



**Estudo Geoquímico de Sedimentos em profundidade por
Espectrometria de Fluorescência de raios-X**

Maria Madalena Leal da Silva Lambéria

(Licenciada em Química - Ramo Educacional)

**Dissertação para a obtenção do
Grau de Mestre em Química Analítica**

Orientadora: Doutora Maria de Fátima Duarte de Araújo

Co-orientador : Professor Doutor António Neto Vaz

Junho 2003

**...à minha mãe
por me ter ensinado
a viver...**

Agradecimentos :

- à Doutora Fátima Araújo, por todos os conhecimentos transmitidos, toda a compreensão manifestada e, acima de tudo, pelo excelente ambiente de trabalho proporcionado ;
- ao meu pai, por toda a ajuda que me prestou ao longo desta epopeia ;
- ao meu irmão, por ter acreditado que eu chegaria ao fim ;
- à Lena, por não me ter deixado desistir ;
- ao Miguel, pela preciosa ajuda na escrita da minha dissertação ;
- ao Peixoto, pelo seu bom gosto na elaboração da capa deste trabalho ;
- à Isabel, pela sua ajuda no inglês ;
- ao Nando, pela sua prontidão na ajuda dos meus problemas informáticos ;
- aos meus colegas do I.T.N., Pedro, Catarina e Dulce, pela disponibilidade sempre demonstrada, na resolução dos meus problemas ;
- aos meus colegas de grupo, da Escola Secundária de Sá da Bandeira, em especial à Teresa, pela ajuda no esclarecimento das minhas dúvidas ;
- a todos os meus amigos, por o serem...

Índice

1. Introdução	1
2. Enquadramento Geográfico	4
2.1. Características da bacia hidrográfica do Douro	5
2.2. Amostragem de Campo	7
3. Classificação dos Sedimentos Marinhos	8
3.1. Sedimentos Pelágicos	11
3.2. Sedimentos Litogénicos	11
3.3. Sedimentos Autigénicos	12
3.4. Sedimentos Biogénicos	12
3.5. Sedimentos Cosmogénicos	13
3.6. Sedimentos Antropogénicos	13
3.7. Classificação dos sedimentos amostrados	14
4. Constituição química dos sedimentos	17
4.1. Elementos maiores, menores e traço	17
4.2. Normalização geoquímica	18
4.3. Elementos terras raras	19
5. Perspectiva Histórica da Espectrometria de Fluorescência de raios-X	23
5.1. Raios-X	25
5.2. Emissão de raios-X	27
5.3. Absorção de raios-X	28
5.4. Difusão	31
6. Estados Electrónicos e Regras de Selecção	32
6.1. Energia Crítica de Excitação	33
6.3. Rendimento de fluorescência	34
6.3. Fontes de excitação de raios-X	35
6.4. Constituição da ampola de raios-X	36
6.5. Detectores	38
6.6. Pré-Amplificador	43
6.7. Amplificador	43
6.8. Analisador Multicanal	43

7. Espectrómetro de Raios-X Dispersivo de Energias "Kevex Delta XRF Analyst"	45
7.1. Tempo morto	47
7.2. Atmosfera de medição das amostras	48
7.3. Análise Qualitativa e Quantitativa	48
7.4. Calibração Instrumental	51
7.5. Resultados da calibração	53
7.6. Vantagens	59
7.7. Desvantagens	59
8. Análise por Activação com Neutrões Térmicos	60
8.1. Decaimento da partícula-alfa	61
8.2. Energia dos neutrões	67
8.3. Espectrometria Gama	68
8.4. Detectores	70
8.5. Desvantagens do método	71
8.6. Vantagens do método	71
8.7. Cuidados a observar na preparação das amostras e padrões	72
9. Componentes de um Espectrómetro de Radiação Gama	75
9.1 Características dos Espectrómetros de Radiação Gama	76
9.2. Resolução	76
9.3. Eficiência	77
9.4. Razão Pico/Compton	77
10. Parte experimental	78
10.1. Análise das Amostras para EDXRF	78
10.2. Moagem	78
10.3. Preparação das pastilhas	79
10.4. Análise das amostras	81
10.5. Resultados obtidos	82
11. Preparação das amostras para análise por activação neutrónica	95
11.1. Resultados obtidos	97
12. Granulometria e carbonatos	101
13. Conclusões finais	104

14. Bibliografia	106
15. Anexos	110

1. Introdução

O presente trabalho foi realizado no Instituto Tecnológico Nuclear, teve como objectivo a caracterização química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias (EDXRF) e Activação com Neutrões Térmicos, de sedimentos em profundidade (testemunhos verticais) e enquadra-se no âmbito do projecto PLE/12/00 “Late Quaternary ENVIRONMENTAL CHANGES from Estuarine and Continental Shelf Sedimentary Record” (ENVI-CHANGES).

O estudo de sedimentos marinhos teve o seu início com a viagem HMS Challenger entre 1872 e 1876 e desta viagem resultou o estudo da morfologia e dos tipos de sedimentos existentes no meio marinho.

Em 1981 Marray & Renard elaboraram um estudo sobre sedimentos da margem continental portuguesa. Em Portugal os primeiros trabalhos nesta área foram publicados entre 1913 e 1914 pela “ Missão Hidrográfica da Costa de Portugal “ do Ministério da Marinha e correspondem a oito folhas da Carta Litológica Submarina. A partir daí vários foram os trabalhos realizados, neste domínio.

Devido ao elevado crescimento industrial e populacional, o ambiente sofreu grandes transformações nas últimas décadas, em especial no que se refere aos rios que têm servido de meio de escoamento de todo o tipo de detritos.

Um grupo de materiais que podem ter efeitos nefastos, são os metais que normalmente são eliminados dos ecossistemas de uma forma natural, acumulando-se , geralmente nos sedimentos e na matéria orgânica, podendo surgir na vida humana através da cadeia biológica.

Os materiais de maior dificuldade de eliminação e maior perigosidade (material contaminante) são de origem antropogénica, surgem nos oceanos, levados através dos rios, da atmosfera ou através de fontes pontuais, tais como navios, podendo ainda ser dispersos no meio ambiente de forma muito variável (Stevenson, 2001).

Os metais do meio marinho tendem a associar-se às partículas em suspensão e aos sedimentos finos do fundo. Este facto tem levado vários autores a utilizarem os sedimentos como escala indicadora dos níveis de metais do ambiente.

O Estudo das variações verticais dos metais nos sedimentos, permite a quantificação dos metais no meio aquático ao longo do tempo. Por isso, em determinadas condições, são um contributo muito importante das variações temporais da quantidade de metais rejeitados numa determinada área (Vale, 1986).

Dependendo das condições ambientais, os sedimentos, para além de serem um importante meio de transporte de metais, podem funcionar como um depósito ou uma fonte de metais traço, para o meio aquático, uma vez que parte destes metais não se encontra fixa nos sedimentos, podendo ser removida por processos químicos ou biológicos (Salomons & Forstner, 1984).

De uma forma geral, os sedimentos da plataforma continental portuguesa são de origem terrígena, constituídos essencialmente por areias, no entanto a zona em estudo é constituída por uma granulometria dos sedimentos bastante mais finos, nomeadamente siltes e argilas.

A norte de Espinho a plataforma continental portuguesa apresenta uma elevada contribuição fluvial devido á presença de cinco rios com caudais bastante elevados, que drenam uma zona do continente com elevada densidade populacional e grande industrialização.

Os trabalhos realizados até finais da década de 80 foram baseados num número de amostras muito reduzido pelo que, apenas permitiu um estudo a nível local, não possibilitando o conhecimento em termos regionais ou sub-regionais (Magalhães, 1993).

Nos finais dos anos 80 deu-se início a trabalhos específicos, em particular, na região a norte de Espinho, que permitiram a caracterização do padrão de distribuição dos sedimentos não consolidados (Magalhães et al. 1989, 1990 ; Magalhães e Dias, 1992) , o estudo dos cortejos dos minerais pesados (Cascalho e Carvalho, 1993), a determinação de taxas de acumulação actuais (Carvalho e Ramos, 1990), a modelação dos processos de dinâmica sedimentar (Taborda e Dias, 1992) e estudos de geoquímica (Araújo et al., 1994, 2002; Araújo e Gouveia, 1998; Barbosa et al., 1998; Drago et al., 1999; Valério et al., 2000)

No entanto apesar da informação existente no que diz respeito à geoquímica de sedimentos, existe ainda muito pouca informação sobre os processos geoquímicos que ocorrem e que controlam o comportamento e transporte das partículas de origem fluvial desde os estuários até à costa (Araújo et al.; 2002).

A zona de estudo deste trabalho situa-se entre as latitudes compreendidas entre 40°20' e 43°10' norte e longitudes compreendidas entre 01°43' e 08°40' oeste, bacia hidrográfica do Douro (figura 1.1) .

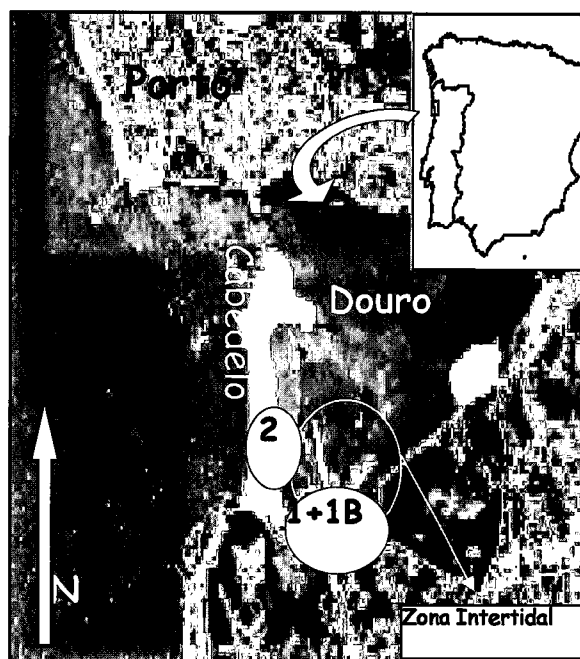


Figura 1.1 – Região de estudo.

2. Enquadramento Geográfico

A faixa costeira Ibérica caracteriza-se por uma grande diversidade de ecossistemas que possibilitam o desenvolvimento de numerosas actividades socio-económicas e que justificam o estabelecimento de grande parte da população mundial

O estudo das regiões estuarinas, em particular a região noroeste Ibérica (assinalada no mapa da figura 2.1), reveste-se de importância fundamental, por constituírem zonas privilegiadas da transição e interacção entre o continente e o oceano e por serem regiões de elevada densidade populacional e grande industrialização (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Faixa costeira Ibérica.

A evolução da faixa costeira portuguesa tem sido frequentemente extrapolada, utilizando modelos morfodinâmicos desenvolvidos noutros locais do globo que, muitas

vezes, não se ajustam às condicionantes climáticas, sedimentológicas, dinâmicas, etc., do nosso litoral.

O comportamento das zonas costeiras depende de inúmeros factores, entre os quais se destaca a escala temporal, as estruturas geológicas e os movimentos tectónicos que as comportam, o tipo e a quantidade de sedimentos que lhes são fornecidos, a sua posição relativamente ao nível médio do mar, os processos de ondulação e de correntes e das variações ambientais que ocorrem nas zonas adjacentes continentais e oceânicas.

A zona costeira norte portuguesa tem sido objecto de vários trabalhos relacionados, essencialmente, com a evolução geomorfológica do litoral e da plataforma adjacente, com a migração da linha de costa e com a dinâmica sedimentar, onde o papel dos factores globais (variações climáticas e variações do nível do mar) tem sido considerado como o principal responsável pela evolução desses sistemas (Magalhães & Taborda,1991).

A área em estudo corresponde ao estuário do rio Douro, situado no litoral NW de Portugal imediatamente a sul da cidade do Porto. Trata-se de um estuário de barreira que apresenta uma forma típica triangular com cerca de 2250 m de comprimento e cerca de 1250 m de largura máxima.

2.1 Características da Bacia Hidrográfica do Douro

O rio Douro nasce em Espanha na Serra de Urbion, a cerca de 1700 m de altitude, numa zona montanhosa de declives acentuados. Atravessa Sória e após percorrer cerca de 70 Km atinge a cota de 1000 m. Aqui, as suas águas tornam-se calmas e tranquilas. O rio atravessa Almazón, Burgo de Osma, San Esteban de Gormaz, Aranda de Duero, Roa, Todela de Duero e Tordesillas, Toro, Zamora, descendo até à cota de 400 m em 150 Km. Finalmente, entra em Portugal onde conflui com o rio Águeda. O declive médio torna-se bastante mais suave, diminuindo a altitude até cerca de 125 m em 200 Km (Loureiro *et al.*,1986).

A bacia hidrográfica do Douro localiza-se a latitudes compreendidas entre 40°20' e 43°10' norte e longitudes compreendidas entre 01°43'e 08°40' oeste e atravessa longitudinalmente a Península Ibérica, com uma orientação dominante este-oeste.

É limitado a norte pelas bacias hidrográficas dos rios Leça, Ave, Cávado, Lima, Minho; Nálon, Sella, Deva e Nansa, a este pela bacia hidrográfica do Ebro e a sul pelas bacias do Tejo, Mondego e Vouga (Loureiro *et al.*, 1986).

A área da bacia hidrográfica é de 97682 Km², dos quais 18710 Km² (19%) representam a área portuguesa e 78972 Km² (81%) a parte espanhola. O seu comprimento total é de 927 Km, dos quais 195 Km correspondem ao percurso português, 135 Km servem de fronteira entre os dois países e cerca de 597 Km correspondem ao percurso espanhol (Loureiro *et al.*, 1986).

A bacia do Douro é formada por uma superfície de aplanção designada por “Meseta”, situada entre os 700-800m de altitude. Esta bacia é limitada a norte pela Cordilheira Cantábrica, cuja altitude máxima é de 2648 m (Picosa da Europa-Torre de Cerredo), a este pela Cordilheira Ibérica (Serra de Moncayo-2313 m) e a sul pelo Sistema Cantral (Serra de Gredos-Plaza del Moro Almanzor) que se encontra a 2592 m.

Predominam rochas granitóides, xistos metamorfizados, gnaisses e quartzitos, resultantes da erosão diferencial, dando origem a pequenas cristas, mais ou menos paralelas (Carrington da Costa & Teixeira, 1957).

Quanto aos sedimentos, encontram-se vários tipos de depósitos, de origem glacial, fluvial, lacustre, eólica, etc., sendo a areia o tipo textural dominante (Molina & Peres-González, 1989).

2.2 Amostragem de Campo

Foi efectuada uma sondagem inicial que não ultrapassou os 7 m devido ao aparecimento de um nível de cascalho que impediu a continuação do furo. Assim, deslocou-se a sonda para o lado, furando novamente até se atingir os 20 m de profundidade (profundidade a que se encontrava a rocha granítica encaixante). O desvio efectuado entre as duas sondagens foi muito pequeno (menos de 50 cm), pelo que as duas amostras verticais compostas foram consideradas como uma única (core 1 e 1B), desviou-se a sonda alguns metros e fez-se uma perfuração até aos 50 m (core 2) (Figura 2.2).

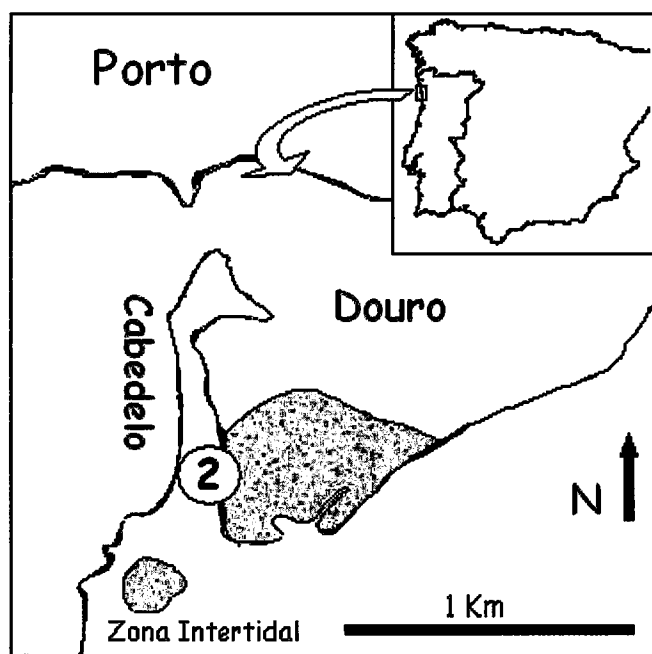


Figura 2.2 – Localização dos testemunhos verticais.

A execução das sondagens foi efectuada com recurso a uma sonda hidráulica, a qual estava equipada com uma coluna de revestimento de 140 mm de diâmetro e com um amostrador seccionado contendo uma camisa interior de PVC. A amostragem consistiu em colocar a coluna de revestimento (sustento das paredes de sedimento) na qual se introduziu o amostrador seccionado cuja extremidade possuía uma crava que cortava o sedimento, ficando este contido no tubo de PVC (Naughton, F.,2002).

A selecção das 56 amostras para o estudo dos sedimentos foi feita tendo em conta a heterogeneidade observada.

3. Classificação dos Sedimentos Marinhos

A composição química da água do mar, é em geral regulada por processos biogeoquímicos que fazem com que materiais dissolvidos se convertam em formas sólidas, estes sólidos são depois depositados no fundo do mar, assim os sedimentos representam um reservatório importante da “fábrica” da crosta oceânica.

Os sedimentos são também muito importantes uma vez que contêm o único registo das condições oceanográficas do passado.

Os sedimentos marinhos são heterogéneos na sua composição e variam geograficamente na sua distribuição, a causa deste fenómeno está associada a factores que controlam a produção de partículas, o seu transporte para o fundo do mar e a sua preservação nos sedimentos. Os sedimentos têm um papel importante no controlo da composição química da água do mar.

Os sedimentos marinhos são compostos de partículas não consolidadas que cobrem a camada rochosa do fundo do mar, variam muito na sua composição química, no tamanho de partícula, na origem e na distribuição geográfica, estas são as características vulgarmente usadas para classificar os sedimentos marinhos.

