldspatos potássicos e micas, que são os minerais constituintes de rochas graníticas.

### **Molibidênio (Mo)**

O **Mo** tem alta mobilidade em ambiente oxidante e ácido, muito alta em ambiente neutro e alcalino e imóvel em ambiente redutor, ocorre associado ao **Cu** e ao **Re**.

### **Magnésio (Mg)**

O **Mg** é um elemento de alta mobilidade em qualquer meio, encontrado associado ao **Fe**, **Ti**, **V** em rochas máficas e **Fe**, **Cr**, **Ni**, **Co** em rochas ultramáficas as suas fontes são calcários dolomíticos, tanto do intemperismo destes como de mineração e uso intenso de fertilizantes agrícolas.



## 17.1 - Efeitos dos não metais em ecossistemas e na saúde humana em função do estado de oxidação.

Apesar do Si ser um semimetal e do P e S serem não metais, estes tem grande importância na mobilidade e conseqüente biodisponibilidade dos demais metais. Logo devemos descreve-los.

### Silício (Si)

O Si, além de ser um dos maiores constituintes da crosta terrestre, encontrado principalmente na forma  $\text{SiO}_2$  constitui o “esqueleto mineral” das rochas, solos e sedimentos, devido a sua capacidade de formar polímeros (cadeias moleculares formadas pelo  $\text{SiO}_2$ ), sendo sua fonte de origem natural, apresentando baixa mobilidade.

### Fósforo (P)

O P elemento de baixa mobilidade em qualquer ambiente. A presença de fosfato inibe a transformação da ferridrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ ) em óxidos de Fe mais cristalizados e bem ordenados, como a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

### Enxofre (S)

O S tem um papel importante na distribuição de metais pesados em ambiente aquoso. Se o ambiente é anóxico o íon sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) forma sulfetos metálicos insolúveis com os cátions de metais, precipitando-se na superfície sedimentar, de forma que estes ficam imobilizados. Se o ambiente for óxico, o ânion sulfeto transforma-se no ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), o que faz com que os cátions de metais permaneçam em solução (figura 17.1).

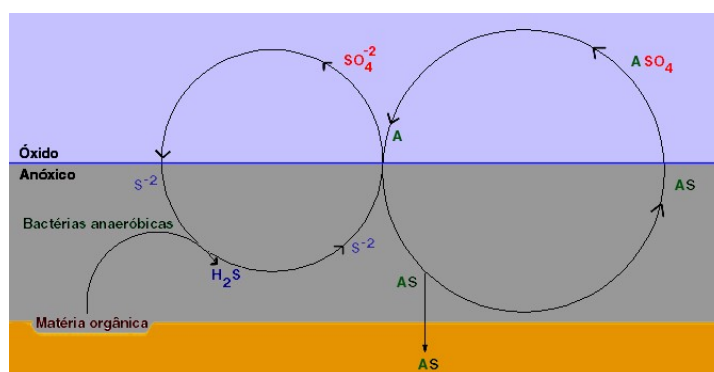


Figura 17.1: Ciclo do S em meio aquoso e reações destes com cátions metálicos, representados pela letra "A".

O quadro 17.1 e a figura 17.2 resumem a classificação dos elementos químicos quanto a toxicidade e disponibilidade no ambiente.

**Quadro 17.1:** Classificação dos elementos químicos quanto a toxicidade e disponibilidade no ambiente na ausência de contaminação.

Não tóxico	Muito tóxico e relativamente disponível	Muito tóxico mas insolúvel ou muito raro.
Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si	Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba

(Número entre parênteses corresponde a massa do isótopo mais estável do elemento)

Grupo	Nova notação IUPAC CAS																Órbita	
1	2											13	14	15	16	17	18	
IA	IIA	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII	IX	X	XI	XII	III B	IV B	V B	VIA	VII B	VIII A	VIII B	VIII C	
1 H 1.00794 1																		2 He 4.002602 2
3 Li 6.941 2.1	4 Be 9.012182 2.2											5 B 10.811 2.3	6 C 12.011 2.4	7 N 14.00674 2.5	8 O 15.9994 2.6	9 F 18.9984032 2.7	10 Ne 20.1797 2.8	
11 Na 22.989768 2.8-1	12 Mg 24.3050 2.8-2	13 Al 26.981539 2.8-3	14 Si 28.0855 2.8-4	15 P 30.97362 2.8-5	16 S 32.066 2.8-6	17 Cl 35.4527 2.8-7	18 Ar 39.948 2.8-8											19 K 39.0983 8-8-1
19 K 39.0983 8-8-1	20 Ca 40.078 8-8-2	21 Sc 44.955910 8-9-2	22 Ti 47.88 8-10-2	23 V 50.9415 8-11-2	24 Cr 51.9961 8-13-1	25 Mn 54.93085 8-13-2	26 Fe 55.847 8-14-2	27 Co 58.93320 8-15-2	28 Ni 58.69 8-16-2	29 Cu 63.546 8-18-2	30 Zn 65.39 8-18-2	31 Ga 69.723 8-18-3	32 Ge 72.61 8-18-4	33 As 74.92159 8-18-5	34 Se 78.96 8-18-6	35 Br 79.904 8-18-7	36 Kr 83.80 8-18-8	
37 Rb 85.4678 -18-8-1	38 Sr 87.62 -18-8-2	39 Y 88.90585 -18-9-2	40 Zr 91.224 -18-10-2	41 Nb 92.90638 -18-12-1	42 Mo 95.94 -18-13-1	43 Tc (98) -18-13-2	44 Ru 101.07 -18-15-1	45 Rh 102.90550 -18-16-1	46 Pd 106.42 -18-18-0	47 Ag 107.8682 -18-18-1	48 Cd 112.411 -18-18-2	49 In 114.82 -18-18-3	50 Sn 118.710 -18-18-4	51 Sb 121.75 -18-18-5	52 Te 127.60 -18-18-6	53 I 126.90447 -18-18-7	54 Xe 131.29 -18-18-8	
55 Cs 132.90543 -18-8-1	56 Ba 137.327 -18-8-2	57 La 138.9055 -18-9-2	58 Pr 140.90765 -20-8-2	59 Nd 144.24 -21-8-2	60 Pm (145) -22-8-2	61 Sm 150.36 -23-8-2	62 Eu 151.965 -24-8-2	63 Gd 157.25 -25-8-2	64 Tb 158.92534 -27-8-2	65 Dy 162.50 -28-8-2	66 Ho 164.93032 -29-8-2	67 Er 167.26 -30-8-2	68 Tm 168.93421 -31-8-2	69 Yb 173.04 -32-8-2	70 Lu 174.967 -32-9-2			
87 Fr (223) -18-8-1	88 Ra 226.025 -18-8-2	89** Ac 227.028 -18-9-2	90 Th 232.0381 -18-10-2	91 Pa 231.03588 -20-9-2	92 U 238.0289 -21-9-2	93 Np 237.048 -22-9-2	94 Pu (244) -24-8-2	95 Am (243) -25-8-2	96 Cm (247) -25-9-2	97 Bk (247) -27-8-2	98 Cf (251) -28-8-2	99 Es (252) -29-8-2	100 Fm (257) -30-8-2	101 Md (258) -31-8-2	102 No (259) -32-8-2	103 Lr (260) -32-9-2		
*Lantanídeos																		
**Actinídeos																		

**Figura 17.2:** Classificação dos elementos químicos quanto a toxicidade e disponibilidade no ambiente na ausência de contaminação. Em verde, não tóxico. Em amarelo, muito tóxico e relativamente disponível. Em violeta, muito tóxico, mas insolúvel ou muito raro (adaptado de Apello, 2005).