Dos elementos, Al, Si, Ca e Zn podemos definir dois grandes grupos com características diferentes: o Si e Ca, são elementos que ocorrem predominantemente em sedimentos de origem terrígena de grandes dimensões e o Al e Zn são elementos metálicos que surgem associados a partículas mais finas, como as argilas. A distribuição dos metais em sedimentos está dependente da distribuição do tamanho do grão na medida em que esses elementos estão sobretudo adsorvidos nas partículas mais finas (siltes e argilas).

Para se poder analisar o sedimento em relação aos elementos químicos que os constituem é necessário atenuar o efeito da granulometria. Esta condiciona fortemente a distribuição desses elementos. No entanto é a origem dos sedimentos o que realmente determina essa distribuição.

Normalmente observa-se um aumento da concentração dos elementos metálicos com a diminuição da dimensão dos grãos. Esta relação está condicionada pela natureza do metal e do ambiente sedimentar onde se forma o sedimento.

O Si tende a ocorrer isolado, principalmente em sedimentos terrígenos de origem litogénica (como os arenitos) e em sedimentos biogénicos de origem siliciosa (como os diatomitos). O Ca surge em sedimentos carbonatados (litogénicos e biogénicos) e não surge em associação com o Si porque os seus comportamentos químicos são diferentes. Onde encontramos sedimentos terrígenos normalmente não encontramos sedimentos carbonatados uma vez que a precipitação de carbonatos é inibida pelo acarreio de materiais terrígenos. O Al aparece também associado a sedimentos de origem litogénica e é um constituinte importante dos filossilicatos (argilas), por isso a sua distribuição é controlada pelas características destes minerais. As argilas são minerais de pequena dimensão, cujo transporte é feito principalmente em suspensão, são facilmente removidos a baixa energia hidrodinâmica e agrupam-se por floculação quando se depositam. Estes três elementos, Si, Ca e Al, são considerados elementos litogénicos de origem continental e a sua distribuição está relacionada com as litologias presentes na bacia drenante.

Por outro lado, o Zn é um metal cuja origem principal é antropogénica. Este metal é debitado pelas indústrias e surge associado a partículas de pequenas dimensões. A sua distribuição não está relacionada com a litologia envolvente mas com as actividades humanas.

Devido a estas características cada um destes elementos tem uma distribuição diferente no sistema rio-estuário-oceano. Para além da origem de cada elemento são as diferentes características granulométricas do sedimento onde eles principalmente se encontram determinam o alcance do transporte dos materiais.

O Si é geralmente o constituinte dominante dos sedimentos mas a sua distribuição pode variar bastante. A concentração mais elevada encontram-se na plataforma interna, e vai-se diluindo e diminuindo progressivamente para o exterior da costa. O enriquecimento em Si junto à costa pode resultar da deposição preferencial dos sedimentos terrígenos nesse local ou da remoção dos materiais mais finos.

As concentrações de Ca também variam, mas na razão inversa da distribuição do Si. Os sedimentos carbonatados estão essencialmente depositados em locais mais profundos da plataforma imersa. A presença deste elemento em locais mais profundos deve-se a um enriquecimento de partículas grosseiras carbonatadas.

A distribuição do Al aumenta com a distância à costa, os sedimentos mais finos são transportados por maiores distâncias e atingem a plataforma externa. O Zn encontra-se concentrado nas áreas mais próximas da costa, onde a influência da actividade antropogénica se faz sentir intensamente. A presença deste elemento é diluída com o afastamento à costa.

Os depósitos que se encontram localizados na margem continental chamam-se neríticos, aqueles que se encontram na crosta oceânica, denominam-se oceânicos.

Os sedimentos também ser classificados com base no diâmetro do grão, assim podemos ter partículas com diâmetro < 2 mm, tais como argilas, siltes e areia.

As partículas que compõem os sedimentos têm duas origens principais, ou são autigénicas e resultam de precipitação de compostos dissolvidos, ou são transportados para o oceano no estado sólido, vindos da Terra, da atmosfera ou do espaço.

A espessura do depósito depende de vários factores tais como: velocidade de fornecimento de partículas para o fundo do mar; grau de preservação das partículas depois da sedimentação e a idade da crosta que está a suportar os sedimentos. Este último factor determina o tempo na qual se deu a sedimentação, as camadas mais finas encontram-se sobrepostas na crosta oceânica mais jovem, que está localizada nos cumes e elevações; as camadas mais espessas acumulam-se nas margens continentais, estes depósitos são mais espessos devido às velocidades rápidas de sedimentação e também devido à idade avançada da crosta subjacente.

Como esta formação de depósito se faz a uma velocidade que excede 1 cm por 1000 anos, são denominados sedimentos não pelágicos., aqueles que são depositados a uma velocidade inferior a 1 cm por 1000 anos denominam-se *pelágicos* (fundo dos oceanos). Estas velocidades lentas reflectem a grande distância horizontal e vertical que estes sedimentos percorrem.

Chamam-se *reliquia* aos sedimentos que já não se encontram em processo de formação. As mudanças no nível do mar, podem causar um depósito que se destaca da sua fonte e assim deixa de acumular, os sedimentos reliquia estão sujeitos a

erosão se as correntes que estão no fundo, forem suficientemente fortes para voltar a suspender as partículas (Libes,1992).

3.1 Sedimentos Pelágicos

Muitas partículas atingem o fundo do mar, ao afundar através da coluna de água, esta acumulação é denominada sedimentação pelágica. A velocidade de sedimentação depende da dimensão da partícula, da sua forma e densidade. Quanto maior a intensidade de sedimentação menor é o tempo em que estão sujeitas à decomposição ou dissolução.

No mar alto as partículas mais pequenas podem demorar décadas a atingir o fundo do mar, durante este tempo podem experimentar um transporte horizontal, se forem, por exemplo, sujeitas a correntes.

A velocidade de sedimentação dos sedimentos pelágicos varia geograficamente, devido às variações na velocidade de fornecimento de minerais de argila, uma vez que estas partículas constituem a parte mais importante dos sedimentos pelágicos (Libes,1992).

3.2 Sedimentos Litogénicos

As partículas que têm menos de 1-2 μm de diâmetro, constituem a parte mais importante dos sedimentos pelágicos. Na sua maioria constituem partículas resultantes de processos de erosão e alteração das rochas da crosta continental ou oceânica, transportada para o oceano por rios, glaciares ou ventos. Devido à sua fonte ser a crosta, estas partículas denominam-se litogénicas (Libes,1992).

Os ventos podem transportar sedimentos da dimensão da argila e da areia atravessando o oceano, denominando-se este transporte de éólico. Se a força do vento diminui as partículas caem na superfície do mar e vão depositar-se no seu fundo.

3.3 Sedimentos Autigénicos

Algumas das partículas dos sedimentos pelágicos, formam-se a partir da precipitação de solutos da água do mar. Se a reacção é abiogénica, as partículas são denominadas autigénicas. Enquanto os organismos marinhos ajudam na precipitação da maior parte destes minerais, as suas acções são indirectas, pelo menos comparada com a precipitação biogénicas de partículas duras.

Alguns exemplos de precipitação autigénica incluem hidróxidos polimetálicos e óxidos de ferro e manganésio (Cox, 1995).

Uma vez que os metais traço tendem a co-precipitar, estes precipitados autigénicos não possuem estruturas cristalinas bem definidas e variam na sua composição química.

Outros minerais autigénicos formam-se a partir de precipitação do sal marinho, que existem em águas localizadas a latitudes mais baixas.

3.4 Sedimentos Biogénicos

São compostos por partículas que foram originadas por organismos marinhos, a maior parte são componentes estruturais tais como conchas, ossos e exoesqueletos. A maior parte do material orgânico é solúvel, antes de poder afundar-se, os restos das partes duras constituem a parte mais abundante das partículas biogénicas.

Outras partes existentes em quantidades menores, incluem ossos de vertebrados, tais como peixes e crustáceos. As partículas biogénicas contêm quantidades significativas de impurezas. Os minerais selestite (SrSO_4) e barite (BaSO_4) encontram-se depositados nas partes duras de um número variado de organismos marinhos.

A composição do material sedimentar depositado pode ser maioritariamente calcário ou silicioso dependendo do tipo de conchas (de cálcio ou silício) que lhes deram origem.

Apesar de os detritos orgânicos constituírem uma fracção relativamente insignificante da massa sedimentar, é um importante reservatório de metais traço (Libes, 1992).

3.5 Sedimentos Cosmogénicos

Fragmentos de material extraterrestre estão constantemente a entrar na nossa atmosfera. Pequenas partículas são produzidas pela fragmentação de meteoritos, quando estes passam na atmosfera terrestre.

Devido à fricção gerada pela colisão com os gases atmosféricos, estas partículas aquecem e derretem parcialmente, quando arrefecem adquirem formas esféricas ou em gota e é sob estas formas que caem no mar (Libes, 1992).

3.6 Sedimentos Antropogénicos

O Homem tem acelerado a velocidade de introdução de partículas terrestres no oceano, sendo a maior parte deste material terra que entra em erosão como resultado da desflorestação e da agricultura. Em alguns lugares, as barragens têm contribuído para a diminuição da acumulação destas partículas no oceano, junto à costa, criando sedimentos relíquia. A acumulação de detritos dos humanos nos esgotos, também aumentou a quantidade orgânica em alguns sedimentos costeiros e nas águas.

A classificação dos sedimentos pode ser feita, também com base nas dimensões das partículas, assim no caso de se utilizar uma classificação granulométrica, pode-se dizer que os sedimentos podem ser divididos em dois grande grupos, que apresentam diferenças significativas quanto à mineralogia, morfologia e nas propriedades físico-químicas e mecânicas.

Sedimentos finos : partículas cujo diâmetro esférico máximo é igual ou inferior a 64 μm (exemplos : argilas, matéria orgânica, quartzo, feldspatos e carbonatos).

Sedimentos grosseiros : partículas com dimensões superiores a 64 μm (exemplos: quartzo e feldspatos)

A mineralogia dos sedimentos grosseiros é menos diversificada e consiste, quase exclusivamente, numa mistura de quartzo com feldspato e areias cujo diâmetro é inferior a 2 mm, podendo ainda conter minerais como magnetite , micas, etc. (Salomons & Forstner, 1984).

3.7 Classificação dos Sedimentos Amostrados

As amostras de sedimentos foram sujeitas a uma peneiração por via húmida, com o auxílio de um crivo de malha 63 µm. As fracções obtidas, superior e inferior a 63 µm, foram colocadas numa estufa a cerca de 40°C, de modo a eliminar o conteúdo em água. Em seguida, pesaram-se as duas fracções obtidas, transformando esses pesos em percentagens, de acordo com as seguintes equações:

$$\% > 63 \mu\text{m} = \frac{\text{Peso}(g)\text{da fracção} > 63 \mu\text{m} \times 100}{\text{Peso}(g)\text{da fracção} > 63 \mu\text{m} + \text{Peso}(g)\text{da fracção} < 63 \mu\text{m}}$$

$$\% < 63 \mu\text{m} = \frac{\text{Peso}(g)\text{da fracção} < 63 \mu\text{m} \times 100}{\text{Peso}(g)\text{da fracção} > 63 \mu\text{m} + \text{Peso}(g)\text{da fracção} < 63 \mu\text{m}}$$

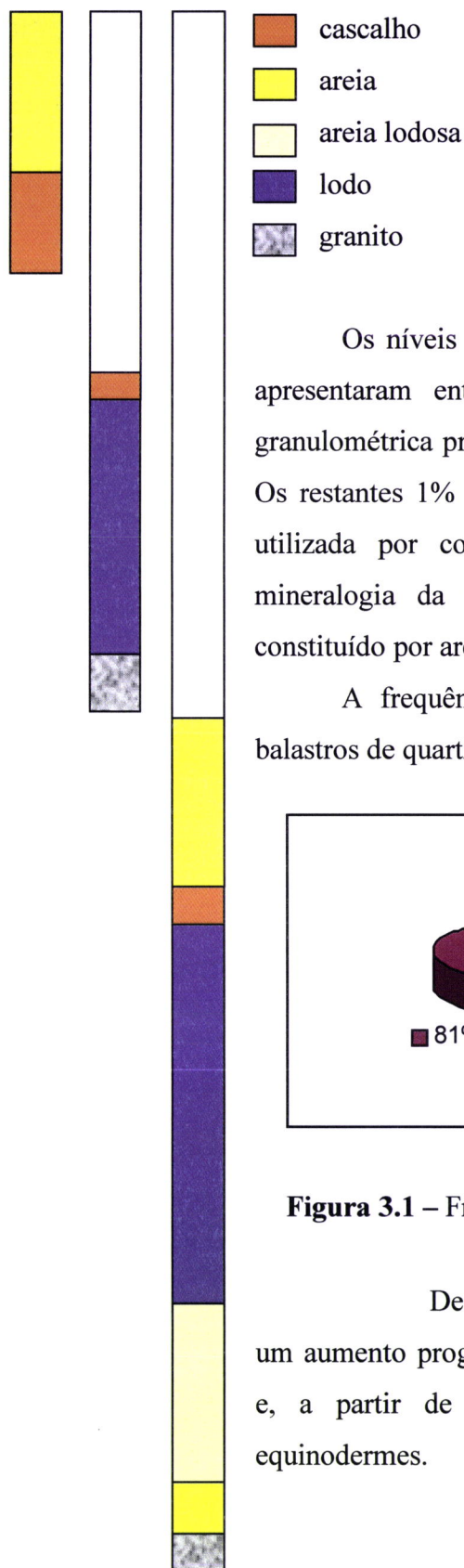
A classificação de cada amostra foi efectuada com base nas cartas de sedimentos do Instituto Hidrográfico (Moita, 1985):

% de finos (fracção < 63 µm)	0 - 10	10 - 25	25 - 50	> 50
Classificação do sedimento	Areia	Areia lodosa	Lodo arenoso	Lodo

% de cascalho (fracção > 16mm)	0 - 15	15 - 50	> 50
Classificação do sedimento	Areia	Areia cascalhenta	Cascalho

O “core “ 1 é constituído essencialmente por areias até 5,30 m e por cascalhos dos 5,30 m aos 7,90 m. No “core” 1B a sequência litológica observada a partir de 10,10 m é representada pela presença de cascalho até 10,53 m, pela presença de lodo a lodo arenoso até 18,48 m e finalmente, na base, pela areia proveniente da alteração do granito .

Core 1 Core1B Core 2



Os níveis cascalhentos, situados entre 5,19 m e 10,30 m, apresentaram entre 98 e 100% de balastos, cuja classe granulométrica predominante está situada entre 16 mm e 32 mm. Os restantes 1% representam a fracção inferior a 63 μm e foi utilizada por colaboradores do projecto, para o estudo da mineralogia da fracção fina. O “core 2” é essencialmente constituído por areias, areias lodosas, lodo e granito.

A frequência de balastos de quartzo é de 19% e de balastos de quartzito é de 81% (Figura 3.1).

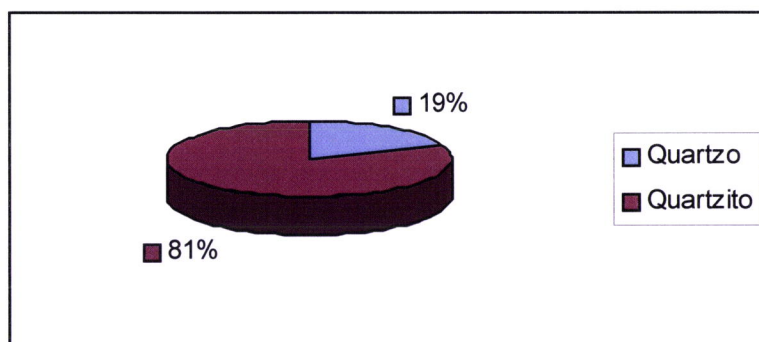


Figura 3.1 – Frequência relativa de balastos.

De 19,40 m até aos 10,30 m foi possível observar um aumento progressivo de bioclastos, nomeadamente moluscos e, a partir de 12,66 m, um aumento de fragmentos de equinodermes.

Neste intervalo verifica-se o aumento progressivo de partículas de mica e uma diminuição relativa em partículas de quartzo. De 10,30 m até 5,19 m predominam os grãos de quartzo e não existem quaisquer tipo de bioclastos. De 5,19 m a 3,60 m existem variações bruscas e inversas entre a % de mica e a % de quartzo, que resultam essencialmente das variações granulométricas verificadas. Dos 3,60 m aos 0 m, o quartzo predomina novamente havendo, no entanto, uma diminuição brusca aos 0,68 m que corresponde a um aumento de mica.

A determinação da composição das fracções < 63 μm permitiu verificar a predominância de minerais detríticos, tais como quartzo, feldspatos e filossilicatos, e a presença de calcite, dolomite, opala e pirite como minerais acessórios.

4. Constituição química dos Sedimentos

4.1 Elementos maiores, menores e traço

Os sedimentos marinhos podem ser divididos em função do diâmetro das partículas que os constituem, assim podemos ter elementos maiores, quando as partículas têm dimensões superiores a 64 μm , como o quartzo e feldspatos, ou elementos menores, quando as partículas têm dimensões inferiores a 64 μm , como os minerais argila, matéria orgânica e carbonatos.

A análise química e granulométrica dos sedimentos são métodos utilizados na determinação da distribuição das concentrações de metais, no meio marinho (Stevenson, 2001).

Os principais agentes, responsáveis pela introdução de metais no meio marinho são os resíduos industriais, de origem urbana e agrícola, a lixiviação de materiais rochosos, o escoamento de águas e a deposição atmosférica (Soares et al., 1999). Para o estudo da contaminação ambiental, é fundamental o conhecimento da distribuição e teor de metais de transição, existentes nos sedimentos marinhos.

Os metais classificam-se em dois grupos distintos : metais pesados e metais leves. Os metais pesados possuem densidades cinco vezes superiores à da água, como exemplos temos o crómio, o ferro, o cobre, o cádmio, o mercúrio e o chumbo; os metais leves possuem densidades inferiores, como exemplos destes temos o sódio, o magnésio e o potássio.