## 18 - O Ferro no ambiente.

O Fe é um dos metais mais abundante no meio ambiente e um dos principais constituintes de diferentes minerais primários (minerais constituintes de rochas), tais como os minerais do grupo dos anfíbios, olivinas e piroxênios e de minerais como biotita, pirita e magnetita (Langmuir, 1997). O Fe pode tanto ser encontrado na forma de  $Fe^{2+}$  quanto na sua forma mais oxidada  $Fe^{3+}$  e aparece em diferentes concentrações, de acordo com as condições naturais do solo, sedimentos e litosfera. Sedimentos se tornam enriquecidos de Fe, quando este ocorre associado com Cr, Ni e Mg ou V, Ti e P principalmente se for proveniente de rochas máficas. O Fe é um elemento pouco tóxico e essencial à manutenção da fauna, flora e vida humana.

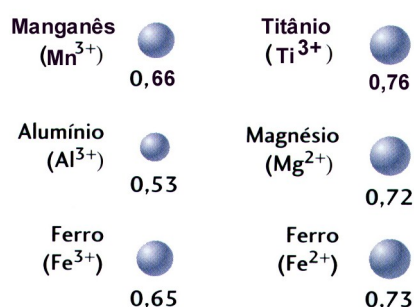
Nos solos e sedimentos, o Fe aparece principalmente na forma de  $Fe_2O_3$  e raramente na forma de  $FeO$ . As formas mais estáveis dos compostos de ferro, nas condições de superfície, são os óxidos e hidróxidos de  $Fe^{3+}$ , dentre as quais são conhecidas um grande número de diferentes cristalizações, como por exemplo: a goethita ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) e a hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ). Minerais microcristalinos e fases amorfas, como por a ferrihidrita ( $Fe_2O_3 \cdot 2FeOOH \cdot 2.6H_2O$  ou semelhante), são também constituintes comuns em sedimentos. A produção de ferro e aço e a indústria de transformação de Fe liberam altas concentrações de partículas finas deste metal (Guberlet, 1996).

### 18.1 - O Ferro em minerais.

Em função da estrutura cristalina e da composição, os minerais microcristalinos portadores de ferro, comumente encontrados no meio natural, podem ser diferenciados em três grupos: os argilominerais, os carbonatos e os óxidos e hidróxidos de ferro, aqui generalizados como óxidos de ferro.

Para o primeiro grupo de minerais, os argilominerais, o ferro ocorre nos dois estados de oxidação,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , em coordenação octaédrica, e ocasionalmente, o  $Fe^{3+}$  ocorre em coordenação tetraédrica. Nos óxidos de ferro, entretanto, o  $Fe^{3+}$  é o estado de oxidação predominante. Em carbonatos, o ferro ocorre na forma de  $Fe^{2+}$  em minerais como a siderita.

Alguns óxidos de ferro apresentam compostos isoestruturais equivalentes. A goethita pode apresentar a substituição do ferro por alumínio, ou por manganês; a hematita a substituição do ferro, por alumínio ou titânio. A substituição isomórfica do ferro por outros cátions nos óxidos de ferro depende das similaridades dos raios iônicos e das estado de oxidações dos cátions (figura 18.1).



**Figura 18.1:** Estado de oxidação e raios iônicos (em escala) do Mn<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, (adaptado de Appelo e Postma, 2005).

É oportuno aqui discutir as propriedades magnéticas de silicatos, carbonatos e óxidos, que constituem a maior parte dos sedimentos, sendo suas propriedades são semelhantes a dos solos terrestres, diferindo destes quanto ao ambiente de formação e a presença e proporção de minerais que contém ferro.

### 18.2 - Ferro em silicatos e argilominerais.

O ferro é insolúvel em SiO<sub>2</sub> (sílica), esta não contribui para as propriedades paramagnéticas dos solos, sendo que os silicatos do solo que contribuem para as propriedades paramagnéticas são os argilominerais monocristalinos, com tamanho de grão menor que 0,02mm. Para a simetria tetraédrica os cátions mais comuns que ordenam esta estrutura são Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup>, se a simetria for octaédrica são incluídos os cátions Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e ocasionalmente, o Fe<sup>3+</sup>.

A solubilidade do ferro em minerais da família da caulinita (Al Si<sub>2</sub> O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>), que são importantes constituintes de solos tropicais é limitada à aproximadamente 1% de ferro por 100g de material. Muitos outros argilominerais contém e 5% a 10% de ferro por 100g de material, como por exemplo a illita e a clorita (Fabris e Coey, 2002).

### 18.3 - Ferro em carbonatos.

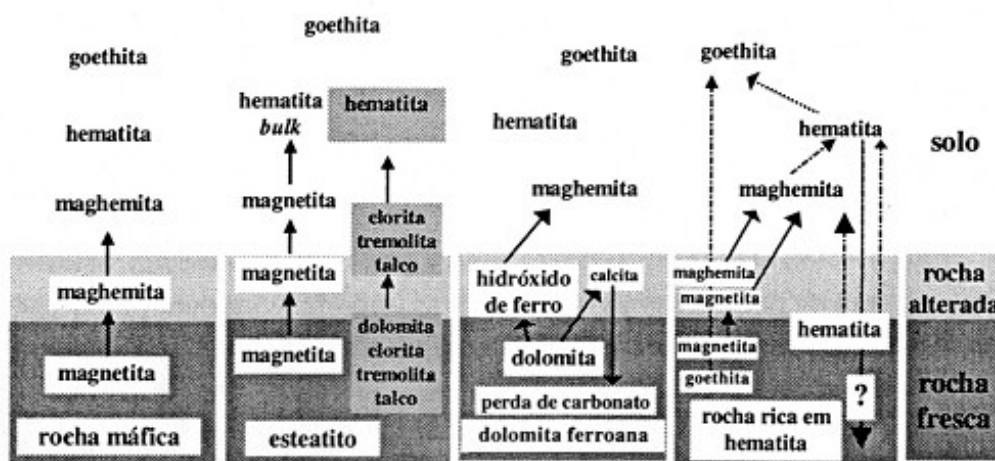
Solos calcários e carbonatos, que são constituídos principalmente de uma mistura de calcita (CaCO<sub>3</sub>) e dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), podem conter pequenas quantidades, devido à baixa solubilidade, de Fe<sup>2+</sup> substituindo Ca<sup>2+</sup> na calcita, produzindo siderita (FeCO<sub>3</sub>), ou o Mg<sup>2+</sup>, produzindo ankerita (CaFe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), contribuindo assim para os valores de susceptibilidade magnética medidos para estes minerais (Fabris e Coey, 2002).

## 18.4 - Óxidos de ferro.

O ferro em solos e sedimentos é principalmente encontrado na forma de óxidos e hidróxidos, que são herdados da rocha de origem ou formados durante a deposição de sedimentos.

Os óxidos de ferro encontrados em maior abundância em solos e sedimentos tropicais são: hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{FeOOH}$ ), ilimenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e na forma de hidróxido de ferro denominada ferridrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Fabris e Coey, 2002).

Na figura 18.2 podemos ver a seqüência de transformações mineralógicas envolvendo óxidos de ferro mais comuns no Brasil.



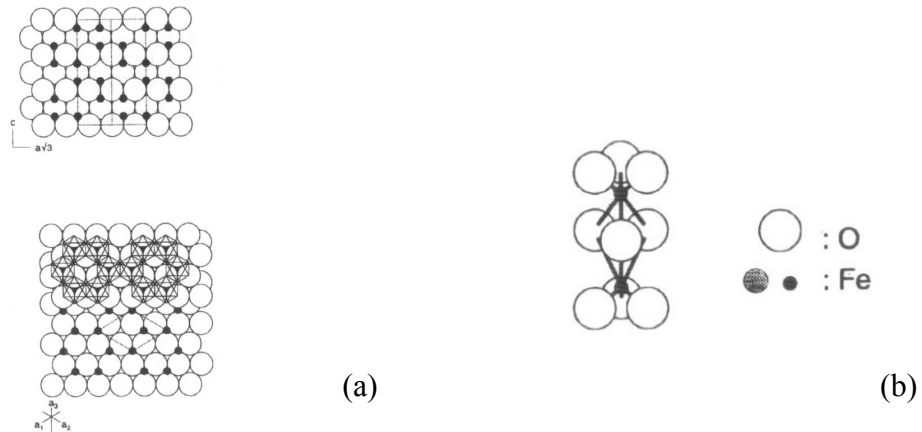
**Figura 18.2:** Mecanismos de transformação mineralógica envolvendo óxidos de ferro, em diversos litossistemas brasileiros (extraído de Fabris e Coey, 2002).

A seguir faremos uma breve descrição das propriedades físico-químicas dos óxidos de ferro acima listados.

### Hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

A hematita é um óxido de ferro comumente encontrado no meio ambiente, possuindo uma estrutura cristalina que pode ser descrita como um empacotamento hcp de planos de átomos de oxigênio ao longo da direção [001], estes planos ao longo da direção [001] estão organizados como um eixo de ordem 6, com célula unitária hexagonal, cujos parâmetros de rede  $a=0,5034\text{nm}$  e  $c=1,3752\text{nm}$ .

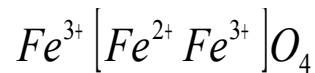
Entre os planos de átomos de oxigênio temos átomos de ferro na forma  $\text{Fe}^{3+}$ , o que resulta na formação de tripletos  $\text{Fe}-\text{O}_3-\text{Fe}$  ao longo dos eixos de ordem 6 na direção [001]. A formação destes tripletos influencia as propriedades magnéticas da hematita (figura 18.3) (Cornell and Schwertmann, 1996).



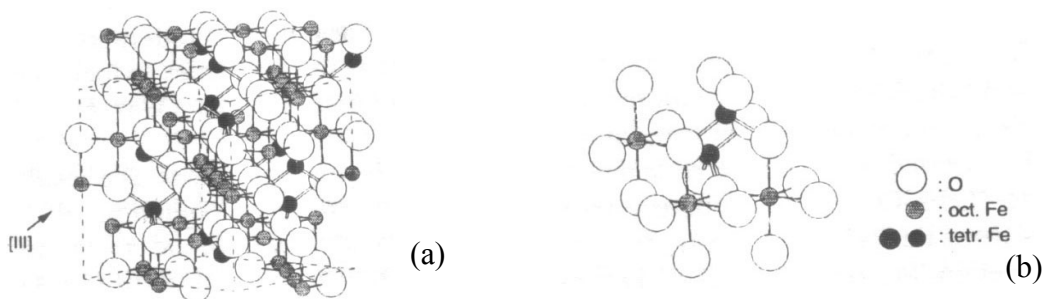
**Figura 18.3:** Empacotamento hcp do oxigênio intercalado pelo Fe<sup>3+</sup> (a), tripleto formado pelo oxigênio e pelo ferro (b). (extraído de Cornell and Schwertmann, 1996).

### Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

A célula unitária da magnetita é cúbica, com 32 átomos de oxigênio, com parâmetro de rede a=0,839 nm, sendo que esta por sua vez contém átomos de ferro na forma Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> segundo a estequiometria:



São organizados em camadas de sítios octaédricos alternadas por camadas de sítios tetraédricos. Os cátions Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> entre colchetes estão distribuídos em sítios octaédricos e entre sítios tetraédricos e octaédricos temos o cátion Fe<sup>3+</sup> (figura 18.4) (Cornell and Schwertmann, 1996).



**Figura 18.4:** Empacotamento hcp do oxigênio intercalado pelo Fe<sup>3+</sup> (a), (b). (extraído de Cornell and Schwertmann, 1996).

### **Maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).**

A estrutura da maghemita é similar a da magnetita, diferindo desta no estado de oxidação do Fe é encontrado em sua estrutura. O Fe está sempre na forma  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{Fe}^{2+}$  contido nos sítios octaédricos pode estar todo ou parcialmente oxidado na forma  $\text{Fe}^{3+}$ . Seu parâmetro de rede pode variar de  $a=0,834\text{nm}$  a  $a=0,8389\text{nm}$ , visto que a maghemita pode ser considerada como uma solução sólida entre a magnetita e a própria maghemita em função da quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  oxidado na forma  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto dificulta a distinção entre a maghemita e a magnetita por meio de técnicas de difração de raios X, sendo que a técnica que permite a identificação destes óxidos é a Espectroscopia Mossbauer, conforme discutiremos adiante (Cornell and Schwertmann, 1996)..

### **Titanomagnetita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e pseudorutilo ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ ).**

A titanomagnetita e a ilmenita formam soluções sólidas contínuas que vão desde a magnetita até o ulvospinelio, no caso do grupo da titanomagnetita ou da hematita até a ilmenita no caso do grupo desta.

A titanomagnetita apresenta a estrutura da magnetita, com substituição dos cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{Ti}^{4+}$ . Já a ilmenita apresenta a estrutura da hematita, com a substituição de cátions  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ .

Já o pseudorutilo resulta do intercrescimento de cristais de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e goethita ( $\text{FeOOH}$ ) na proporção  $(\text{FeOOH})_{2p}(\text{TiO}_2)_q$ , com  $p=2$  e  $q=1$ , ou  $p=1$  e  $q=3$  (Cornell and Schwertmann, 1996).

### **Ferridrita.**

A ferridrita é um hidróxido de ferro pobremente ordenado, com a formulação proposta  $\text{Fe}_{1,55}\text{O}_{1,66}(\text{OH})_{1,33}$ , onde o ferro está na forma  $\text{Fe}^{3+}$  (Cornell and Schwertmann, 1996).

### **Goethita ( $\alpha\text{-(Fe,Co)OOH}$ ).**

Goethita é um composto com célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a=0,4608\text{nm}$ ,  $b=0,9956\text{nm}$  e  $c=0,3021\text{nm}$ . Sua estrutura é formada por redes de ânions  $\text{O}^{2-}$  em empacotamento hcp ao longo do eixo na direção [100] com íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando os espaços entre as camadas de  $\text{O}^{2-}$ . Em alguns casos o ferro pode ser substituído pelo cobalto (Co) (Cornell and Schwertmann, 1996).

## Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH).

Lepidocrocita é um composto com célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a=0,388\text{nm}$ ,  $b=1,254\text{nm}$  e  $c=0,307\text{nm}$ . Sua estrutura é formada por redes de ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  em empacotamento ccp ao longo do eixo na direção [051] com íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando os espaços entre as camadas de  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  (Cornell and Schwertmann, 1996).