Os elementos metálicos não se encontram distribuídos homogeneamente, pelas diversas fracções de tamanho de grão que constituem os sedimentos, assim é possível registar-se grandes diferenças nas concentrações totais de metais, em amostras de sedimentos de uma mesma região.

A fracção fina, constituída principalmente por silte e argila, apresenta de uma forma geral, valores relativamente mais elevados de concentrações de metais, uma vez

que quanto mais fina for a partícula, maior é a área de adsorção superficial e são as fracções mais finas, enriquecidas em minerais argilosos, que por apresentarem uma carga superficial negativa, adsorvem os metais (Salomons & Forstner, 1984).

4.2 Normalização geoquímica

A concentração dos metais traço como o Al, Fe, Sc, Cs, ou Li, tem sido normalizada par reduzir os efeitos do tamanho de grão, na distribuição destes metais, na identificação dos principais transportadores e na estimativa da extensão da contaminação (Loring, 1988).

Verifica-se que qualquer alteração na concentração de um destes elementos, devido a variações mineralógicas ou de tamanho de grão, origina uma relação linear para as concentrações dos outros metais traço.

Em condições de sedimentação normais, isto é sem concentrações de metais anómalas, a relação entre um constituinte normalizante como o Al e um outro metal como o Zn, será linear, isto deve-se ao facto de a maior parte dos metais transportados para os estuários se encontrar fortemente ligada a aluminosilicatos finos (< 2mm); as concentrações dos constituintes normalizantes, assim como as dos metais traço, variam directamente com o tamanho de grão dos sedimentos ; anomalias entre metal/metal de referência são o resultado de adições antropogénicas (Loring, 1998).

O alumínio tem sido considerado como metal ideal utilizado para normalização de metais traço, uma vez que é um dos maiores constituintes da fracção fina de aluminosilicatos, aos quais se encontram associados a maior parte dos metais traço.

A existência de anomalias nas razões metal/Al, podem também ser devidas a uma associação do metal com outro componente natural dos sedimentos, tal como a matéria orgânica que se assemelha à distribuição de aluminosilicatos finos em muitos sedimentos(Loring,1988

4.3 Elementos Terras Raras

Designam-se por elementos *Terras Raras* (*REE – do inglês Rare Earth Elements*) os elementos químicos que pertencem ao grupo dos Lantanídeos. Estes possuem números atómicos entre 39 e 71, e têm particular interesse na resolução de alguns problemas petrológicos e mineralógicos.

Na tabela 2 apresentam-se os nomes, bem como os símbolos químicos, destes elementos (Henderson, 1986).

Tabela 4.1 – Nomes e símbolos químicos dos REE.

Nº Atómico	Símbolo	Nome
39	Y	Ítrio
57	La	Lantânio
58	Ce	Cério
59	Pr	Praseodímio
60	Nd	Neodímio
61	Pm	Promécio
62	Sm	Samário
63	Eu	Európio
64	Gd	Gadolínio
65	Tb	Térbio
66	Dy	Disprósio
67	Ho	Hólmio
68	Er	Érbio
69	Tm	Túlio
70	Yb	Itérbio
71	Lu	Lutécio

Os metais da série das Terras Raras têm subcamadas 4f que não estão completamente preenchidas ou que dão facilmente origem a catiões que têm as subcamadas f não completamente preenchidas. Na tabela 3 encontram-se as distribuições electrónicas destes elementos.

Tabela 4.2 – Configuração electrónica dos REE.

Nº Atómico	Símbolo	Configuração electrónica
39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
58	Ce	[Xe] 4f ² 6s ²
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Nesta série os electrões são adicionados às orbitais 4f. Depois das subcamadas 4f estarem completamente preenchidas, o electrão seguinte entra na subcamada 5d, o que acontece com o lutécio. É de salientar que a configuração electrónica do gadolínio (Z = 64) é Xe 6s² 4f⁷ 5d¹ em vez de Xe 6s² 4f⁸. De novo uma estabilidade suplementar é conseguida, tendo subcamadas semi-preenchidas (4f⁷), como no caso do crómio.

Os REE são muito electropositivos, por isso os seus compostos são geralmente iónicos. Do ponto de vista mineralógico, estes compostos são óxidos, haletos, carbonatos e sílicas, com algumas adições de boreto. Possuem um raio iónico grande e por isso as reacções de substituição envolvem grandes catiões, tais como cálcio e estrôncio. O seu estado de oxidação mais comum para os terras raras é +3, podendo o európio existir também no estado +2 e o cério no estado +4.

A proporção dos diferentes estados de oxidação de *Eu* ou de *Ce*, em qualquer sistema depende da temperatura, da pressão e das condições de composição e de estado redox. A sistemática destes efeitos ainda não foi estabelecida, o que dificulta o trabalho dos geoquímicos e mineralogistas, devido ao seu potencial, no estudo de géneses de rochas e minerais.

O arranjo dos electrões à volta do núcleo dos diferentes elementos Terras Raras, é um factor determinante das propriedades destes elementos. A configuração electrónica dos REE, do La ao Lu, envolve o enchimento regular da subcamada 4f interna (enquanto na parte exterior, 5d permanece vazio), partindo de Ce a Y, mas com excepção do Ga, que tem 1 electrão na subcamada 5d. La e Lu também têm 1 electrão em 5d. No seu estado oxidado, os elementos não têm electrões na parte exterior de 5d, qualquer mudança no número de electrões reflecte-se no nível 4f.

É um facto que a mudança na configuração electrónica dos elementos terras raras está maioritariamente confinado à parte interior dos níveis mais do que à parte exterior, que dá a estes elementos a sua coerência no seu comportamento químico. Assim, a variação do raio iónico dos REE, mostra uma progressão suave com o raio atómico para cada estado de oxidação dado. O Y^{3+} tem a mesma configuração electrónica que o gás Kr, o que lhe confere a sua estabilidade particular e um raio iónico de valor semelhante ao Ho^{3+} . O raio de qualquer ião mostra o número de coordenação do lugar ocupado por esse ião no mineral. De um modo geral quanto maior o número de coordenação maior o raio iónico, para um ião específico de ocupação.

A consideração dos tamanhos dos terras raras trivalentes de coordenação 6, mostra que apenas alguns iões na mesma coordenação têm tamanhos entre os maiores ($La^{3+} / 10.32$ nm) e os menores ($Lu^{3+} / 8.61$ nm) , estes incluem o Ce^{2+} e o Y^{3+} . Exemplos de iões um pouco maiores que La são o Sr^{2+} e Ba^{2+} , e os iões menores que Lu são o Zr^{4+} e Hf^{4+} . Qualquer comportamento geoquímico é significativamente dependente do raio iónico, tal como a divisão elementar entre diferentes minerais coexistentes, tenderá a reflectir a variação de raio iónico dos terras raras. A divisão é geralmente uma função suave do número atómico.

Apesar da variação do raio iónico com o número atómico ser suave, essa variação é suficiente em magnitude para ser útil, indirectamente, em mineralogia e geoquímica, por exemplo o fraccionamento dos elementos REE será diferente para cada grupo de minerais dependendo dos diferentes números de coordenação de catiões (ex : feldspato e zircão).

Este tipo de diferença de comportamento poderá ser usado na modelação da génese mineral, ou de rocha.

Provas significativas da presença de estados de oxidação diferentes de +3, para o terras raras em sistemas naturais, existem apenas para o Eu^{2+} (em condições

relativamente reduzidas) e Ce^{4+} (em meio oxidante). Os tamanhos destes dois iões são suficientemente diferentes de quando se encontram nos estados +3, para terem efeito marcante no seu comportamento geoquímico. Deste modo os teores dos elementos terras raras podem ser usados para se avaliar as condições redox relativas, em alguns sistemas de rocha ou de minerais.

Devido ao facto da localização de um ião REE dentro da estrutura do mineral depender da carga iónica e do tamanho, seria claramente uma vantagem poder determinar imediatamente o tipo de lugar de coordenação, a partir de métodos espectroscópicos, infelizmente as propriedades espectrais dos terras raras não são muito afectadas pelos ambientes iónicos circundantes, devido aos electrões 4f, que determinam o comportamento dos iões, pelo facto de estarem em orbitais que estão bem protegidas pelo $5s^2$ exterior e pelas camadas $5p^6$.

Os espectros electrónicos são, por isso de uso limitado para distinguir o número de coordenação de cada terra rara. Pela mesma razão os REE são, geralmente, da mesma cor do seu ião aquoso. Alguns complexos que possuem terras raras exibem fluorescência, por exemplo o fosfato vermelho que possui Eu^{3+} e o fosfato verde que possui Ce^{3+} , vários destes fosfatos são de grande importância económica, nomeadamente na produção de televisores e computadores.

5. Perspectiva histórica da Espectrometria de Fluorescência de Raios - X

A espectrometria de raios-X foi a primeira técnica a ser utilizada para medir espectros de raios-X de amostras desconhecidas. Quando William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho descobriram a natureza ondulatória dos raios-X, verificaram que, sempre que a diferença de fase entre duas ondas fosse zero, 1 comprimento de onda, 2 comprimentos de onda, etc, as ondas interferiam construtivamente e as suas amplitudes somavam-se (Figura 5.1), mas se a diferença de fase fosse meio comprimento de onda, três meios de comprimento de onda, etc, elas interferiam destrutivamente e as suas amplitudes subtraíam-se (Figura 5.2).

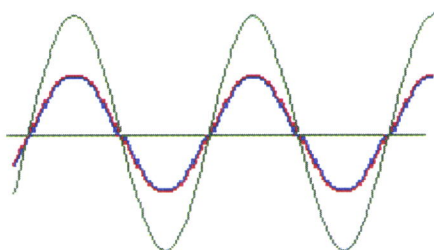


Figura 5.1 – Interferência construtiva.

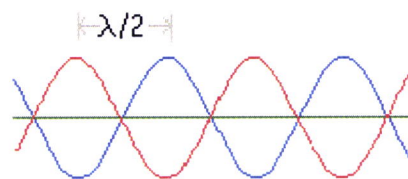


Figura 5.2 – Interferência destrutiva.

Imagine-se que um feixe de raios-X incide sobre um cristal. Como o espaçamento entre os átomos do cristal tem um valor comparável com o comprimento de onda do raio-X, o feixe reflecte-se nos planos dos átomos como num espelho, é o que se passa com dois raios que incidem em planos vizinhos, a diferença entre os dois percursos corresponde exactamente a um comprimento de onda, os raios difractados saem em fase e terão interferência construtiva (Figura 5.3), isto só acontece para um ângulo de incidência bem determinado.

Se o feixe incide com um ângulo mais raso, a diferença de percursos é menor, neste exemplo (Figura 5.4) apresenta-se a situação onde a diferença de percursos é exactamente meio comprimento de onda, agora os raios difractados encontram-se

desfasados um do outro e ocorrerá uma interferência destrutiva e os dois raios irão anular-se.

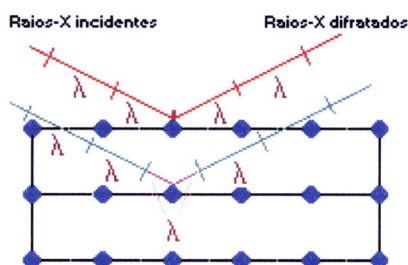


Figura 5.3 – Interferência construtiva.

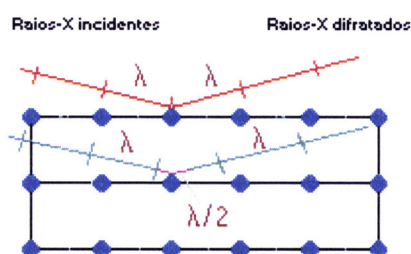


Figura 5.4 – Interferência destrutiva.

Foi em 1912 que após análise dos dados obtidos foi possível o estabelecimento da relação matemática, conhecida por Lei de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância cristalográfica, entre planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de incidência, ou seja, o ângulo entre os raios-X e o plano de incidência (Figura 5.5).

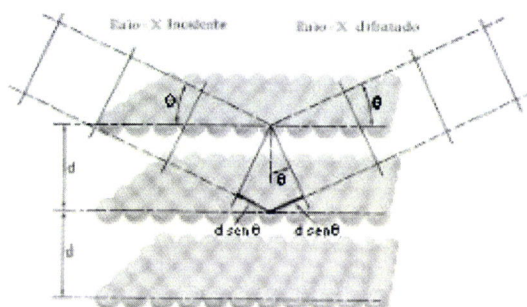


Figura 5.5 – Lei de Bragg.

Foi em 1913 que Moseley chegou à equação que fundamenta a técnica para a identificação de elementos pela análise de emissão de raios-X, traduzida por :

$$\nu = K (Z - \sigma)^2$$

e relaciona a frequência da radiação ν , com o número atómico do elemento emissor, Z e onde K e σ são constantes.

Em 1922, Handding realizou análises de vários materiais, utilizando a técnica de espectrometria de raios-x.

Só em 1948, foi construído o primeiro protótipo comercial de espectrómetro de fluorescência de raios-X, por Friedman e Birks, e em 1960 começaram a ser utilizados detectores dispersivos de energias, de um único cristal, nos quais os comprimentos de onda dos raios-X são separados pela difracção de Bragg. Posteriormente, são utilizados detectores de Si(Li) e a partir dos anos 60, começaram a desenvolver-se algoritmos para correcção de efeitos de matriz (Grieken e Markowicz, 1933; Jenkins et al., 1981).

5.1 Raios - X

Os raios-X não são mais do que radiações electromagnéticas que não sofrem deflecção pelos campos eléctrico ou magnético e a gama do espectro, por eles ocupado situam-se na gama de energias entre 0,01 e 100 KeV, aproximadamente. Foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen (Figura 5.6) em 1895.



Figura 5.6– Wilhelm Roentgen.

A sua aplicação foi praticamente imediata, em áreas como a tecnologia e a ciência, mas a sua grande dádiva foi na medicina, onde se reconheceu o seu valor na área da radiografia.

Só alguns anos mais tarde, Barkla e Sander, em 1908, concluíram que os raios-X continham radiações características do material da amostra, passando a denominarem-se radiações K e L.

Os raios-X podem ser transmitidos, reflectidos, refractados, difractados, polarizados, dispersados e absorvidos devido à sua dualidade de propriedades das diversas formas de radiação electromagnética.

A relação de Planck relaciona a energia, com o comprimento de onda, através da seguinte expressão:

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

onde E , traduz a energia em keV, h é a constante de Planck e tem o valor 41.36×10^{-16} eV.s, λ representa o comprimento de onda em Å e c é a velocidade da luz, 2.99×10^8 m.s⁻¹.

A espectrometria de raios-X baseia-se no facto dos elementos químicos emitirem radiações características, quando sobre eles se faz incidir uma energia específica. Esta emissão pode ser induzida de várias formas, nomeadamente por raios-X, partículas carregadas, por feixes de electrões e radiação de sincrotrão.

A interacção dos raios-X com a matéria pode ocorrer por duas formas distintas: absorção ou emissão.

5.2 Emissão de raios-X

Na emissão de raios-X podem ocorrer dois fenómenos : quando um fóton de raios-X incidente, suficientemente energético, interaccua com o átomo o fóton incidente provoca uma lacuna numa camada interna do átomo, provocando a emissão da radiação característica do átomo, ou então o fóton é absorvido pelo próprio átomo na sua saída e ioniza o átomo na camada exterior, sendo este fenómeno denominado de efeito de Auger (Figura 5.7).

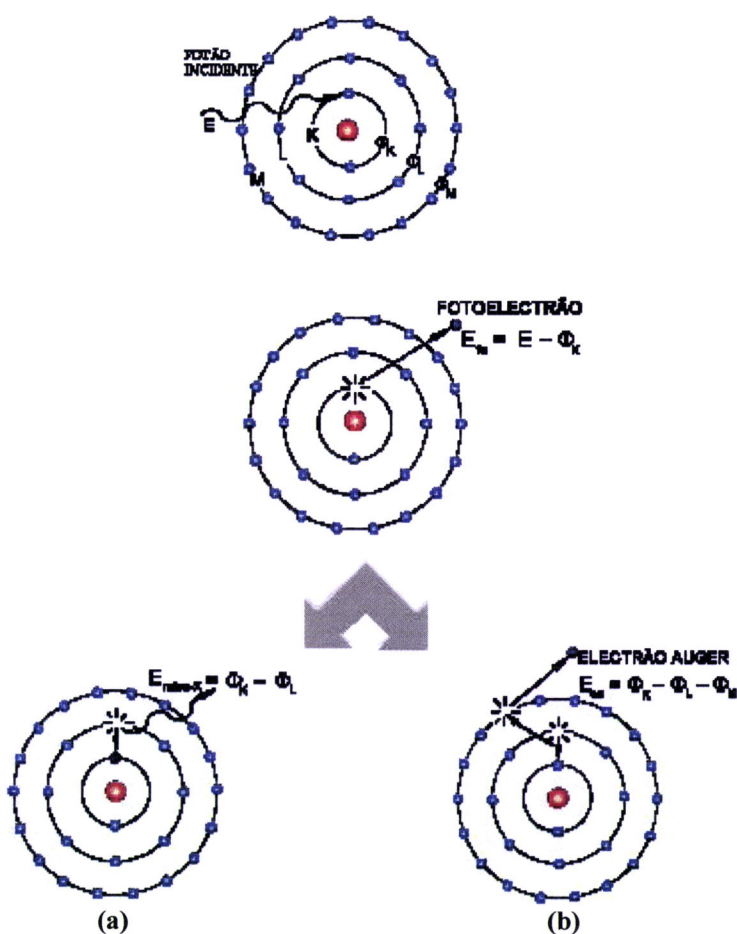


Figura 5.7 – Efeito fotolétrico ocorre através de dois fenómenos: (a) emissão de raios-X característicos; (b) efeito de Auger (Jenkins et al., 1981).