## 18.5 - Geoquímica do ferro em sedimentos.

A geoquímica do Fe é fortemente dependente do ambiente no qual este se encontra e das condições climáticas. Este pode ser lacustre, estuarino, costeiro de praia ou de profundidade, no caso da plataforma continental. Num ambiente quente e úmido, com precipitação acima de 1500 mm/ano e temperatura média maior que 20° C ocorre o fenômeno de alitização, que é a formação de óxidos de hidróxidos de Fe e Al. Num ambiente frio e seco com temperaturas médias menores que 10°C ocorre o fenômeno de acidólise total, que consiste na liberação de Al em solução e o Fe ocorre ligado a carbonatos, resultando em cor clara das amostras. Assim, devemos estudar a geoquímica característica do Fe para cada tipo de situação.

Inicialmente devemos estabelecer a nomenclatura adequada para definição de ambiente óxido e anóxico, sendo este último subdividido em pós óxido, sulfídrico e metânico. Pois não há consenso na definição de tais ambientes. Logo, adotamos neste trabalho as definições estabelecidas por Appelo e Postma (figura 18.5), baseadas em concentração molar de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .

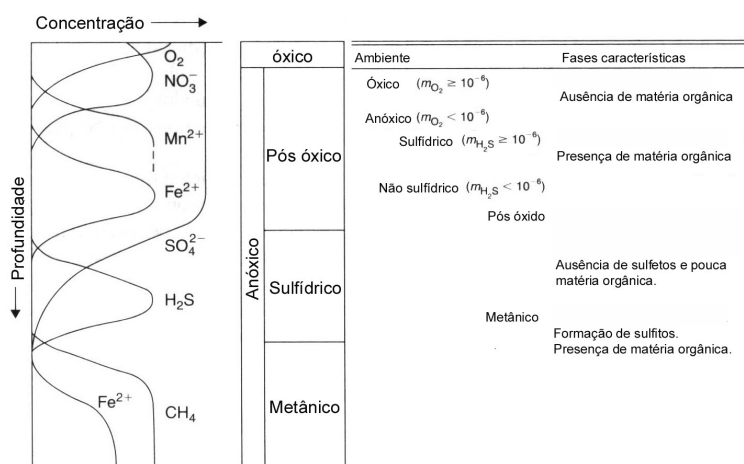


Figura 18.5: Definição de ambientes óxido e anóxico (adaptado de Appelo e Postma, 2005).

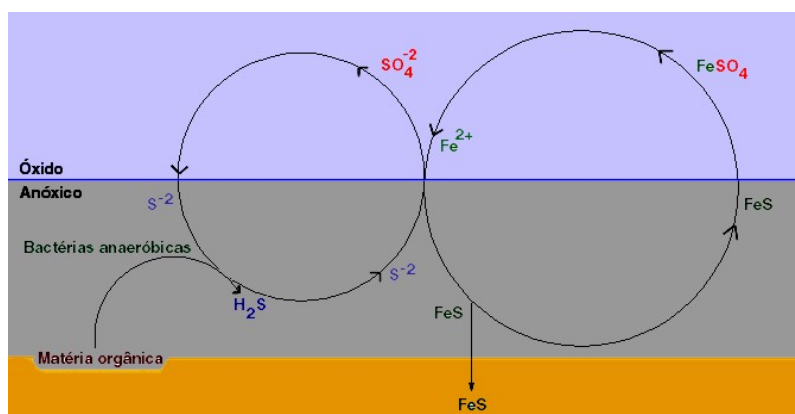
Se o ambiente for óxido, como por exemplo águas superficiais, solos e sedimentos e o pH esteja entre 3 e 4, o Fe na forma móvel é o  $\text{Fe}^{3+}$  ou ainda na forma coloidal de óxidos e hidróxidos e se o pH estiver entre 3 e 8 (Langumir, 1997).



Na água doce, o ferro é transportado principalmente na forma coloidal, absorvido e/ou adsorvido em grãos de argilominerais e matéria orgânica em suspensão, sendo encontrado principalmente na forma de óxidos hidratados de ferro, tais como goethita e ferridrita.

Na linha de praia, em água do mar, o ferro é principalmente encontrado na forma de grãos de óxidos de ferro, tais como a magnetita, a ilmenita e a titanomagnetita, que são selecionados juntamente com os grãos de maior densidade pelo regime de ondas. Os grãos mais densos e de maior volume são depositados na praia e os menos densos e de menor volume permanecem em solução.

Nos mangues, o ambiente é metânico (Appelo e Postma, 2005) e fortemente redutor, com pH entre 7 e 8. Nestas condições, o ferro é móvel na forma de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorrendo inclusive a sua descomplexação. A baixa oxigenação, e a atividade microbiana em ambiente anóxico, produz sulfetos a partir do  $\text{Fe}^{2+}$  e do ânion  $\text{S}^{-2}$ , proveniente da grande quantidade de matéria orgânica em decomposição, no caso, a pirita e seus similares. A pirita ( $\text{FeS}$ ) é um sulfeto, que é insolúvel, precipitando-se, de modo que este fica imobilizado. O  $\text{Fe}^{3+}$  também é imobilizado, este se precipita na forma de hidróxidos de ferro, sendo reduzido em contato com os sedimentos a  $\text{Fe}^{2+}$  conforme o ciclo representado na figura 18.6 (Choudhuri, 1997).



**Figura 18.6:** Ciclo de formação da pirita em ambiente aquoso.

Finalmente, em ambiente anóxico, de águas profundas com pouca matéria orgânica temos a formação de silicatos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , tais como a glauconita.

As fases características do ferro em função da presença ou não de oxigênio, matéria orgânica e enxofre no ambiente são descritas na figura 18.7.

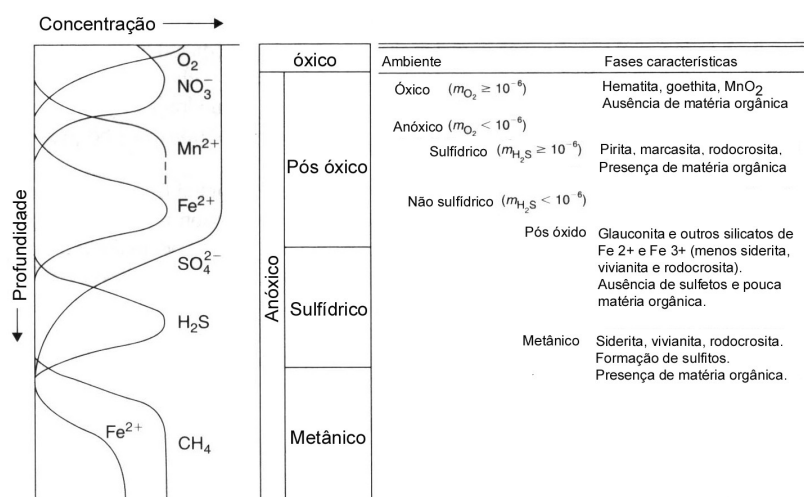


Figura 18.7: Ambientes de formação de compostos minerais de ferro (adaptado de Appelo e Postma, 2005).

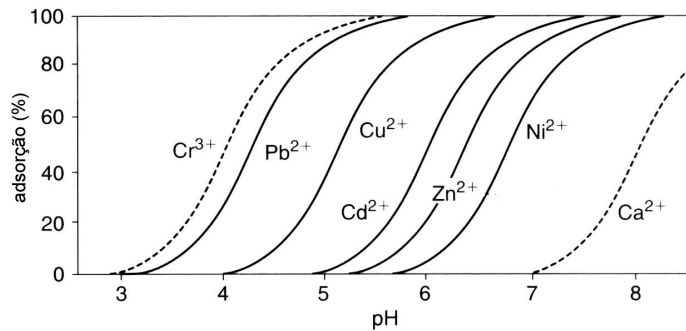
E no quadro 18.1, listamos algumas reações de transformação sofridas pelos óxidos e hidróxidos de ferro mais comumente encontrados em função do Log(K) do ambiente.

Quadro 18.1: Óxidos e hidróxidos de ferro e suas reações de transformação em função do Log( K).

	Reação	Log (K)
<b>FeOH<sup>2+</sup></b>	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$	-2,4
<b>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup></b>	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$	-13,05
<b>Ferridrita</b>	$Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$	3,7
<b>Siderita</b>	$FeCO_3 \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-10,45
<b>Fe(OH)<sub>2</sub>(s)</b>	$Fe(OH)_{2(s)} + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	13,9

## 18.6 - Reações de troca e estabilidade química de compostos de ferro.

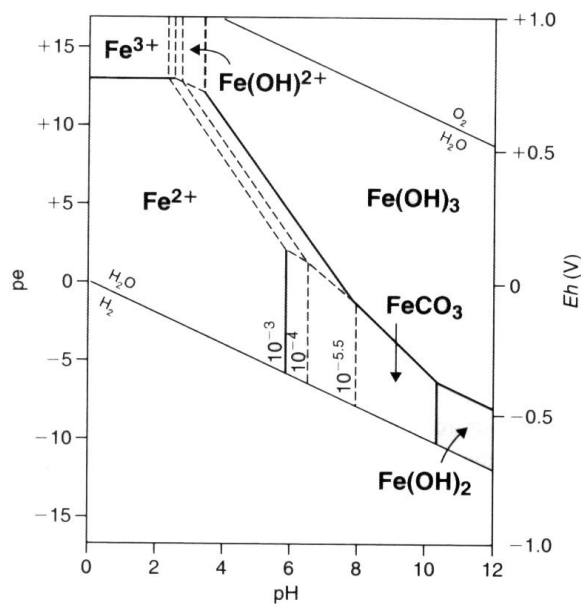
A adsorção de cátions de metais pesados pela superfície dos óxidos de ferro aumenta com o aumento do valor pH do meio, sendo nula para ambientes de baixo pH (ácidos), pois o íon H<sup>+</sup> compete com os demais cátions em solução pelos sítios de adsorção na superfície dos óxidos de ferro. Na figura 18.8, a título de exemplo, vemos a porcentagem de adsorção de vários cátions pela superfície da ferridrita em função do pH (Appelo e Postma, 2005).



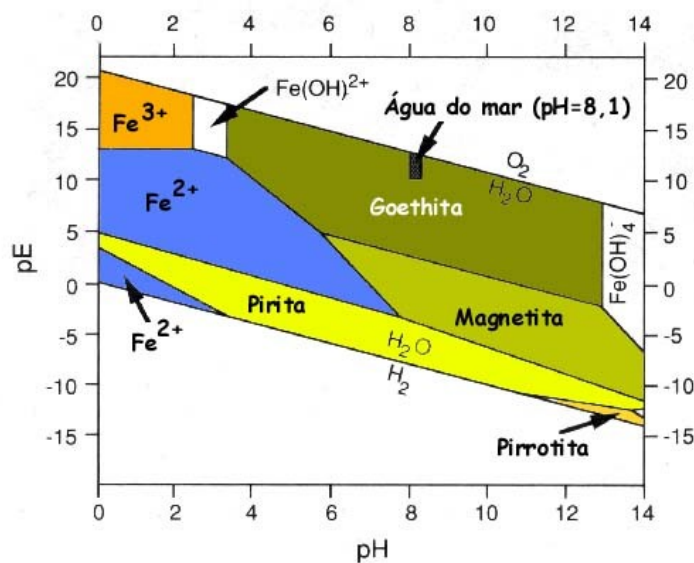
**Figura 18.8:** Adsorção de vários cátions pela superfície da ferridrita em função do pH.(adaptado de Appelo e Postma, 2005).

A construção de campos de estabilidade para óxidos e hidróxidos de ferro será ilustrado com um diagrama de  $E_h \times \text{pH}$ .

Em sedimentos marinhos, o equilíbrio entre as fases de ferro, enxofre e água na composição dos óxidos e hidróxidos de ferro formados depende do pH da água do mar, que é de 8,1, que diminui com o aumento da concentração de metais pesados, e das condições de oxidação, levando a formação de  $\text{Fe}^{3+}$  em alguns casos, dada pelo potencial de oxidação pE do meio (figuras 18.9 e 18.10).

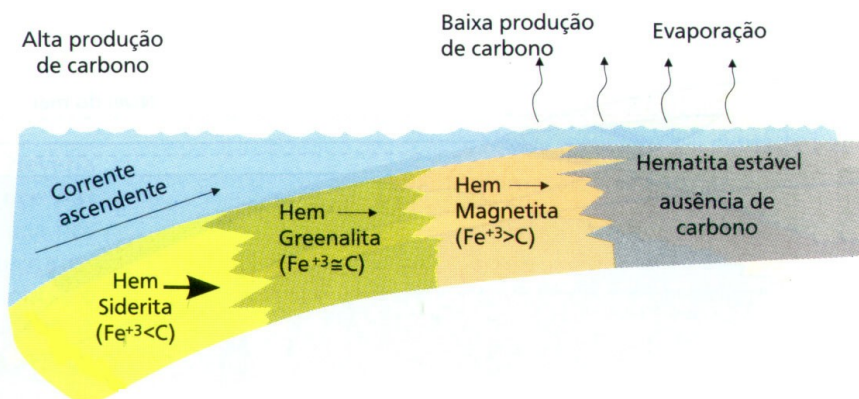


**Figura 18.9:** Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  na composição de óxidos e hidróxidos de ferro em função do potencial de oxidação pE e do pH à 25°C (adaptado de Appelo e Postma, 2005).



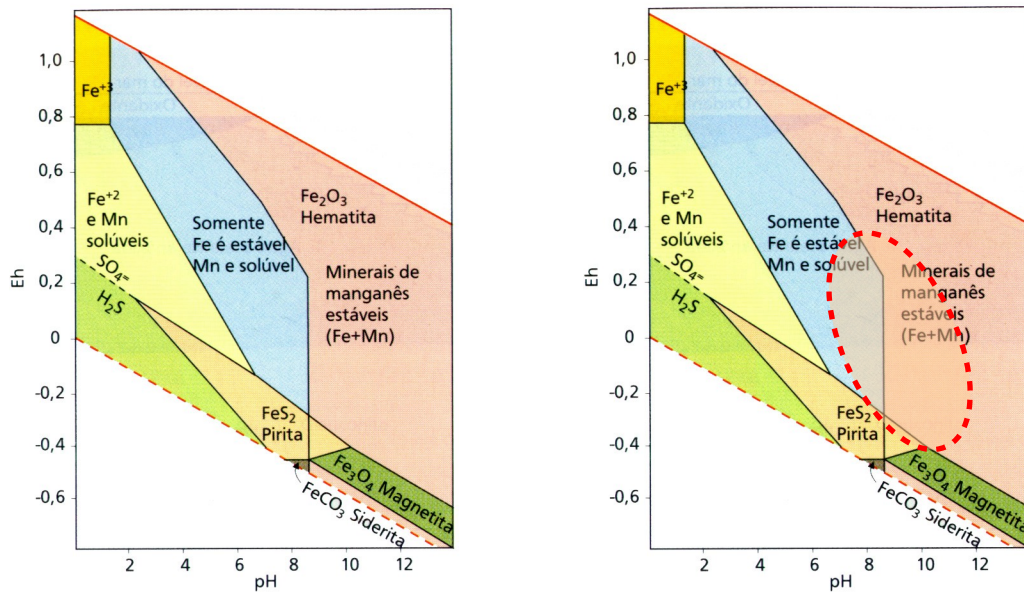
**Figura 18.10:** Diagrama de equilíbrio do sistema Fe, S e água na composição de óxidos e hidróxidos de ferro em função do potencial de oxidação pE e do pH do meio à 25°C em sedimentos marinhos (extraído de Butler, 1992).