O primeiro fenómeno denomina-se efeito fotoelétrico e conduz à emissão de radiação característica do átomo. A interacção envolve a transferência da energia do

fotão para um dos electrões do átomo, resultando na ejeção deste electrão para fora do átomo, ficando com uma distribuição de electrões desequilibrada. Porém, quase instantaneamente, o átomo volta ao estado fundamental, por transições dos electrões das camadas exteriores para as camadas interiores. Cada transferência electrónica representa uma perda na energia potencial do átomo, contudo, esta energia volta sob a forma de um fotão, cuja energia é a diferença entre as energias de ligação das duas camadas (Tertian e Claisse, 1982).

A identificação dos raios-X característicos emitidos constitui um dos fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios-X. É através da energia dos fotões emitidos que se pode identificar o número atómico do átomo emissor, uma vez que a emissão de raios-X é originada por transições específicas.

5.3 Absorção de raios-X

A absorção ocorre quando um feixe de raios-X atinge a amostra com uma intensidade inicial I_0 . A intensidade do feixe transmitido (I), é reduzido devido ao fenómeno de absorção e dispersão. Todo este processo é descrito de uma forma matemática pela lei de Lambert :

$$I = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

onde ρ representa a densidade da amostra em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, x é a espessura da amostra em cm e μ/ρ é o coeficiente de absorção de massa em $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Esta lei descreve a absorção dos raios-X pela amostra, ou seja, a quantidade de fotões que a atravessa e não sofre qualquer interacção (Figura 5.8).

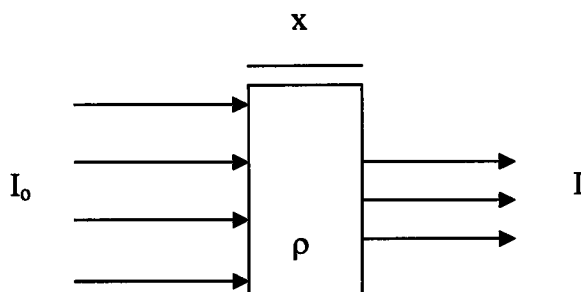


Figura 5.8 – Transmissão de raios-X através de uma amostra.

O pico de absorção representa a quantidade de energia necessária para retirar um electrão da sua orbital, sendo ejectado do átomo. O átomo fica num estado de energia excitado e quando regressa ao estado fundamental sofre um rearranjo electrónico de forma a preencher a lacuna deixado pelo electrão.

O conceito de coeficiente de absorção de massa traduz a fracção de fotões que atravessam a amostra, sem sofrerem qualquer tipo de interacção com o material que a constitui.

O coeficiente de absorção de massa envolve a contribuição dos vários tipos de interacção com a matéria e é constituído por três componentes fundamentais :

$$\mu(E) = \tau + \sigma_{\text{elástica}} + \sigma_{\text{inelástica}}$$

onde $\mu(E)$ traduz o coeficiente de absorção de massa, τ é o coeficiente de absorção de massa fotoeléctrico, $\sigma_{\text{elástica}}$ é o coeficiente de absorção de massa para a difusão elástica (tratada no próximo item) e $\sigma_{\text{inelástica}}$ é o coeficiente de absorção de massa para a difusão inelástica (tratada no próximo item).

O coeficiente de absorção de massa fotoeléctrico inclui a probabilidade de ionização de todas as camadas atómicas, podendo ser expresso como a soma das probabilidades de ionização das camadas individuais, ou seja :

$$\tau = \tau_K + (\tau_{LI} + \tau_{LII} + \tau_{LIII}) + (\tau_{MI} + \tau_{MII} + \tau_{MIII} + \tau_{MIV} + \tau_{MV})$$

O coeficiente de absorção de massa total, quando se trata de uma amostra composta por uma mistura homogénea de elementos puros, é dado por :

$$\mu = \sum_{j=1}^n W_j \mu_j$$

onde μ_j é o coeficiente de massa do elemento j presente na amostra, com a fracção de peso W_j . O somatório deve incluir todos os elementos presentes na amostra, de forma que :

$$\sum_{j=1}^n W_j = 1$$

O coeficiente de massa fotoelétrico é a componente que mais contribui para o coeficiente de absorção de massa (μ), uma vez que apresenta valores muito superiores aos coeficientes de absorção de massa de difusão, sendo, em muitos casos, μ praticamente igual a τ (Jenkins et al., 1981).

A difusão inelástica ocorre de acordo com a lei de Compton traduzida matematicamente pela expressão :

$$E_{Compton} = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_e \cdot c^2} (1 - \cos \phi)}$$

Onde m_e representa a massa do electrão e c a velocidade da luz. Em todo este processo, o fóton incidente perde energia, sendo difundido com uma energia inferior, ou seja, $E_0 > E_{Compton}$ (Tertian e Claisse, 1982).

A probabilidade de ocorrer a difusão de Compton é maior com o aumento da energia de radiação incidente e à medida que diminui o número atómico do elemento irradiado (Tertian e Markowicz, 1982).

Na difusão elástica ou de Rayleigh, a energia do fóton incidente é igual à energia do fóton difundido.

A diferença entre as energias de difusão de Compton e a difusão de Rayleigh, é independente da substância difusora e depende do ângulo de difusão (ϕ) e da energia da radiação primária (Hubbel, 1969; Jenkins et al., 1981).

A razão entre a difusão de Compton e de Rayleigh será muito útil, em termos de análise quantitativa, como se mostrará adiante.

5.4 Difusão

Outra forma de interacção dos raios-X com a matéria é a difusão. Esta pode ser inelástica, se ocorrerem colisões entre os fotões e os electrões fracamente ligados ao núcleo, ou elástica, quando as colisões se verificam nos electrões fortemente ligados ao núcleo do átomo.

Na difusão elástica, ou de Rayleigh, a energia do fotão incidente (E_0) é igual à energia do electrão difundido (E_{Rayleigh}).

Neste tipo de interacção, não há perda de energia e a probabilidade de ocorrência aumenta com o aumento do número atómico do átomo e com a diminuição da energia do fotão incidente.

A difusão inelástica, ou de Compton, tem maior probabilidade de ocorrer quando um fotão incidente colide com um electrão fracamente ligado ao átomo. Neste processo o fotão perde energia e é difundido com uma nova energia (E'), de acordo com a figura 5.9.

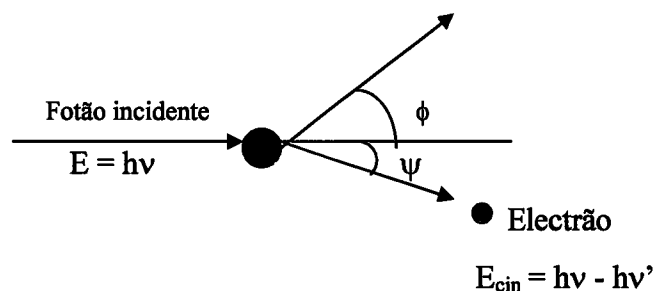


Figura 5.9 – Difusão de Compton.

6. Estados electrónicos e regras de selecção

Segundo a Teoria Quântica, cada electrão move-se numa orbital, caracterizada por quatro números quânticos : n , l , m e s .

O n representa o número quântico principal, é um número inteiro que pode tomar valores de 1, 2, 3, etc. e designa as camadas K, L, M, respectivamente. A energia de ligação entre um electrão e o núcleo é traduzida pela relação $1/n^2$.

O momento angular orbital é dado pelo número quântico angular l , assumindo este valores entre 0 e $(n-1)$.

O número quântico magnético, m , relaciona-se com a orientação das orbitais no espaço e pode ter valores entre $-l$ e $+l$.

Quanto ao número quântico de spin, s , pode ter apenas dois valores possíveis $+1/2$ e $-1/2$.

É através da combinação dos quatro números quânticos que se obtêm os estados electrónicos, tendo sempre em atenção as regras de selecção e sabendo que num determinado átomo não pode existir mais do que um electrão num dado estado electrónico, segundo o Princípio de Pauli.

O número quântico total, j , traduz o momento angular total ($j = l \pm s$). Este não pode ser nulo e os níveis de transição também dependem do seu valor (Atkins, 1994).

Segundo a Mecânica Quântica, os números quânticos dos estados de energia inicial e final, das transferências electrónicas para qualquer transição, têm forçosamente de obedecer às seguintes regras de selecção:

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0$$

Verifica-se, por vezes, que as duas últimas regras não são cumpridas, dando origem a transições proibidas, o que significa que ocorrem, mas com uma probabilidade pequena, originando linhas de emissão fracas (Tertian e Claisse, 1982).

As séries de riscas do espectro de raios-X são designadas pela letra que indica o nível final na transição (K, L, M,...). Cada risca é designada por uma letra grega em índice (α , β , γ ,...) e reflecte a intensidade relativa de cada risca, sendo a risca α a mais forte num determinado espectro (Tertian e Claisse, 1982).

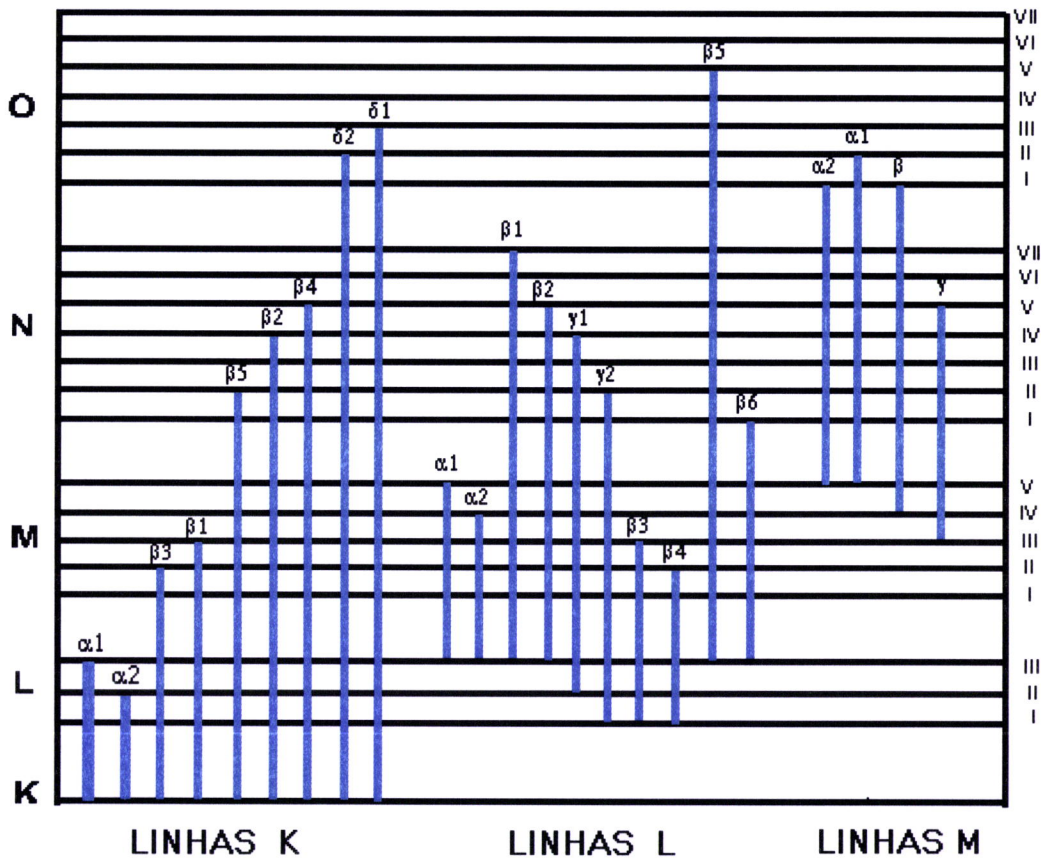


Figura 6.1 – Espectro de riscas.

6.1 Energia crítica de excitação

A energia crítica de excitação traduz o potencial necessário para retirar um electrão da camada K, L, M... de um determinado átomo. Assim, a excitação feita por um fóton de raios-X deve ter uma energia igual ou superior à energia de ligação da

camada em causa (por exemplo E_k , representa a energia de ligação da camada K), a expressão seguinte traduz a condição de energia crítica de excitação :

$$h \cdot \nu \geq E_k$$

onde h é a constante de Planck e ν a frequência do fóton. No caso de haver apenas um electrão, substituíam-se na condição anterior, $h \cdot \nu$, por $e.V$, onde e representa a carga do electrão e V é o potencial de aceleração (Tertian e Claisse, 1982).

6.2 Rendimento de fluorescência

O rendimento de fluorescência (ω) é definido pela probabilidade de emissão de raios-X característicos, quando é criada uma lacuna, isto é, a probabilidade de um fóton sair do átomo sem ser absorvido (efeito Auger) e calcula-se através da seguinte expressão :

$$\omega = \frac{n_f}{n}$$

onde n é o número de fótons primários que tenham induzido a ionização numa determinada camada e n_f é o número de fótons que efectivamente foram ejectados do átomo.

A diferença entre n e n_f traduz o número de fótons secundários que foram absorvidos no átomo.

O rendimento de fluorescência foi determinado de uma forma experimental e também teoricamente, tendo-se verificado que é directamente proporcional ao número atómico e que à medida que se avança para as camadas mais exteriores do átomo, o rendimento diminui significativamente (Tertian, 1982).

6.3 Fontes de excitação de raios-X

Uma fonte de excitação de raios-X característicos deve ser estável, eficiente e suficientemente energética para excitar os elementos a analisar; deve produzir um feixe de intensidade adequada e aproximar-se tanto quanto possível de uma radiação monocromática, de forma a que a razão pico/fundo para cada elemento detectado seja elevada (Jenkins et al., 1981).

A radiação de excitação de raios-X característicos, consiste num fluxo adequado de uma radiação de ionização, podendo ser fótons, electrões, partículas carregadas, produzidas por decaimento de radioisótopos, utilizando ampola de raios-X, acelerador de partículas ou radiação de sincrotrão (feixe de raios-X mais poderoso, que se conhece até hoje).

Como fontes radioactivas de excitação utilizam-se os decaimento de radionúclidos instáveis (^{55}Fe ; ^{57}Co ; ^{109}Cd ; ^{241}Am), de acordo com a tabela 3.

Tabela 6.1 – Decaimentos de Radionuclidos.

RADIONUCLIDO	Actividade mCi	$t_{1/2}$	EMISSÃO
^{55}Fe	50	2.7 anos	5.9 keV
^{57}Co	5-20	270 dias	6.4keV 14.4keV 122keV
^{109}Cd	5 – 30	453 dias	22.1 keV 87.7 keV
^{241}Am	5	458 anos	26.4 keV 59.6 keV

A ampola de raios-X continua a ser a fonte, por excelência, da excitação de fótons, e é o método mais utilizado para realizar uma análise por espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias (EDXRF – Energy Dispersive X-ray Fluorescence).

Por comparação com a excitação por radioisótopos, verifica-se que o fluxo obtido por uma ampola de raios-X, de baixa potência, é suficiente para obter taxas de contagem elevadas para a maioria das análises. A ampola de raios-X permite, ainda, a possibilidade de utilização de alvos secundários, de forma a obter fluxos de raios-X característicos de intensidade elevada, excitação monocromática (Jaklevic e Giauque,1993).

6.4 Constituição da ampola de raios-X

A ampola de raios-X (Figura 6.2) é constituída por um tubo selado, em vácuo, contendo uma fonte de electrões, que funciona como cátodo e um alvo, que tem funções de ânodo. O feixe de electrões é emitido pelo cátodo e acelerado através de um potencial (V), na direcção do ânodo.

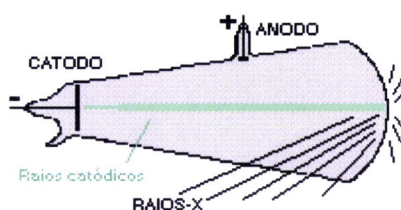


Figura 6.2 – Ampola de raios-X.

O electrão, quando incide no ânodo, tem uma energia cinética igual ao potencial de aceleração aplicado, de acordo com :

$$E(\text{keV}) = V(\text{kV})$$

Uma grande parte da potência transferida para os electrões acelerados é dissipada no ânodo sob a forma de calor, e apenas uma pequena parte resulta em emissão de raios-X (Jenkins et al.,1981).

No ânodo, produz-se um espectro de raios-X, contínuo de energias, ao qual se sobrepõem as riscas de emissão, características do material do ânodo. Este espectro vai

desde as energias mais baixas que saem do ânodo, até à energia máxima equivalente ao potencial do feixe de electrões. Os raios-X característicos são originados quer pela ionização directa dos átomos do ânodo pelos electrões incidentes, quer pela excitação secundária de fotões de contínuo mais energético (Jaklevic e Giaque, 1993).

As riscas de emissão características do material do ânodo, apresentam uma intensidade proporcional à corrente aplicada à ampola de raios-X (i) e é uma função não linear do potencial aplicado (V), obtendo-se a partir de :

$$I = Ki(V-\phi)^n$$

onde K é uma constante, ϕ a energia máxima de absorção da risca característica do analito e n ($1.5 \leq n \leq 2.0$) uma constante que depende da risca de emissão (Araújo, 1989).

Origina-se o espectro contínuo de raios-X quando os electrões perdem energia ao atravessar o campo de Coulomb originado pelo núcleo. Nesta interacção, os electrões perdem energia, que é emitida sob a forma de fotões. Esta energia denomina-se de *bremsstrahlung* (que significa travar a radiação), utilizando-se para designar a própria interacção. De acordo com a teoria electromagnética clássica, a aceleração de partículas carregadas deve ser sempre acompanhada de emissão de energia. Quando se trata de electrões altamente energéticos que embatem no ânodo, estes devem ser rapidamente desacelerados enquanto penetram no material do alvo, produzindo esta desaceleração, emissão de radiação (Markowicz, 1993).

Os valores que a energia dos fotões da radiação contínua podem assumir, vão desde o zero até à energia do electrão incidente, próximo dos valores máximos possíveis. A forma do espectro é descrita pela fórmula de Kramer :

$$I(E)dE = \frac{KiZ (E_{\text{máx}} - E)dE}{E}$$

onde $I(E)dE$ representa o número de fótons com energias entre E e $E+dE$, K é uma constante, i a corrente da ampola de raios-X, Z o número atómico do ânodo da ampola de raios-X e E_{\max} o potencial aplicado na ampola de raios-X (Araújo, 1989).

A ampola de raios-X produz um ruído de fundo (background) baixo, tendo assim uma boa razão sinal/ruído (Grieken e Markowicz, 1993; Kevex,1990).

Os filtros de radiação primária são constituídos por uma lâmina de metal puro e de espessura fina. São usados em combinação com as ampolas de raios-X devido a optimizarem as condições de excitação dos elementos de interesse na amostra o que ocorre de diversas maneiras: reduzindo o background abaixo das linhas do elemento emissor; eliminando a radiação característica do ânodo da ampola de raios-X, que se pode sobrepor às linhas dos elementos de interesse na amostra; transmitindo raios-X com energia suficiente para excitar esses mesmos elementos (Jenkins et al., 1981).

Os raios-X característicos produzidos nos alvos secundários, têm de possuir energias superiores às energias de ligação dos electrões a serem ejectados, ou seja, energia superior à energia de ionização do elemento da amostra.

A utilização destes alvos permite a optimização das condições de análise, para uma vasta gama de elementos, dada a excitação ser efectuada com um feixe, praticamente monocromático, onde se consegue obter uma razão sinal/ruído elevada (Grieken e Markowics, 1993, Kevex,1990)

6.5 Detectores

De acordo com a teoria das bandas, as energias dos electrões das camadas exteriores dos átomos de um cristal, estão contidas num determinado intervalo designado por banda de valência. O fornecimento de um valor de energia, poderá transferir electrões para a banda de condução que, normalmente, se encontra vazia. Esta banda constitui um intervalo de energia superior à banda de valência. A separar estas duas bandas, encontra-se um intervalo de energias não permitidas para os electrões, isto é, nenhum electrão do cristal poderá assumir tais valores.

A banda de valência contém os electrões que formam as ligações covalentes entre os átomos do cristal de silício puro. Cada um dos quatro electrões de valência de um daqueles átomos, forma um par electrónico com um electrão de um átomo vizinho. Deste modo, só é possível estabelecer uma corrente de electrões/lacunas, no seio do cristal, se for fornecida uma quantidade de energia superior à que corresponde à amplitude da banda proibida, permitindo a passagem de electrões para a banda de condução.

Se alguns destes átomos de silício da rede cristalina forem substituídos por átomos com três ou cinco electrões de valência, aparecerão dois níveis de energia adicionais na banda proibida, o nível tipo-p e o nível tipo-n (Dziunikowski, 1989).

O nível tipo-n, ou nível doador, é formado pela introdução de átomos com cinco electrões de valência na rede cristalina, dos quais são exemplo o arsénio, o fósforo ou o antimónio. Quatro daqueles electrões formam ligações covalentes com o silício. O quinto electrão, encontra-se fracamente ligado, pelo que irá ocupar o nível doador cuja energia é inferior às que correspondem à banda de condução. Assim, é necessária apenas uma pequena quantidade de energia para que, na presença de um campo electrostático, se forme uma corrente de electrões/lacuna.

O nível tipo-p pode ser gerado pela introdução na rede cristalina de átomos de elementos com três electrões de valência, entre os quais o alumínio, o gálio e o índio. Contrariamente à situação anterior, a falta de um electrão para formar quatro ligações covalentes com os átomos de silício adjacentes, proporciona o aparecimento de uma lacuna. Na presença de um campo electrostático, tais lacunas serão ocupadas por electrões adjacentes da banda de valência, aparecendo novas lacunas nos locais abandonados por estes. Produz-se assim uma corrente de electrões/lacuna. O movimento das lacunas pode considerar-se idêntico ao movimento de cargas positivas. Este processo ocorre mediante o fornecimento de uma quantidade de energia adequada à passagem dos electrões da banda de valência para o nível aceitador, correspondente à lacuna e cuja energia é ligeiramente superior às bandas de valência (Dziunikowski, 1989).

Um semiconductor como o que foi descrito, não é adequado para ser utilizado como detector em fluorescência de raios-X. Este facto deve-se à relativa facilidade com

que os electrões poderão passar para a banda de condução, por acção da energia proveniente de movimentos térmicos na rede cristalina. Esta transferência energética da rede para os electrões, envolve a criação de cargas de transporte livres, dando origem, na presença de um campo electrostático, a uma corrente de electrões/lacuna. Esta corrente assim produzida, designa-se por corrente de dispersão, sendo um fenómeno interferente, ocasionador de um fundo espectral.

Um detector deverá, portanto, ser construído de modo a que a circulação de cargas no seu interior seja quase na totalidade atribuída aos raios-X incidentes. Para que tal aconteça, deve conter uma percentagem mínima de impurezas que aumentam a condutibilidade do material e a consequente formação de correntes de dispersão (Dziunikowski, 1989).

Alguns dos materiais semicondutores que apresentam boas características para a construção de detectores aplicáveis à fluorescência de raios-X são o germânio e o silício, no entanto, não é possível a sua produção com o grau de pureza desejado para colmatar as dificuldades referidas.

Um semicondutor de silício de alta qualidade é, geralmente, de tipo-p, designação esta que se deve à elevada quantidade de cargas de transporte positivas (lacunas) que contêm. A condutibilidade intrínseca deste material é, no entanto, demasiadamente elevada para permitir a obtenção, por aplicação de uma diferença de potencial elevada nos seus extremos, de um campo electrostático suficientemente forte, com vista a obter um bom poder de resolução.

O problema das impurezas é resolvido através da introdução de átomos de lítio, por difusão, no cristal. Estes, devido ao seu reduzido raio atómico e elevada mobilidade, difundem-se facilmente, quando se aplica um elevado potencial nos extremos do semicondutor e a altas temperaturas.

Os átomos de lítio alojam-se em posições intersticiais, cedendo o seu electrão de valência às lacunas já existentes e originando um volume activo, de dimensões razoáveis, desprovido de lacunas e de electrões em excesso. Esta zona do semicondutor apresenta, por isso, uma elevada resistividade, muito útil na minimização do aparecimento de correntes de dispersão.

Estes detectores são designados por Si(Li) ou Ge(Li), no caso do semiconductor ser de silício ou germânio, indicando-se, desta forma, qual a rede cristalina usada e também a presença de lítio, para os efeitos já explicados.

A aplicação de potencial elevado ao semiconductor, além de produzir a separação física das cargas negativas (os electrões) e das cargas positivas (as lacunas), proporciona a formação de uma região intermédia, compensada com os átomos de lítio, isenta de excesso de carga e sob o efeito de um campo electrostático muito alto; estes semicondutores designam-se por tipo-p-i-n (Jenkins et al., 1981).

A incidência de fotões de raios-X na zona tipo-p, provoca a ionização, isto é, a transição de electrões da banda de valência para a banda de condução, com a consequente produção de uma corrente electrão/lacuna. Sob o efeito de um potencial elevado, esta corrente desloca-se rapidamente para o extremo oposto do detector.

A carga produzida pela ionização, é proporcional à energia do fotão incidente, saindo do detector para um pré-amplificador, sob a forma de um impulso de potencial, ou seja, o número de pares electrões/lacuna produzido é proporcional à energia do fotão.

Um detector converte a energia da radiação emitida pela amostra em sinais eléctricos, produzindo uma distribuição de impulsos de tensão proporcionais às energias fotónicas, obtidas a partir da amostra.

Quando um fotão de raios-X ioniza os átomos da amostra formam-se pares de electrões/lacunas num número directamente proporcional à energia do fotão de raios-X que entra no detector. Assim, a conversão da energia de radiação emitida pela amostra em sinais eléctricos, (impulsos) é feita pelo detector de raios-X do espectrómetro dispersivo de energias.

É de salientar a extrema importância da manutenção do detector (tanto de Si(Li) como Ge(Li)) a baixa temperatura. A utilização de azoto líquido, cuja temperatura de ebulição é cerca de 77 K, diminui a mobilidade do lítio quase para zero, impedindo a descompensação da zona sensível do detector. Além disto, a baixa temperatura diminui a probabilidade de ocorrência de correntes intrínsecas de dispersão.

Para manter a necessária pureza do material do detector e garantir a sua permanente funcionalidade, o mesmo é mantido num crióstato sob vácuo, à temperatura de 77 K. Os raios-X penetram no crióstato, através de uma janela de berílio, com uma espessura típica de 5 a 12 μm , até atingir o material do detector (Jenkins et al., 1981).

Os sistemas dispersivos de energias mais comuns, utilizam detectores de Si(Li), uma vez que proporcionam uma grande flexibilidade na análise de todos os elementos, desde o sódio até ao cloro.

Um dos parâmetros que caracteriza um detector é a sua resolução em energia, que depende da energia da radiação incidente. Quando uma radiação monocromática é detectada, todos os impulsos de tensão deveriam ter a mesma amplitude, correspondente a uma determinada energia dos fotões detectados; obter-se-ia, assim, uma linha no espectro. Na prática, obtém-se um pico, mais ou menos difuso, porque o número de interações individuais entre fotões e o volume sensível do detector é sujeito a flutuações estatísticas, o que faz com que fotões de uma dada energia não produzam necessariamente o mesmo número de cargas de transporte (Dziunikowski, 1989).

A largura máxima a meia altura de um pico de radiação característica (FWHM – full width at half maximum), define normalmente a resolução em energia de um dado sistema. De modo a poder-se comparar a resolução em energia entre vários detectores, é conveniente a escolha de uma determinada energia de referência, uma vez que a resolução depende da energia da radiação detectada, aumentando com esta. O pico de radiação característica de referência é o K_{α} do Mn, obtido com uma fonte de ^{55}Fe (Dziunikowski, 1989).

O detector utilizado tem um adequado poder de resolução para separar as linhas K_{α} de elementos adjacentes, de número atómico superior a dez. O detector de Si(Li) é excelente no intervalo de energias de 1 a 40 keV, enquanto que o de Ge(Li) é adequado no intervalo de energias de 6 a 200 keV (Jenkins et al., 1981).

6.6 Pré-amplificador

O pré-amplificador é responsável pela recolha dos impulsos de carga que chegam ao terminal do detector e convertendo-os em sinais de potencial, de amplitude proporcional às energias dos fotões de raios-X, incidentes no detector.

6.7 Amplificador

O sinal eléctrico proveniente do pré-amplificador é pequeno e tem uma razão sinal/ruído baixa, ao chegar ao amplificador. O impulso de potencial é amplificado, de modo a que a sua amplitude recaia, agora, no intervalo de amplitudes de 0 a 10 V. Simultaneamente, a utilização de filtros elimina frequências extremamente altas ou baixas, onde a razão sinal/ruído é pobre, o que melhora a resolução em energia (Jenkins et al., 1981).

A amplitude da tensão do impulso, à saída do amplificador, continua a ser proporcional à energia do fotão de raios-X detectado.

6.8 Analisador multicanal

O analisador multicanal de amplitude de impulsos mede e selecciona os impulsos que chegam, criando um histograma digital que representa o espectro de energias de raios-X. Em abcissas, vêm representadas as energias, sendo cada canal representativo de um intervalo de energias e, em ordenadas, as contagens que representam o número de fotões detectados para cada intervalo de energias (Jenkins et al., 1981).

O analisador multicanal encontra-se ligado directamente ao amplificador, pelo que, em plena operação, chega ao analisador um contínuo de impulsos de tensão, com uma gama de amplitudes proporcional às energias dos diferentes fotões que chegam ao detector. O analisador é sensível à amplitude de cada um dos impulsos, sendo os que têm amplitudes iguais, registados e acumulados, num determinado canal da memória do analisador. Cada um destes canais está associado a um determinado intervalo de energia, pelo que são acumulados num mesmo canal, os impulsos cuja correspondência

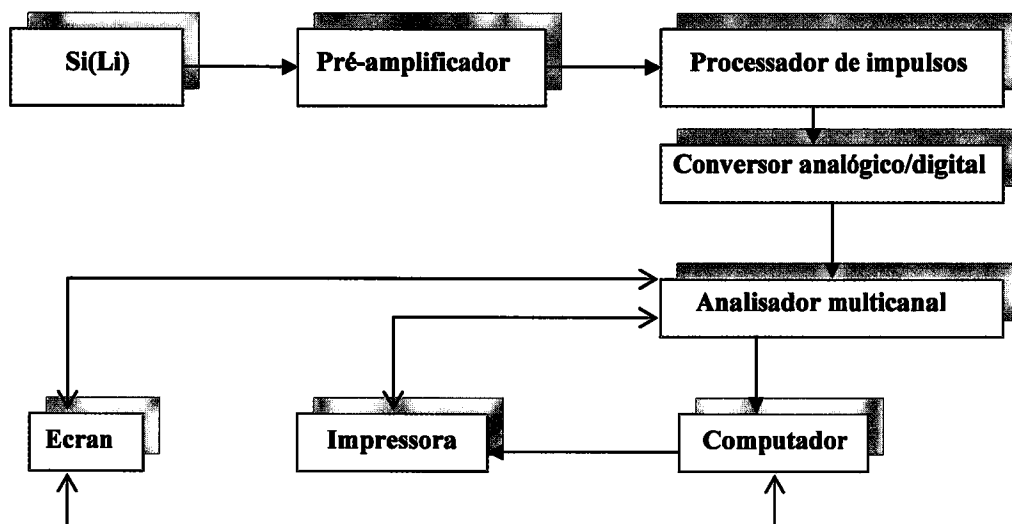
energética esteja contida no intervalo de energia, correspondente à amplitude energética do referido canal. O número de impulsos acumulados em cada canal é representado graficamente e designado por “contagens” correspondendo, estas, ao número de fotões contados por intervalo de energia, isto é, por canal.

Graficamente, cada canal é representado por uma linha vertical no eixo das abcissas, cuja energia corresponde ao valor médio da amplitude do intervalo de energias, como ordenadas são representadas as contagens acumuladas. Esta representação gráfica constitui o espectro cuja união dos extremos superiores das linhas referidas dá origem a curvas aproximadamente gaussianas, representativas e identificativas dos elementos em análise.

Uma vez que o tempo morto neste tipo de espectrómetros é bastante grande (cerca de 60 μ s), o sistema tem que operar normalmente com perdas por tempo morto, avaliadas em 10 a 60 %. Por este motivo, a maioria dos analisadores multicanal são equipados com sistemas electrónicos de correcção de tempo morto, de modo a que o espectro observado corresponda, realmente, ao número de fotões que chegaram ao detector, durante o período de acumulação de dados (Jenkins et al. 1981).

Quando termina a aquisição de dados, para cada uma das amostras, analisa-se o espectro gravado no analisador multicanal, determina-se, via informática e através de software adequado, a intensidade das bandas de cada um dos elementos, corrigem-se os efeitos de matriz e determina-se, finalmente, as suas concentrações.

Esquema de Aquisição de dados



7. Espectrômetro de raios-X dispersivo de energias "Kevex Delta XRF Analyst"

Neste trabalho foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X dispersivo de energias, Kevex Delta XRF Analyst, cujas características são as seguintes: *Fonte de excitação* ⇒ ampola de raios-X, com ânodo de ródio e uma potência máxima de 200 W; o cátodo é constituído por um filamento de tungstênio e possui um potencial que vai até 60 kV e uma intensidade de corrente que vai de 0.01 a 3.3 mA. Esta ampola é arrefecida através de circulação de um líquido refrigerante (solução de etilenoglicol a 20%) e tem associada uma fonte de alta tensão. O feixe de raios-X, emitido pelo ânodo, atravessa uma janela de berílio de 125 µm de espessura.

Existem dois modos de excitação: directa e secundária.

No modo de excitação directa são utilizados colimadores ou filtros, que servem para regular o diâmetro do feixe de raios-X na superfície da amostra obtendo-se desta forma uma maior sensibilidade na análise de amostras pequenas. Através destes colimadores, também se pode reduzir a intensidade de feixe de raios-X.

No modo de excitação secundária são utilizados alvos secundários que produzem raios-X característicos. Este equipamento tem 6 alvos disponíveis de Gd, Zr, Ag, Ge, Fe e Ti. Os alvos de Gd e Ag têm um filtro do mesmo material associado, de modo a que se possa remover a radiação difusa.

Porta-amostras ⇒ é rotativo e automático com capacidade para 16 amostras (Figura 7.1).

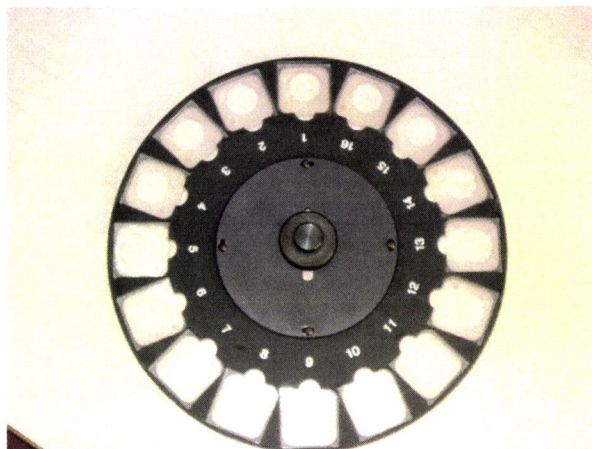


Figura 7.1 - Porta amostras.

Sistema de detecção ⇒ constituído por um detector semiconductor de Si(Li), montado num crióstato (N₂ a 77 K), possui uma área activa de 30 mm² e a sua resolução é de 165 eV (largura a meia altura de um pico) medidos para 5,9 keV (linha K_α do Mn), obtidos com uma fonte de ⁵⁵Fe a 1000 contagens por segundo, com 8 μs de constante de tempo. A janela do detector é constituída por berílio com uma espessura de 5 μm (Kevex Instruments, 1989).

O sinal que sai do pré-amplificador passa para um amplificador, de onde segue para o analisador multicanal, cujo conversor analógico digital converte o impulso eléctrico no valor de energia correspondente (Kevex Instruments, 1989).

O esquema seguinte representa a geometria do sistema descrito, para os dois modos de excitação possíveis.