O pE da água varia fortemente com as condições do meio, sendo fortemente redutor ( $pE < 0$ ) se o sedimento marinho for rico em matéria orgânica. Para sedimentos marinhos hemipelágicos (profundidades de até 1 m) em média o mineral predominante é a magnetita com tamanho médio de grão da ordem de 1  $\mu m$ , correspondendo a 0,05% do volume total de óxidos e hidróxidos de ferro. Com o aumento da profundidade e redução da quantidade de matéria orgânica, a magnetita passa a ser substituída pela pirita (Butler, 1992). Se houver uma maior concentração de matéria orgânica a magnetita se transforma em greenalita e por fim em siderita conforme a figura 18.11.



**Figura 18.11:** Óxidos e hidróxidos de ferro formados em função da profundidade em ambiente (adaptado de "Para Entender a Terra", Siever et al).

Se incluirmos o Manganês no diagrama de equilíbrio (figura 18.12) de fases do ferro este assume a seguinte forma:



**Figura 18.12:** Diagrama de equilíbrio do sistema Fe, S, Mn e água na composição de óxidos e hidróxidos de ferro em função do potencial de oxidação pE e do pH do meio à 25°C em sedimentos. A região delimitada pela linha tracejada contém as regiões de estabilidade para solos. (adaptado de “Para Entender a Terra”, Siever et al, 2005).

## 19 – Contaminação de solos e sedimentos por metais pesados.

A contaminação de solos e sedimentos por metais pesados, quer sejam de origem natural ou antrópica produz um conjunto de alterações físico-químicas. Os metais pesados concorrem com os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , pelos elétrons disponibilizados pelos constituintes quimicamente ativos dos sedimentos (argilominerais, matéria orgânica, etc.) em ambientes redutores.

A concentração e os estados de oxidação dos metais pesados afetam de maneira substancial as propriedades magnéticas dos sedimentos. Em especial a susceptibilidade magnética, que é extremamente dependente da concentração e estado de oxidação do Fe.

Assim, é essencial conhecer o valor da susceptibilidade magnética dos sedimentos marinhos a concentração de Fe e dos demais elementos presentes. Os estados de oxidação dos elementos presentes podem concorrer com o Fe de modo a alterar as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no sedimento, tanto na forma livre, como combinados em óxidos e hidróxidos.

O estado de oxidação do Fe depende fundamentalmente do potencial redutor da região de interface água-sedimento, onde ocorrem todas as reações de oxi-redução. Vamos considerar que as camadas já depositadas não participam das reações e desconsiderar a ação de organismos que possam perturbar camadas de sedimentos. Assim, elas são um arquivo do sítio químico presente no momento da deposição. Com isso temos um histórico das condições ambientais no local.

Os metais pesados, em condições normais, constituem uma pequena fração dos cátions em solução. Sua interferência nas reações de óxi-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Mn}^{4+}$ , que são a fração maior dos cátions em solução é mínima, conforme figura 19.1.

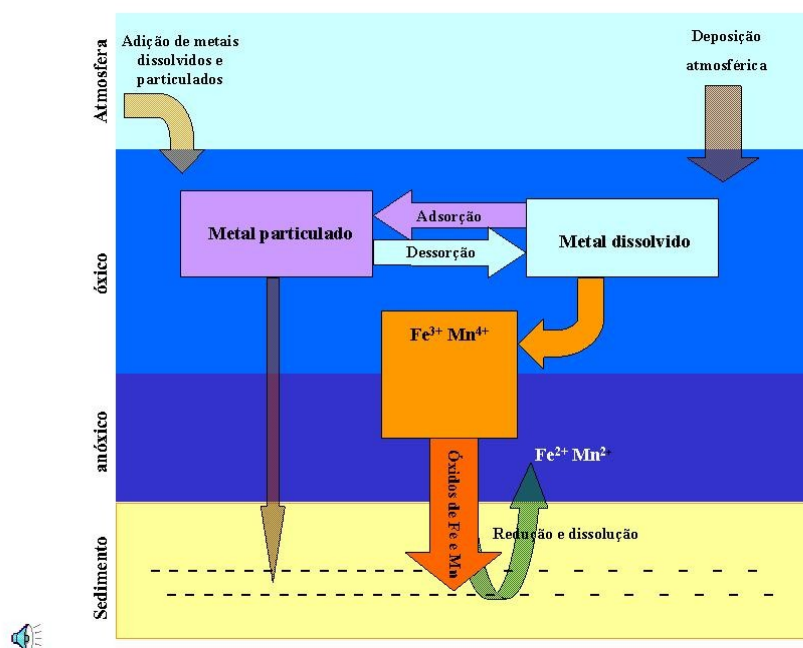
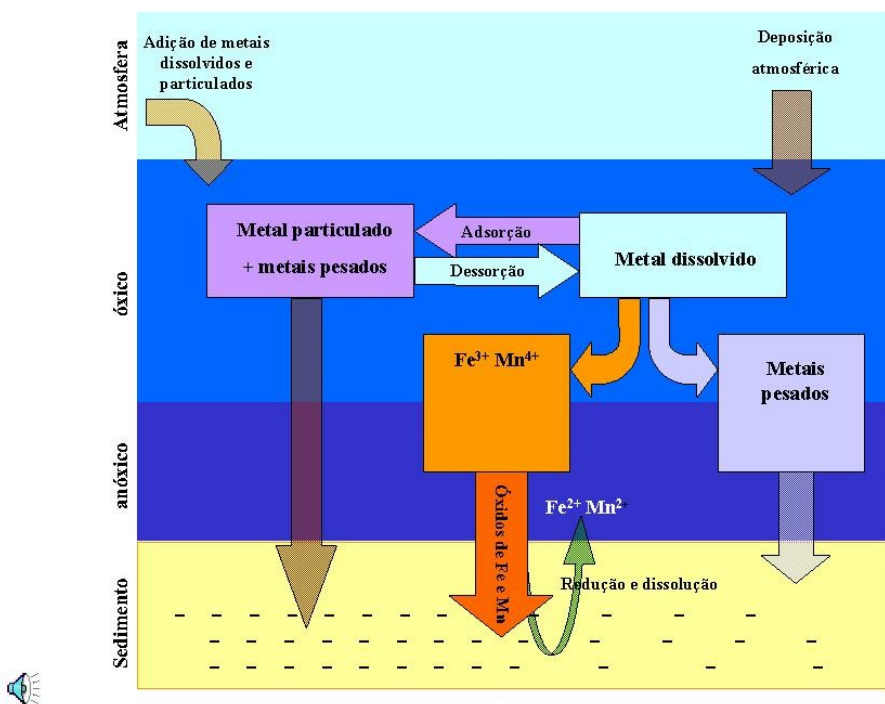


Figura 19.1: Reações em meio aquoso e na interface água-sedimento em condições normais.