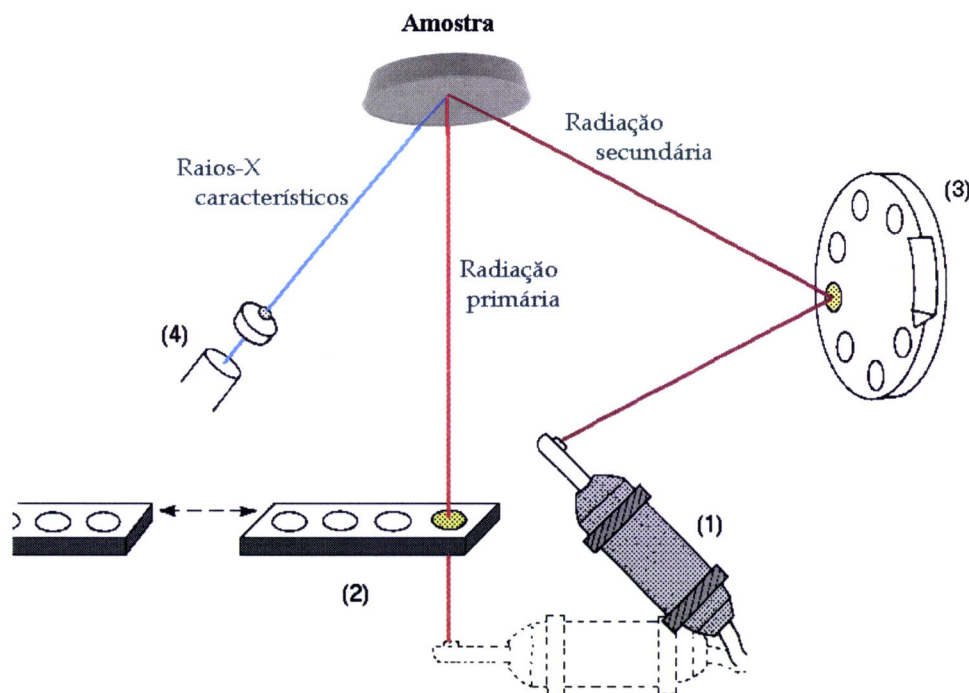


Figura 7.2– Esquema do KEVEX.

No modo de excitação directa (a), a radiação proveniente de uma fonte de raios-X (1) incide na amostra, após uma passagem por filtros ou colimadores de radiação

primária (2), com um ângulo de incidência de 21°. No modo de excitação secundária, (b) a radiação incide num alvo secundário (3) e a radiação secundária produzida irá incidir na amostra com um ângulo de 45°. Os raios-X característicos que emergem da amostra, também com um ângulo de 45°, passam por um colimador, antes de entrarem no detector (4) (Kevex, 1990).

Para uma análise de elementos com baixo rendimento de fluorescência, ou seja com um número atómico baixo ($12 < Z < 17$), utiliza-se, em geral, o modo de excitação de radiação directa, uma vez que neste modo temos uma maior intensidade de radiação de excitação, embora, como desvantagem, tenha um ruído de fundo maior (Tertian e Claisse, 1982).

Na análise de elementos com número atómico superior ou igual a 17, em geral utiliza-se o modo de excitação de radiação secundária, porque neste apesar da intensidade de radiação de excitação ser inferior, temos, como vantagens, a obtenção de um espectro com um aumento da razão sinal/ruído e uma diminuição dos limites de detecção para os elementos traço .

7.1 Tempo morto

Designa-se por tempo morto o período de tempo em que o sistema está inactivo para receber sinais de raios-X. Por exemplo, um tempo morto de 50% significa que o sistema só está disponível metade do tempo real para aceitar os sinais de raios-X emitidos.

Este fenómeno ocorre devido à perda de contagens no detector e introduz um erro experimental significativo nas medições. É possível estimar o tempo morto, através da seguinte expressão :

$$n_0 = \frac{n_1}{1 - n_1 \cdot t_m}$$

onde n_0 são as verdadeiras contagens, n_1 são as contagens medidas e t_m é o tempo morto. É de referir que os espectrómetros de raios-X fazem a correcção do tempo morto (Tertian e Claisse, 1982).

7.2 Atmosfera de medição das amostras

A atmosfera em que as medições são efectuadas pode ser o ar, o vácuo, ou ainda um fluxo de hélio. A escolha da atmosfera é feita tendo em conta o tipo de amostra a analisar.

Nas amostras em pó ou prensadas e nas que contêm elementos com número atómico, inferior ou igual a 20, a análise deve ser feita em vácuo, a fim de se evitar a absorção dos raios-X emitidos no percurso da amostra - detector e para evitar a presença do pico de Ar. Se os elementos a analisar tiverem número atómico superior ou igual a 20, pode efectuar-se a análise em atmosfera de ar.

A atmosfera de hélio pode ser utilizada na análise de amostras líquidas devido a diminuir a absorção, visto o valor do seu coeficiente de absorção de massa ser inferior ao do ar (Kevex, 1990).

7.3 Análise qualitativa e quantitativa

A análise qualitativa em espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energias, permite identificar quase todos os elementos presentes na amostra. Esta análise é realizada, geralmente, com base nas energias tabeladas das riscas características K_{α} ou L_{α} do elemento. Quando existem riscas sobrepostas de outros elementos recorre-se às riscas K_{β} e/ou riscas L e M (Helsen e Kuczumow, 1993). Para elementos com número atómico superior a 40, recorre-se, preferencialmente, às riscas L, visto que as riscas K, em geral, não podem ser utilizadas devido ao potencial máximo permitido pelas ampolas de raios-X e à eficiência dos detectores de Si(Li). Esta análise é rápida e multielementar, uma vez que se consegue obter um espectro com linhas de emissão de vários elementos químicos, num intervalo de tempo pequeno, podendo conseguir-se um espectro com uma boa estatística de contagens em apenas 200 s ou até menos, o que depende apenas do tipo de amostra, dos elementos a analisar e das condições experimentais. Para além dos raios-X característicos, aparecem ainda outros

picos no espectro, sendo os mais comuns os picos de escape, os picos soma e as riscas de difusão coerente e incoerente (Tertian e Claisse, 1982).

A partir do espectro de EDXRF podem subtrair-se, através de programas informáticos, os picos soma e escape, ajustar-se a linha de fundo do espectro, retirando o background e, por fim, proceder-se à identificação das riscas de emissão elementares, obtendo um espectro como o da figura 19, que corresponde à amostra do “core 1B”, 1347.

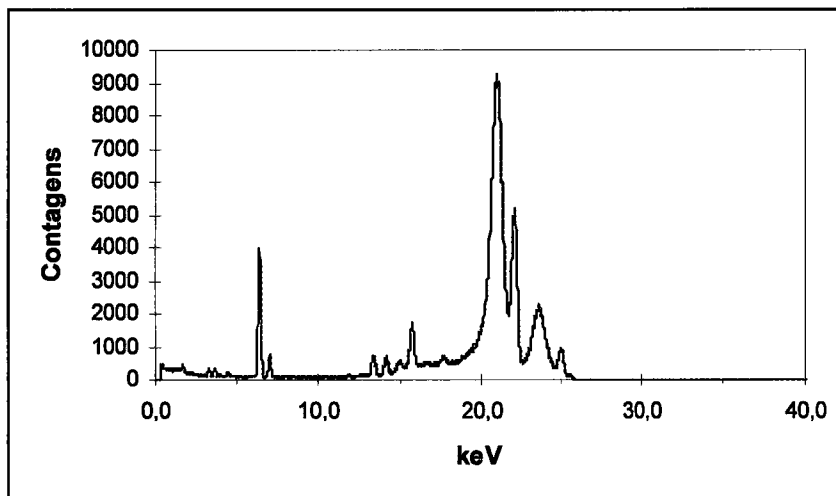


Figura 7.3– Espectro de EDXRF da amostra 1347.

Os picos soma resultam de vários raios-X característicos da amostra, chegarem ao detector em simultâneo. Nesta situação, o detector produz um impulso cuja energia corresponde à soma das energias dos dois fótons emitidos. Os picos escape surgem quando os raios-X emitidos por um determinado elemento da amostra excita o Si do detector. Assim, os raios-X emitidos por este, irão excitar o silício, K_{α} (Si) = 1,740 keV, do detector, obtendo-se um pico com : $E = E_{\text{elemento}} - 1,740 \text{ keV}$.

A partir de um certo valor de energia, cada risca característica detectada para cada elemento pode ter um pico escape associado. No entanto, apenas no caso de elementos presentes em concentrações muito elevadas existe uma interferência significativa na análise de elementos traço com número atômico baixo.

Pela EDXRF é possível relacionar a intensidade das riscas de emissão obtidas com as concentrações dos respectivos elementos na amostra, permitindo, deste modo,

uma análise quantitativa. A intensidade das riscas de emissão depende da concentração do elemento que foi excitado, mas todos os outros elementos que constituem a amostra também a influenciam. Esta relação pode ser dada através da seguinte equação:

$$I_i = MC_i$$

onde I_i traduz a intensidade da radiação característica do elemento i , C_i a sua concentração e M uma constante. Os cálculos para estabelecer esta relação podem ser realizados através de um método baseado em parâmetros fundamentais. O princípio deste método consiste em assumir uma composição aproximada para a amostra desconhecida, calculando as intensidades de fluorescência a partir de equações que utilizam parâmetros físicos fundamentais, e comparando-as com as intensidades medidas, de uma forma iterativa.

Os erros inerentes a este método devem-se à utilização generalizada de equações simplificadas e às incertezas dos parâmetros utilizados, sobretudo nos coeficientes de absorção de massa e rendimentos de fluorescência. Para minimizar estes erros os parâmetros necessários para os cálculos das intensidades teóricas são calculados para padrões de composição semelhante às das amostras desconhecidas. Os resultados são comparados com as intensidades medidas e os parâmetros ajustados até que a diferença entre os valores de concentração calculados entre duas iterações consecutivas seja inferior a um dado valor (Teertian e Claisse, 1982). A concentração dos elementos constituintes dos padrões utilizados na calibração devem ser da mesma ordem de grandeza da das amostras e apresentar uma matriz semelhante (de Vries e Vrebos, 1993).

Tendo em conta que a análise é realizada na camada superficial da amostra, devido ao facto da radiação incidente apenas penetrar superficialmente nesta, se estas não forem completamente homogêneas, então as concentrações obtidas não são representativas da amostra total, mas apenas da sua superfície (Jenkins et al., 1981).

A análise quantitativa dos elementos constituinte de uma amostra, por espectrometria de fluorescência de raios-X, é influenciada por efeitos de matriz, que podem ser interelementares ou físicos.

A influência dos efeitos interelementares depende da concentração dos elementos da matriz e podem introduzir grandes erros quando não são devidamente contabilizados (de Vries e Vrebos, 1993).

Os efeitos físicos minimizam-se, diminuindo o tamanho das partículas da amostra, através de uma trituração, normalmente até se obter partículas com diâmetro inferior a 64 µm (Jenkins et al.,1981).

7.4 Calibração Instrumental

Existem elementos químicos, como o carbono, o azoto e o oxigénio que não são identificáveis por EDXRF, mas que contribuem para o efeito de matriz da amostra. Devido a este efeito, é necessário realizar a calibração instrumental, a qual é feita em duas etapas: a calibração dos elementos constituintes da amostra não identificáveis por EDXRF e a calibração dos elementos que emitem raios-X característicos identificáveis por EDXRF.

Para calibrar os elementos não identificáveis por EDXRF, denominada matriz leve, utilizaram-se 6 padrões de compostos puros. Estes compostos foram escolhidos tendo em conta a sua constituição, uma vez que possuem elementos semelhantes aos presentes na matriz leve das amostras geológicas. Com esta calibração relaciona-se as variações do número atómico médio do composto com a razão entre as intensidades dos picos de difusão de Compton e de Rayleigh.

O número atómico médio é a média ponderada dos números atómicos dos elementos constituintes do composto (Van Espen et al., 1979):

$$Z_{\text{médio}} = \frac{\sum_i c_i Z_i}{\sum_i c_i}$$

onde c_i representa a fracção de massa do elemento i , Z_i é o número atómico do elemento i e o somatório envolve todos os elementos da amostra em que :

$$\sum_i c_i = 1$$

Todos os compostos utilizados têm números atômicos médios entre 6 e 13, muito semelhante às amostras geológicas que constituem o objecto deste trabalho.

Como compostos padrão foram utilizados a celulose (C₆H₁₀O₅), o ácido bórico (H₃BO₃), o nitrato de potássio (KNO₃), o nitrato de sódio (NaNO₃), o sulfato de amónio ((NH₄)₂NO₃) e o nitrato e amónio (NH₄NO₃).

Exemplo de determinação do número atômico médio da celulose

$$Z_{\text{médio}} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) = \left(\frac{6 \times 12}{162} \right) \times 6 + \left(\frac{10 \times 1}{162} \right) \times 1 + \left(\frac{5 \times 16}{162} \right) \times 8 = 6,68$$

7.5 Resultados da Calibração

Prepararam-se as pastilhas destes compostos, segundo a forma descrita por Gaspar, 1997. Estas foram analisadas sob vácuo, sendo utilizada radiação característica do alvo secundário de prata (35,0 kV, 1,2 mA, 40 eV/canal) durante 500 s. Foi utilizado o alvo secundário da prata, como fonte de difusão, uma vez que permite uma boa resolução dos picos de Compton e de Rayleigh. Procedeu-se, em seguida, ao tratamento do espectro, como descrito anteriormente, determinou-se a razão entre as intensidades dos picos de difusão de Compton e de Rayleigh (figura 20), para cada composto, com o programa informático MARS (Kevex Instruments, 1990).

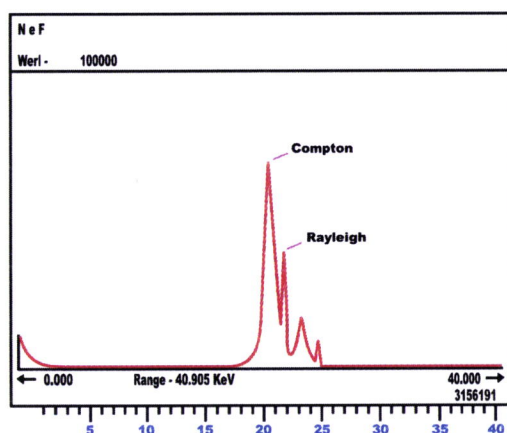


Figura 7.4 – Espectro com os picos de Compton e de Rayleigh.

Na tabela seguinte encontram-se os valores do número atômico médio para cada composto da matriz leve, assim como a razão entre os picos de Compton e Rayleigh (C/R).

Composto	$Z_{\text{méd}}\text{io}$	C/R
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	6,68	7,57
H_3BO_3	7,13	6,91
KNO_3	12,12	2,47
NaNO_3	8,65	5,17
$(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$	9,30	4,62
NH_4NO_3	7,30	6,63

Traçou-se a curva de calibração, verificando-se que a razão entre as intensidades dos picos de difusão de Compton e de Rayleigh possui uma relação linear com o número atómico médio, como se pode verificar no gráfico da figura 7.5.

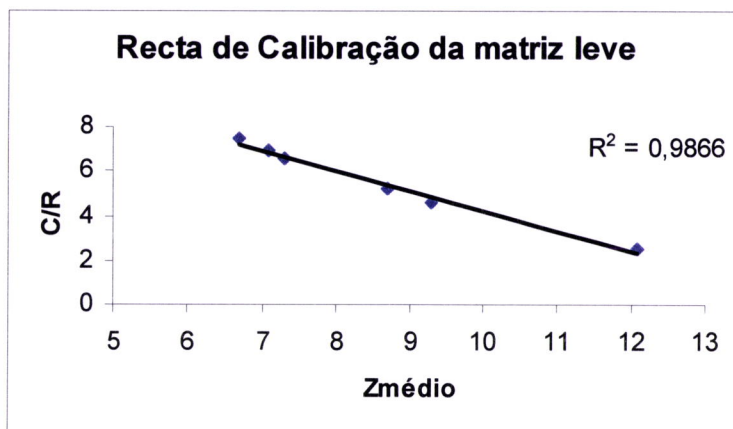


Figura 7.5 – Calibração da matriz leve.

Esta recta foi utilizada durante todo o processo iterativo de análise quantitativa.

Para calibrar os elementos com número atómico superior a 12, que emitem raios-X, identificáveis por EDXRF, foram utilizados os seguintes padrões geológicos:

↳ SRM 2704 (Standard Reference Material 2704), sedimento proveniente do rio Buffalo (National Institute of Standards & Technology (NIST-NBS), New York;

↳ MAG 1 (Analysed Marine Mud), sedimento do fundo da bacia de Wilkinson, golfo de Maine (United States Geological Survey (USGS);

↳ SRM 1646 (Estuarine Sediment – U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards Gaithersburg), sedimento da Baía de Chesapeake;

↳ SDO 1 (U.S. Geological Survey), sedimento proveniente do Denovian Ohio Shale;

↳ SGR 1 (U.S. Geological Survey), sedimento proveniente do Green River Shale;

↳ GSD 9 e 11 (U.S. Geological Survey), sedimentos provenientes do *Institute of Geophysical and Geochemical Prospection*.

Estes padrões foram preparados e analisados sob a forma de pastilhas, durante 500 s em vácuo. Utilizaram-se três modos de excitação :

- ① Radiação directa, proveniente do ânodo de ródio (4,0 kV, 0,18 mA, 10 eV/canal) para a determinação do alumínio, do silício e do enxofre;
- ② Radiação característica do alvo secundário de germânio (15,0 kV, 2,0 mA, 10 eV/canal) para a determinação do potássio, do cálcio, do titânio, do crómio, do manganês, do ferro, do níquel, do cobre e do zinco;
- ③ Radiação característica do alvo secundário de prata (35,0 kV, 1,2 mA, 40 eV/canal) para a determinação do rubídio, do estrôncio, do ítrio, do zircónio e do chumbo, assim como para a determinação das intensidades dos picos de difusão de Compton e de Rayleigh.