O crescimento da concentração de cátions de metais pesados em solução, devido às fontes naturais (rochas que contenham minérios), ou às antrópicas (esgoto, lixo, poluição atmosférica) aumenta a concentração de seus precipitados e óxidos nas camadas sedimentares. Considerando que a quantidade de cargas negativas na interface água-sedimento, se conserva, isto aumenta a probabilidade dos cátions de metais pesados absorverem elétrons. Logo estes concorrem com o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  na interface água-sedimento. Portanto, as concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  e seus óxidos também crescem conforme figura 19.2.



**Figura 19.2:** Interferência dos metais pesados nas reações de redução na interface água-sedimento, concorrendo com o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ .

## 20 – Minerais e rochas.

### Glossário de minerais.

**Feldspatos:** São silicatos que se cristalizam no sistema triclinico e monoclinico, constituindo cerca de 60% das rochas que formam a crosta terrestre.

**Microclínio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>):** é um silicato do sistema triclinico.

**Ortoclásio (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>):** É um silicato quimicamente idêntico ao microclínio, mas que se cristaliza no sistema monoclinico. Também conhecido como feldspato alcalino.

**Plagioclásio:** São silicatos do grupo dos feldspatos cuja composição varia de NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> a CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> onde o sódio (Na) e o cálcio (Ca) podem substituir uns aos outros na estrutura cristalina.

**Biotita:** É um silicato do grupo das micas, contendo em sua composição potássio (K), magnésio (Mg), ferro (Fe) e alumínio (Al). Cristaliza no sistema monoclinico, apresentando brilho nacarado a metálico.

**Anfibólito:** É um nome genérico dado a um extenso grupo de minerais, constituídos por silicatos complexos de dupla cadeia de SiO<sub>4</sub>, contendo cátions como o Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> principalmente. Cristalizam-se nos sistemas monoclinico e ortorrômbico. Apresentam cores escuras, com predominância para o verde e o azul

**Hornblenda:** É a designação dada a um grupo de minerais que se cristalizam no sistema monoclinico, do grupo do anfíbolito, constituídos por mistura isomorfa de silicatos de cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe) e alumínio (Al) e, por vezes, também de sódio (Na), manganês (Mn) e titânio (Ti). Assim o termo hornblenda não refere um mineral em particular, sendo antes uma designação genérica dada aos anfíbolitos de cor muito escura que não podem ser facilmente identificadas sem recurso à análise da sua composição química.

**Piroxênio:** São constituídos por cadeias simples de tetraedros de sílica (SiO<sub>2</sub>), cristalizados nos sistemas monoclinico e ortorrômbico. Os piroxênios podem ser representados pela fórmula geral: XY(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, onde X representa o cálcio (Ca), sódio (Na), ferro no estado Fe<sup>2+</sup>, magnésio (Mg) ou raramente o zinco (Zn), manganês (Mn) e o lítio (Li). Y representa cátions de menor tamanho, tais como o Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, e os elementos magnésio (Mg), manganês (Mn), escândio (Sc), titânio (Ti), vanádio (V) ou raramente Fe<sup>2+</sup>.

Apesar do alumínio (Al) poder em geral substituir o silício (Si) na maioria dos silicatos, tal substituição não é comum nos piroxênios.



**Olivina:** O grupo das olivinas são constituídos por silicatos de magnésio (Mg) e ferro, com fórmula química  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , formando uma solução sólida em que a razão Fe/Mg varia entre os dois extremos. Os minerais do grupo da olivina cristalizam no sistema ortorrômbico, sendo um dos minerais mais comuns da Terra, sendo também encontrado em rochas lunares e meteoritos.

**Zeólita:** Constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa. São conhecidos 48 tipos de zeólitos naturais e mais de 150 artificiais. hidratados que possuem uma estrutura *aberta* que pode acomodar uma grande variedade de cátions, como o  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , entre outros. Estes cátions estão fracamente ligados à estrutura podendo ser prontamente substituídos por outros.

**Muscovita:** É um mineral do grupo das micas, com formula ideal:  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ . A muscovita distingue-se da biotita por ser incolor. De acordo com as impurezas presentes, a muscovita pode ser incolor (mais comum), marrom ou rósea.

## Glossário de rochas.

### Basalto

O basalto (figura 20.1) é uma rocha ígnea eruptiva, de granulação fina, afanítica isto é, os cristais não são vistos à vista desarmada, podendo, ainda, conter grandes quantidades de sílica. Esta rocha é constituída principalmente de plagioclásio e piroxênio e, em muitos casos, de olivina. Como minerais acessórios encontram-se, principalmente, óxidos de ferro e titânio, possuindo devido a isto uma coloração escura (máfica).

O basalto é produzido principalmente nas erupções que ocorrem nas dorsais meso-oceânicas que são o foco da expansão do assoalho oceânico, com isso a maior parte do embasamento oceânico é constituído de basaltos, em enormes derrames que formaram grandes platôs continentais, como, por exemplo, na Bacia do Paraná e em menor volume, embora mais evidentes, em erupções vulcânicas.



**Figura 20.1:** Basalto.

## Andesito

Andesito (figura 20.2) é um tipo de rocha magmática cujo nome deriva de Andes, montanhas onde é muito comum. É uma rocha de cor cinzenta a cinzenta escura ou mesmo negra, com textura afanítica a porfírica. Os andesitos são a rocha típica do vulcanismo associado às regiões de subducção, em especial aos arcos insulares.

Os andesitos são compostos essencialmente por feldspatos, dos quais mais de 66% deve ser de plagiocásio ácido, e por minerais máficos (escuros), tais como a biotita, piroxênios e hornblenda. Nos andesitos leucocráticos, isto é de cor mais clara, podem aparecer quantidades maiores de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), estando sempre ausentes os feldspatos alcalinos.

Nos andesitos podemos ter a presença de fenocristais (cristais grandes) reconhecíveis entre os minerais acessórios, tais como a olivina, a zeolita.



**Figura 20.2:** Andesito.

## Sienito

Sienito (figura 20.3) é uma rocha ígnea plutônica (formada no interior da terra a partir do resfriamento do magma), leucocrática, composta principalmente por feldspatos como microclínio e ortoclásio, podendo conter também hornblenda e em geral pouca ou nenhuma biotita. Esta rocha é muito comum no litoral brasileiro.



**Figura 20.3:** Sienito.

## Gnaisse

Gnaisse (figura 20.4) é uma rocha de origem metamórfica, resultante do metamorfismo de sedimentos ou de granitos. Sua composição é de diversos minerais, mais de 20% de feldspato potássico, plagioclásio, quartzo e biotita.

Sua granulação situa-se frequentemente entre média e grossa; a estrutura é muito variável, desde maciça, granitoide e com foliação (dada pelo achatamento dos grãos) até bandada, com bandas geralmente milimétricas a centimétricas alternadas com outras mais máficas, derivadas de processos de segregação metamórfica que culminam em rochas magmáticas. É uma rocha muito comum na Serra do Mar e em vários pontos do território brasileiro.