Os espectros obtidos foram tratados como descrito anteriormente, sendo a determinação da razão entre as intensidades de difusão de Compton e de Rayleigh realizada através do programa MARS (Kevex Instruments, 1990). Por sua vez a determinação da composição química foi efectuada através do programa informático EXACT (Kevex Instruments, 1990).

A partir destes padrões foi possível calibrar 20 elementos, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Pb

A partir da concentração e da intensidade de raios-X característicos emitidos, por cada elemento obtém-se uma constante de calibração, para cada um. Uma maneira de verificar se os valores obtidos para as constantes de calibração (CC) são válidos, é através das curvas de sensibilidades, que representam a CC em função do número atómico do elemento respectivo. Os gráficos seguintes mostram as curvas obtidas para este trabalho.

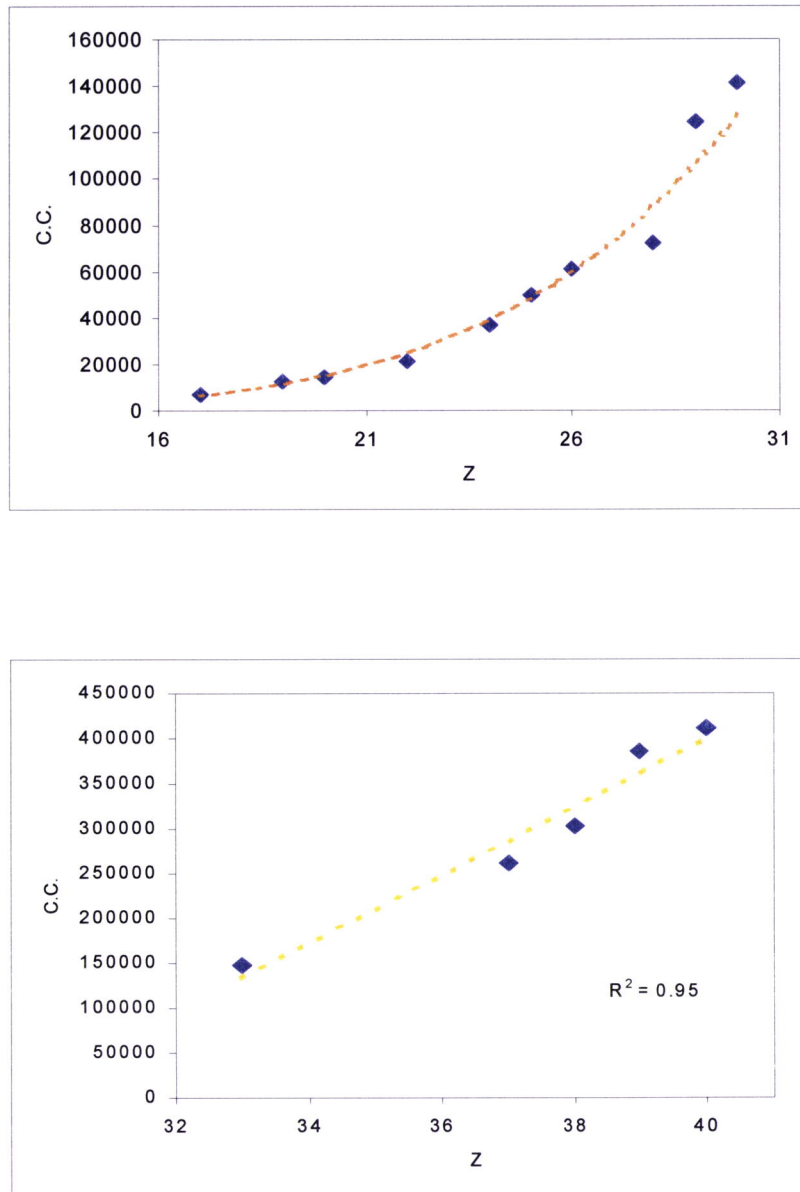


Figura 7.6 – Curvas de sensibilidade.

Os elementos presentes nesta curva de sensibilidade foram determinados com base na risca característica $K\alpha$. O Pb não vem representado nesta curva, uma vez que o seu CC foi calculado com base na risca característica $L\alpha$. As curvas de sensibilidade são crescentes, uma vez que a sensibilidade do método aumenta com o número atômico do elemento, quando detectados sob as mesmas condições de excitação. Tendo como objectivo a determinação das constantes de calibração e a quantificação dos materiais de referência e a fim de avaliar a exactidão e precisão deste método, encontram-se na tabela seguinte as concentrações médias e respectivos desvios padrões, obtidos para estes padrões, assim como os valores certificados e recomendados.

Tabela 7.1 – Calibração dos padrões geológicos Srm 2074, Srm 1646, e Mag 1.

		Srm 2704			Srm 1646			Mag 1		
		Certif.	Obtido	Err %	Certif.	Obtido	Err %	Certif.	Obtido	Err %
<i>Mg</i>	%	1,20	1,14	5	1,09	1,12	3	1,81	1,65	9
<i>Al</i>	%	6,11	6,19	1	6,25	5,89	6	8,66	7,32	17
<i>Si</i>	%	29,1	27,6	5	31	28,7	8	23,5	25,6	8
<i>Cl</i>	%	-	-	-	-	1,9	-	3,10	3,13	1
<i>K</i>	%	2,00	1,97	2	1,40	1,80	26	2,95	2,76	7
<i>Ca</i>	%	2,60	2,96	13	0,83	0,83	0	0,98	0,94	4
<i>Ti</i>	%	0,46	0,48	5	0,51	0,49	4	0,45	0,43	5
<i>Cr</i>	mg/kg	135	178	27	76	81	7	97	89	8
<i>Mn</i>	mg/kg	555	584	5	375	354	6	759	724	5
<i>Fe</i>	%	4,11	4,12	0	3,35	3,36	0	4,76	4,90	3
<i>Ni</i>	mg/kg	44	51	14	32	28	12	53	45	17
<i>Cu</i>	mg/kg	99	92	7	18	22	18	30	29	4
<i>Zn</i>	mg/kg	438	452	3	138	131	5	130	130	0
<i>Rb</i>	mg/kg	100	101	1	87	84	3	149	148	0
<i>Sr</i>	mg/kg	130	136	5	-	-	-	146	137	7
<i>Y</i>	mg/kg	-	30	-	-	25	-	28	28	0
<i>Zr</i>	mg/kg	300	286	5	-	393	-	126	117	8
<i>Pb</i>	mg/kg	161	186	15	28	25	12	24	23	3

Tabela 7.2 – Calibração dos padrões geológicos GSD 9, GSD 11 e SDO 1.

		GSD 9			GSD 11			SDO 1		
		Certif.	Obtido	Err %	Certif.	Obtido	Err %	Certif.	Obtido	Err %
<i>Mg</i>	%	1,44	1,42	1	0,37	0,67	58	0,93	0,94	1
<i>Al</i>	%	5,60	5,34	5	5,49	5,81	6	6,71	6,21	8
<i>Si</i>	%	30,3	29,0	4	35,6	34,6	3	23,0	23,3	1
<i>Cl</i>	%	0,005	-	-	0,029	-	-	-	-	-
<i>K</i>	%	1,65	1,62	2	2,72	2,55	6	2,78	2,53	9
<i>Ca</i>	%	3,82	4,30	12	0,34	0,30	13	0,75	0,68	10
<i>Ti</i>	%	0,55	0,56	2	0,21	0,22	5	0,43	0,42	2
<i>Cr</i>	mg/kg	85	87	2	40	0	-	-	93	-
<i>Mn</i>	mg/kg	620	554	11	2500	5400	4	325	376	14
<i>Fe</i>	%	3,40	3,28	4	3,07	3,11	1	6,53	6,14	6
<i>Ni</i>	mg/kg	32	31	4	14	-	-	100	97	-
<i>Cu</i>	mg/kg	32	32	0	79	79	1	-	49	-
<i>Zn</i>	mg/kg	78	74	5	373	400	7	64	48	29
<i>Rb</i>	mg/kg	80	77	4	408	410	0	126	120	5
<i>Sr</i>	mg/kg	166	174	4	29	26	10	75	70	7
<i>Y</i>	mg/kg	27	26	2	43	64	40	41	42	1
<i>Zr</i>	mg/kg	370	367	1	153	157	3	165	145	13
<i>Pb</i>	mg/kg	23	19	-	636	723	13	-	-	-

O erro determina-se através da seguinte expressão :

$$|erro| = \left| \frac{v.obtido - v.certificado}{v.certificado} \times 100 \right|$$

A exactidão traduz a concordância entre a concentração medida e o valor certificado ou recomendado. Este parâmetro expressa-se através do cálculo do erro relativo a cada determinação elementar.

A precisão traduz o grau em que valores obtidos em medições repetidas, diferem umas das outras, e é expressa convenientemente em termos de desvio padrão da média.

Tanto a precisão como a exactidão referem-se ao método analítico de uma forma global, o que inclui: erros na preparação das amostras; flutuações na estabilidade do aparelho; erros de calibração; etc. (Fassel et al.,1975 ; Keith et al. 1983).

A precisão e a exactidão do método foi obtida ao longo do processo de calibração e durante a medição das amostras desconhecidas.

Em geral verifica-se que o erro é inferior a 10%, os erros superiores a este valor encontram-se nos elementos Cr, K, Cu, Ni, Al, Mg, e Y, e ocorrem devido à interferência das linhas K com a L do Pb, e também devido a variações do ruído de fundo, quando estes elementos estão muito próximos dos limites de detecção.

7.6 Vantagens

É uma técnica multi-elementar rápida, permite a determinação de uma número elevado de elementos químicos, com número atómico superior a 11, tem elevada precisão e permite quantificações de concentrações da ordem dos mg/kg a %. Possui a capacidade de determinar elementos como o Cu e o Pb, que não são possíveis de determinar por activação neutrónica. Tem um campo de aplicação muito vasto, desde estudos de ambiente , a geoquímica , materiais biológicos e arqueometria. Necessita de uma quantidade de amostra bastante reduzida (da ordem dos mg), a preparação das amostras é feita de uma forma rápida e simples, é uma técnica não destrutiva e permite a análise de amostras sólidas e líquidas.

7.7 Desvantagens

Permite apenas determinar elementos com número atómico superior a 11.

8. Análise por Activação com Neutrões Térmicos

Para efectuar a análise por activação com neutrões térmicos, é necessário a existência de um *reactor nuclear*; este consiste num meio onde uma reacção de cisão nuclear em cadeia pode ser mantida e controlada.

Em qualquer tipo de reactor nuclear é possível distinguir o combustível, o moderador, o líquido de refrigeração e a blindagem.

O combustível é o material que possui os núcleos cindíveis e que é colocado no núcleo do reactor sob a forma de barras. São, normalmente, usados urânio natural (constituído por cerca de 70% de urânio-235) e ligas de urânio enriquecido (plutónio-239 e urânio-233).

O moderador (grafite, água natural, água pesada ou berílio) é utilizado para reduzir a velocidade dos neutrões produzidos nas reacções, de modo a aumentar a probabilidade destes neutrões originarem mais cisões nas suas interacções com o combustível.

O fluido refrigerador evita o aquecimento excessivo do núcleo através da remoção do calor produzido nas reacções. Os fluídos refrigeradores mais vulgares podem ser gasosos (ar, dióxido de carbono ou hélio), líquidos (água natural, água pesada ou sódio líquido).

A blindagem é um dispositivo de protecção biológica que envolve o núcleo do reactor, separando-o da zona de trabalho, e cuja função principal consiste na redução da intensidade das radiações emitidas pelos produtos das reacções de cisão até valores admissíveis para a vida humana. Os materiais mais usados na blindagem dos reactores nucleares são o chumbo e diversos tipos de betão.

Existem três tipos de reactores de cisão nuclear: centrais termonucleares, reactores de investigação e reactores de conversão.

As centrais termonucleares aproveitam a energia cinética dos fragmentos originados pelas reacções de cisão para aquecer um fluido circulante. O vapor daí

resultante vai accionar turbinas que transformam a energia mecânica em energia eléctrica.

Os reactores de investigação funcionam a baixa energia (1 a 10 MW), com um fluxo elevado de neutrões que é directamente canalizado em feixes para instalações experimentais, onde decorrem estudos de Física do Estado Sólido, produção de radioisótopos para Medicina Nuclear ou desenvolvimento de aplicações industriais.

Os reactores de conversão transformam, com eficiência elevada, material que não é cindível com neutrões térmicos em material cindível. As conversões mais frequentes são urânio-238 para plutónio-239 e tório-232 para urânio-232.

A cisão (fissão) nuclear é o processo de geração de energia através da desintegração de um átomo de um elemento pesado (como, por exemplo, urânio ou plutónio). Esta energia provem de reacções do tipo das que ocorrem nas actuais centrais nucleares.

Este trabalho foi realizado no Reactor Português de Investigação, do Instituto Tecnológico e Nuclear de Sacavém que é um reactor nuclear do tipo piscina , uma vez que o núcleo se encontra suspenso numa piscina de água. Este núcleo aberto tem uma potência máxima de 1 MW e é o único deste tipo na Península Ibérica (Figura 8.1).

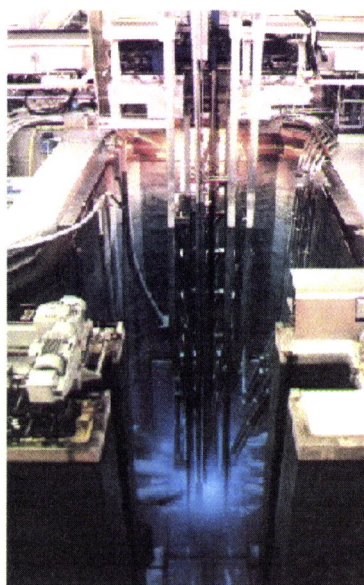


Figura 8.1– Reactor Nuclear tipo piscina.

A água actua como moderadora, reduzindo a velocidade dos neutrões produzidos nas cisões. Funciona também como líquido de refrigeração, reflector de neutrões e como protecção radiológica. Utiliza como combustível, urânio altamente enriquecido com cerca de 2 a 3% de ^{238}U , o qual faz parte do núcleo do reactor onde é colocado sob a forma de barras.

Na natureza existem 90 elementos químicos, englobando 325 nuclidos. Destes, 84% são estáveis e 16% são instáveis. As forças nucleares responsáveis pela estabilidade de muitos núcleos atómicos são as seguintes:

- a) actuam a distâncias muito pequenas, da ordem de 10^{-15} m, ou seja actuam essencialmente entre nucleões vizinhos;
- b) são suficientemente atractivas para superar as forças repulsivas entre protões, mas sem provocar o colapso do núcleo;
- c) são independentes da carga eléctrica dos nucleões, ou seja a força nuclear entre dois protões é igual à força entre dois neutrões ou entre um protão e um neutrão.

O facto de existirem nuclidos instáveis, deve-se sobretudo ao excesso de neutrões, protões ou neutrões e protões no seu núcleo. Assim, os nuclidos instáveis tendem a transformar-se em nuclidos com maior estabilidade, através de processos em que é alterada a proporção entre o número de protões e de neutrões dos respectivos núcleos. Este processo tem a designação de *desintegração radioactiva*.

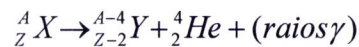
A *desintegração radioactiva* pode ocorrer por vários processos, consoante a natureza do desequilíbrio dos respectivos núcleos, como se apresenta na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Processos de Desintegração Radioactiva.

Causa da instabilidade	Transformação Nuclear	Tipo de radiação emitida	Observações
Excesso de protões e neutrões	<i>Desintegração alfa</i> 2 protões e 2 neutrões são ejectados em bloco.	Partículas α	As partículas α são idênticas aos núcleos de Hélio.
Excesso de neutrões	<i>Desintegração Beta menos</i> - um neutrão converte-se num protão (que fica no núcleo) e num electrão (que é ejectado).	Partículas β^-	As partículas β^- (electrão) e β^+ (positrão) diferem apenas na carga eléctrica (são um exemplo de anti-partículas).
Excesso de protões	<i>Desintegração Beta mais</i> - um protão converte-se num neutrão (que fica no núcleo) e num electrão positivo (que é ejectado).	Partículas β^+	Há nuclidos em que ambos os processos de transformação (desintegração β^+ e captura electrónica) coexistem, isto é, são competitivos.
	<i>Captura electrónica</i> - o núcleo captura um electrão (em geral da camada K), o qual se combina com um protão, formando-se um neutrão.	Radiação X	A radiação X, característica do elemento resultante da transformação nuclear, provém da transição de electrões para orbitais mais internas.
Excesso de energia	<i>Reorganização dos núcleos</i> - (transição para níveis de energia inferior), acompanha todos os processos anteriores.	Radiação γ	Nos vários processos de desintegração, o núcleo fica, geralmente, num estado excitado, caso em que a radiação emitida é acompanhada por radiação gama.

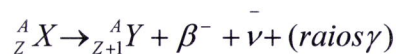
8.1 Decaimento da partícula - alfa

Quando ocorre um decaimento radioactivo, onde o número de massa permanece constante e o número atómico A emissão da partícula origina um núcleo que possui menos quatro unidades de massa (A) e menos duas unidades de número atómico (Z) que o nuclido que lhe deu origem (radionuclido) X , podendo ser representada pela seguinte equação :



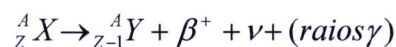
Neste tipo de decaimento, os raios gama podem ou não ser emitidos pelo nuclido filho, consoante decaiam para estados fundamentais ou para estados de energia mais baixos, respectivamente. sofre uma alteração, denomina-se decaimento beta. Este decaimento pode ocorrer por emissão de um negatrão ou de um positrão, isto é, decaimento β^- ou β^+ (Friedlander et al., 1981).

O decaimento β^- pode ser descrito pela seguinte equação geral :



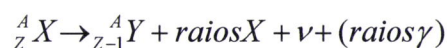
onde $\bar{\nu}$ representa um antineutrino.

O decaimento β^+ pode ser representado pela seguinte equação :



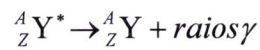
onde ν representa a emissão de neutrinos.