**Figura 20.4:** Gnaisse.

## Granito

O granito (figura 20.5) é uma rocha ígnea de granulação fina, média ou grosseira, composta essencialmente por quartzo e feldspatos, tendo como minerais acessórios a muscovita, a biotita, hornblenda, piroxênio e olivina, sendo a muscovita, a biotita e a hornblenda os minerais acessórios dominantes.

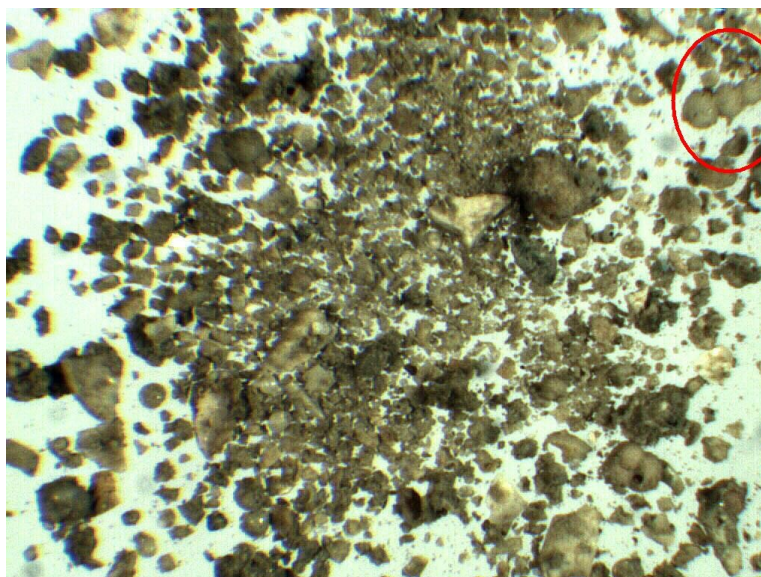


**Figura 20.5:** Granito.

## 21 - Descrição do material de origem biológica identificado nas amostras P6561, P6625 e P6626

Apesar de não ser o objetivo deste trabalho a identificação de material de origem biológica cabe destacar que a microscopia óptica das amostras de plataforma continental P6561, P6625 e P6626 são em grande parte constituídas de testas de foraminíferos e fragmentos destas. Foraminíferos constituem um grupo de organismos unicelulares do filo Sarcodina que vivem sobre o fundo do mar ou como plâncton marinho e de água salobra. A célula que constitui o foraminífero é envolvida em grande parte ou totalmente por uma carapaça ou testa composta de matéria orgânica secretada (tectina), minerais secretados, no caso calcita e seu isomorfo aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ), ou ainda de partículas sedimentares aglutinadas.

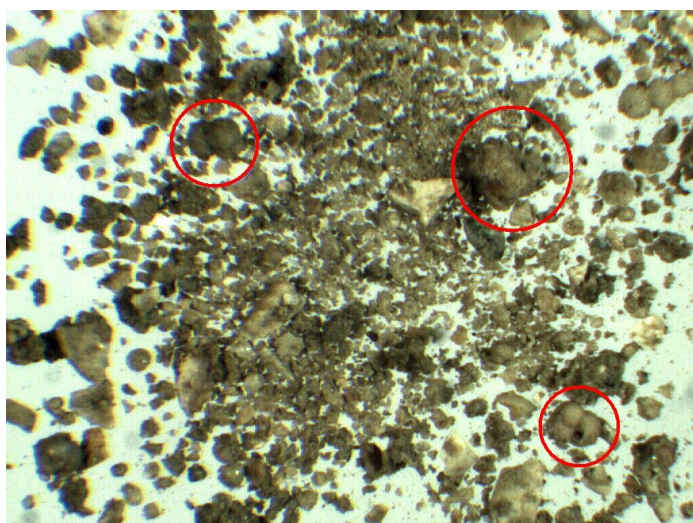
Na amostra P6626 foi claramente identificado um indivíduo da família Hormosina, subordem Textulariina (destacada pelo círculo em vermelho na figura abaixo), caracterizada por testas constituídas de partículas sedimentares aglutinadas, sendo uma subordem característica que vive sobre o fundo do mar (figura 21.1).



**Figura 21.1:** Foraminífero da família Hormosina, subordem Textulariina na amostra P6626 (destacada pelo círculo em vermelho) (aumento de 10x).

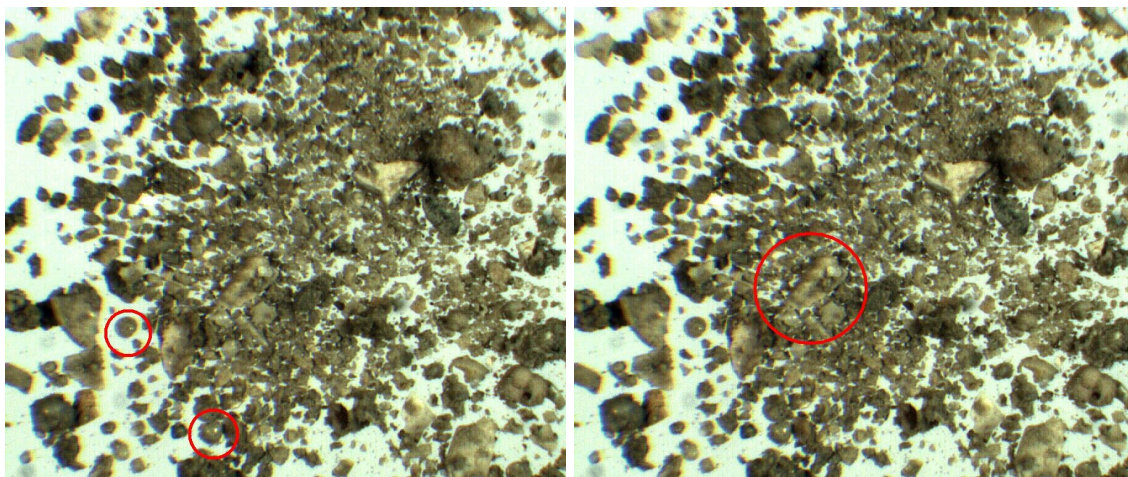
Além deste foi também claramente identificado três indivíduos da família Globigerina, subordem Rotaliina (destacada pelo círculo em vermelho na figura 21.2), caracterizada por testas constituídas de  $\text{CaCO}_3$  e de hábito plântônico.





**Figura 21.2:** Foraminíferos da família Globigerina, subordem Rotaliina na amostra P6626 (destacados pelos círculos em vermelho) (aumento de 10x).

Ainda temos indivíduos cuja identificação é duvidosa, podendo ser testas de foraminíferos da subordem Miliolina, caracterizados por carapaças porcelânicas de  $\text{CaCO}_3$ , de hábito de vida sobre o fundo do mar e de um indivíduo da subordem Rotaliina (talvez da família Bolivina ou Rectobolivina) de hábito de vida planctônico, com carapaça de  $\text{CaCO}_3$  (figura 21.3).



**Figura 21.3:** Identificação duvidosa de testas de foraminíferos da subordem Miliolina (a) e da subordem Rotaliina (b) na amostra P6626 (aumento de 10x).

Para uma melhor identificação do material biológico observado nas amostras faz-se necessário o emprego de MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica) e posterior identificação por um biólogo ou geólogo especializado. Aqui nos limitamos a identificar indivíduos de forma facilmente reconhecível e característicos.