Outro tipo de decaimento ocorre quando um nuclido contém protões em excesso, relativamente à sua situação estável. Isto pode verificar-se quando um electrão periférico é capturado por um protão do núcleo, dando-se a conversão desse protão num neutrão. Este tipo de decaimento designa-se por captura electrónica e pode ser traduzido pela seguinte equação (Lieser, 2001).



por vezes, em vez de raios-X também podem ser emitidos electrões Auger, que são electrões de orbitais atómicas com energias baixas.

Por último, temos o decaimento gama. Este consiste na emissão de raios gama por perda de energia de um núcleo excitado. Isto significa que a emissão do tipo gama pode ser traduzida numa desexcitação de um estado nuclear excitado, para um estado de menor excitação ou estado fundamental, não se verificando alteração no número de massa nem no número atómico (Friedlander et al., 1981). A equação que traduz este decaimento é dada pela seguinte expressão (Lieser, 2001):



A análise por activação com neutrões foi descoberta em 1936, quando Hevesy e Levi detectaram que amostras com teores elevados em terras raras se tornavam radioactivas depois de expostas a uma fonte de neutrões.

No essencial, o fundamento desta técnica consiste na reacção de um núcleo atómico com neutrões (Figura 8.2).

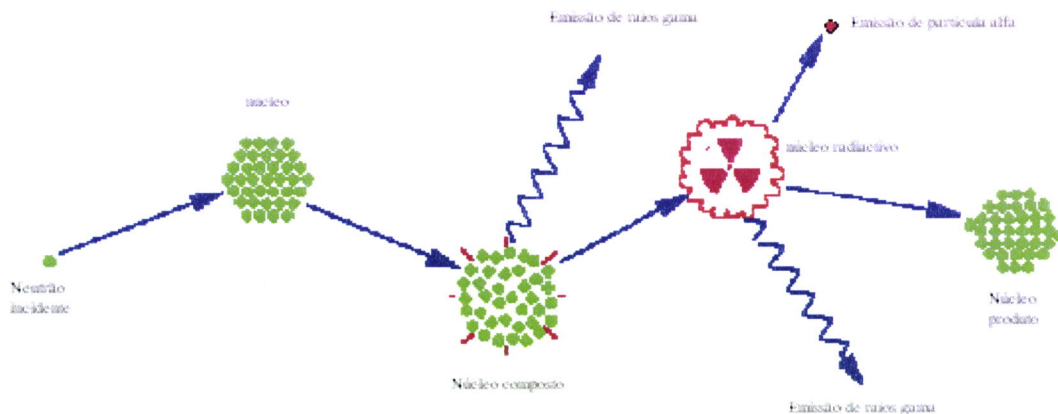


Figura 8.2 – Esquema de Activação com neutrões.

Ocorre formação de um núcleo radioactivo que também decai, através da emissão de raios gama característicos, mas a velocidades muito inferiores, podendo variar entre segundos e anos, de acordo com o tempo de semi-desintegração do núcleo radioactivo. Um estudo estatístico da radioactividade, realizado num número de núcleos instáveis muito grande, permitiu verificar que, independentemente do modo de transformação, o número de desintegrações, por unidade de tempo, é proporcional ao número de núcleos radioactivos presentes na amostra considerada, designando-se esta lei pela *Lei do Decaimento Radioactivo*.

O número de núcleos radioactivos instáveis, contidos numa amostra radioactiva, vai diminuindo, ao longo do tempo, devido às desintegrações que vão ocorrendo.

Assim, o número de desintegrações que ocorrem por unidade de tempo, a que se chama “*actividade*” da amostra radioactiva, também vai diminuindo progressivamente.

A experiência mostra que a actividade de uma fonte radioactiva, num dado momento, é proporcional ao número de núcleos instáveis presentes na fonte, nesse instante (Faustino, 1997). Se uma amostra radioactiva contiver, num dado instante, N núcleos radioactivos idênticos, no instante seguinte t , esse número estará reduzido a $N(t)$ e no instante $t+dt$, a $N(t)+dN$, onde dN terá um valor negativo. Assim, esta lei pode ser traduzida, em linguagem matemática, por (Lieser,2001):

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N(t)$$

Onde N designa o número de núcleos instáveis presente na fonte, num determinado instante e λ traduz a constante de desintegração do nuclido em estudo e representa a probabilidade de desintegração, por unidade de tempo, possuindo um valor positivo e sendo distinta de nuclido para nuclido.

Uma indicação da velocidade de decaimento é dada pela grandeza *vida média*, τ do nuclido

$$\tau = \frac{1}{\lambda}$$

Por integração da primeira equação obtém-se a Lei de desintegração radioactiva. Esta equação descreve a evolução do número de núcleos instáveis presentes numa fonte radioactiva qualquer, independentemente do processo de desintegração que se considere:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} = N_0 e^{-t/\tau}$$

Onde N_0 representa o número de núcleos instáveis presentes na fonte no instante $t = 0$, e N traduz o número de núcleos instáveis existentes na fonte ao fim do tempo t .

O intervalo de tempo ao fim do qual o número de núcleos instáveis se reduz a metade, é sempre o mesmo, devido ao facto de a Lei de desintegração radioactiva se traduzir por uma curva exponencial. A este intervalo de tempo dá-se o nome de *período de meia vida*, $t_{1/2}$, do nuclido e é obtido da expressão anterior :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-t_{1/2} / \tau}$$

Da equação anterior, verifica-se que partindo de N_0 núcleos instáveis, após dois períodos, existem $N_0 / 4$; ao fim de três períodos existem $N_0 / 8$, etc., ao fim de n períodos, o número de núcleos instáveis fica reduzido a $1/2^n$ do valor inicial, tendendo n assintoticamente para zero, com o decurso do tempo. Através desta equação, podemos ainda verificar que o período de meia vida é inversamente proporcional à constante de desintegração. Assim $t_{1/2}$ é longo para nuclidos pouco estáveis, isto é com fraca probabilidade de desintegração, e curto para nuclidos muito instáveis, com elevadas probabilidades de desintegração.

8.2 Energia dos Neutrões

Os neutrões, apesar de serem partículas sem carga, possuem velocidade e energia cinética que pode variar bastante, sendo por essa razão classificados segundo a sua energia, da seguinte forma :

➤ **Neutrões térmicos** – neutrões de baixa velocidade ($\approx 2200 \text{ ms}^{-1}$) pelo que também se denominam neutrões lentos. Adoptou-se a convenção de que possuem uma energia inferior a 1 eV. Estes neutrões atingem o equilíbrio com o meio pela utilização de um moderador, como por exemplo grafite, água e água pesada, que retarda os neutrões de fissão.

➤ **Neutrões intermédios ou epitérmicos** – encontram-se na designada região de moderação de neutrões e apresentam uma densidade de fluxo que varia (por convenção) entre 1 eV e 0,1 MeV.

➤ **Neutrões rápidos** – produzidos na cisão de um núcleo pesado, possuem energias superiores a 0,1 MeV e velocidades da ordem de $3 \times 10^7 \text{ ms}^{-1}$, ou seja 1/10, da energia da luz no vácuo. Estes neutrões apresentam um máximo de energia a 0,65 MeV.

Os limites entre 1 eV e 0,1 MeV são recomendados pela ISO (International Standards Organization) com base em dados experimentais. A cada um deste tipo de neutrões corresponde um espectro de neutrões típico e processos de interacção com a matéria característicos ou predominantes.

Os neutrões formados no reactor, através da reacção de cisão, são neutrões rápidos, que vão perdendo a sua energia por colisão com os materiais vizinhos, ficando por fim termalizados. O reactor dispõe de várias posições de irradiação, onde as características dos neutrões vão variando, consoante a proximidade da fonte.

Para o estudo quantitativo das reacções nucleares com neutrões, é fundamental o conjunto das probabilidades de interacção dos neutrões com os diferentes núcleos. A grandeza que caracteriza quantitativamente esta probabilidade, denomina-se *secção eficaz*, e depende da energia dos neutrões.

8.3 Espectrometria Gama

A análise por Activação com Neutrões Térmicos utiliza, como suporte de tratamento de informação, a espectrometria gama, depois da amostra ser irradiada no reactor. Esta inicia o seu processo de decaimento, emitindo radiação gama que, depois de detectada é analisada, obtendo-se deste modo a concentração de cada elemento presente na amostra.

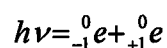
A interacção entre a matéria e a radiação gama pode ocorrer por três processos , os quais desempenham um papel fundamental na detecção da radiação gama. Qualquer um deste processos utiliza como base o facto de ocorrer transferência total ou parcial da

energia do fóton, para um electrão do meio, o que resulta numa variação de energia do fóton, que pode pura e simplesmente desaparecer, ou pode ser difundido segundo um determinado ângulo. Estes processos são : *efeito fotoeléctrico ; efeito Compton e produção de pares.*

No efeito fotoeléctrico, um fóton gama incidente sofre uma interacção com um átomo do meio. Neste processo, o fóton é totalmente absorvido e é emitido um electrão com uma determinada energia cinética, sendo esta energia igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do electrão na sua camada original. Num gráfico, cuja representação do número de raios gama em função da sua energia, para um caso ideal, onde apenas ocorra interacção por efeito fotoeléctrico, e onde 100% dos fotoelectrões emitidos são detectados, obtém-se um gráfico com apenas um pico , pois o raio gama perde toda a sua energia na interacção fotoeléctrica e os fotoelectrões gerados irão fornecer um impulso de corrente no detector. No espectro de raios gama, este pico é designado por pico de absorção fotoeléctrica ou pico de absorção total.

O efeito Compton consiste na colisão elástica do fóton incidente, com um electrão livre e em repouso, sendo difundido segundo um determinado ângulo θ em relação à sua trajectória inicial e transferindo parte da sua energia para o electrão. Após a colisão o electrão de recuo e o fóton dissipam a sua energia para o meio, segundo processos de interacção próprios. Neste processo nem todos os raios gama chegam ao detector, alguns escapam levando consigo energia. A quantidade de energia que escapa ao detector vai desde um mínimo de energia, até perto do valor da energia do raio gama incidente , a que se dá o nome de continuum de Compton.

O processo de produção de pares só é possível se a energia do fóton gama exceder duas vezes a energia de um electrão em repouso (0,511 MeV). Este processo de interacção electromagnética ocorre no campo eléctrico do núcleo atómico, de que resulta a absorção total da energia de um fóton, que deixa de existir, acompanhada da formação de um par de partículas, nomeadamente um electrão e um positrão, como ilustra a equação seguinte :



O excesso de energia necessária para a criação do par, é transformado em energia cinética que é partilhada pelo electrão e o positrão.

8.4 Detectores

Os tipos de detectores utilizados nesta técnica podem ser de três tipos :

- a) *detectores gasosos*, utilizados na detecção de raios X e raios gama de baixa energia. São exemplos destes detectores, as câmaras de ionização , os contadores proporcionais e os contadores de Geiger-Muller.
- b) *detectores de cintilação*, são utilizados em associação a um tubo fotomultiplicador, que converte impulsos luminosos de cintilação em impulsos eléctricos. Como exemplos deste tipo de detectores existem os cristais de iodeto de sódio, bem como certos plásticos e líquidos.
- c) *detectores semicondutores (de estado sólido)*, possuem uma resolução em energia muito elevada, possibilitando uma melhoria e qualidade de certos dados nucleares que não eram possíveis de imaginar, antes. Estes detectores utilizam cristais de germânio ou de silício muito puros.

Neste estudo, aqui apresentado, os detectores utilizados são detectores semicondutores constituídos por germânio hiperpuro.

Nestes detectores, as cargas produzidas por absorção da radiação incidente num material semiconductor, são colectadas num conjunto de detectores. O que se passa numa rede cristalina, quando os átomos se encontram muito próximos e organizados de uma forma rigorosa, os electrões desses átomos encontram-se em níveis de energia distintos.

A temperaturas perto do zero absoluto, estes electrões ocupam os níveis de energia mais baixos, sendo o último nível preenchido, a banda de valência, que se encontra separada dos outros níveis de energia superior, que constituem a banda de condução. A temperaturas mais elevadas, a excitação térmica leva os electrões a ocupar níveis de energia mais elevados, passando da banda de valência para a banda de condução, deixando lugares vazios (buracos) com carga positiva. Quando estes electrões regressam à banda de valência, atinge-se um equilíbrio dinâmico que é função da temperatura .

Todos os materiais semicondutores contêm algumas impurezas, que podem ser do tipo dador ou aceitador, o que origina níveis intermédios de energia. Uma impureza

do tipo *dadora*, tem tendência a dar electrões para a banda de condução e toma a designação de *tipo n*. As impurezas aceitadoras retiram os electrões da banda de valência, originando “buracos” e têm a designação de *tipo p*. Por vezes, dopam-se certos materiais com este tipo de impurezas afim de se obterem as condições desejadas.

Os detectores utilizados neste trabalho são de germânio hiperpuro e é a pequena quantidade de impurezas que possuem, que criam a banda de condução necessária à detecção da radiação.

8.5 Desvantagens do método

A análise por activação com neutrões térmicos, envolve a determinação da massa de vários elementos, irradiando simultaneamente massas conhecidas do mesmo elemento (padrões) e comparando as respectivas actividades. Se as condições de irradiação e detecção forem idênticas para o padrão e amostra, as massas são directamente proporcionais às actividades. No entanto, este método apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, o facto de o contentor onde se colocam as amostras para irradiação ficar parcialmente ocupado pelos padrões; cada padrão ter de ser cuidadosamente medido e contado duas vezes, uma para isótopos de vida média e uma, outra vez, para os isótopos de vida longa tendo os dados de ser processados também duas vezes. Apenas os elementos presentes nos padrões podem ser determinados na amostra, não permite a determinação do cobre e do chumbo. O facto de requerer um reactor nuclear e a análise demorar várias semanas, são as principais desvantagens deste técnica.

8.6 Vantagens do método

As características que tornam este método particularmente vantajoso são a adequação para a determinação simultânea de vários elementos; a elevada sensibilidade para a maioria destes elementos; a sua boa precisão e exactidão; a larga aplicabilidade a muitos tipos de matrizes; a reduzida quantidade de material necessário para a análise e a ausência de contaminação no tratamento posterior à irradiação.

8.7 Cuidados a observar na preparação de amostras e padrões

Os cuidados mais importantes a observar na preparação de amostras e padrões em análise por activação com neutrões, tem por objectivo evitar que a amostra seja contaminada com os elementos que se pretende analisar, escolher o recipiente mais apropriado para ela, escolher e acondicionar convenientemente o padrão e verificar se a amostra e o padrão estão em condições de suportar a temperatura e a dose de radiação a que têm de ser submetidos durante o tempo de exposição ao fluxo de neutrões.

É aconselhável que para eliminar erros grosseiros devidos a essas contaminações, a preparação das amostras antes da irradiação (pesagem e embalagem), as operações posteriores a esta (separação, pesagem e medição de taxas e contagem) e as operações relativas à preparação do padrão, sejam executadas em salas próprias, totalmente descontaminadas relativamente aos elementos que vão ser analisados.

Cuidados na escolha dos recipientes

Os recipientes onde se introduzem as amostras, que vão ser irradiadas devem obedecer às seguintes características:

- feitos de material inerte à acção química das amostras e à acção das radiações;
- serem suficientemente robustos para suportar não só as acções mecânicas a que são submetidos ao entrar e sair da fonte de neutrões, mas também a pressão interna eventualmente exercida por gases libertados durante a irradiação;
- estarem devidamente limpos para que não se dê a contaminação das amostras na altura em que são acondicionadas.

Um dos materiais mais aconselháveis para este fim é o polietileno, ele é inerte à acção química de numerosas substâncias orgânicas e inorgânicas, tem robustez suficiente para suportar as acções mecânicas a que os recipientes são normalmente submetidos, embora não seja suficientemente inerte à acção das radiações para tolerar longos períodos de irradiação, aguenta perfeitamente tempos de irradiação da ordem de algumas horas.

Sempre que é necessário efectuar radiações prolongadas torna-se necessário recorrer a outro material, nomeadamente o quartzo. Este é impermeável e inerte em relação à maior parte das substâncias e pode ser adquirido num estado de elevada pureza.

Na tabela seguinte encontram-se os valores determinados experimentalmente, para os limites de detecção, da análise por activação com neutrões térmicos (Lieser, 2001).

Análise por Activação com Neutrões Térmicos

Tabela 8.2 – Limites de detecção, experimentais, da análise por activação com neutrões térmicos.

Elemento	Radio-nuclido produzido	$t_{1/2}$	Energia dos raios gama seleccionados(MeV)	Máxima contagem no pico (ipm.g ⁻¹)	Limite de detecção (µg)
Na	²⁴ Na	15 h	1,37	3,4x10 ⁹	0,0029
Mg	²⁷ Mg	9,5 min	0,84	7,1x10 ⁸	0,14
Al	²⁸ Al	2,3 min	1,78	2,0x10 ¹⁰	0,0049
Si	³¹ Si	2,62 h	1,26	3,3x10 ⁵	30
K	⁴² K	12,5 h	1,53	1,1x10 ⁸	0,094
Ca	⁴⁹ Ca	8,8 min	3,10	6,7x10 ⁷	1,5
Mn	⁵⁶ Mn	2,58 h	0,84	2,8x10 ¹¹	0,000036
Fe	⁵⁹ Fe	45,1 d	1,09	9,9x10 ⁴	100
Ni	⁶⁵ Ni	2,56 h	1,49	5,6x10 ⁷	0,180
Cu	⁶⁴ Cu	12,8 h	0,51	9,7x10 ⁹	0,001
	⁶⁶ Cu	5,1 min	1,04	1,5x10 ⁸	0,020
Zn	⁶⁹ Zn	13,8 h	0,44	1,2x10 ⁸	0,083
	⁶⁵ Zn	245 d	1,12	1,9x10 ⁶	5,4
As	⁷⁶ As	1,10 d	0,555	6,8x10 ⁹	0,0015
Rb	⁸⁸ Rb	17,8 min	1,8	4,2x10 ⁸	0,24
	⁸⁶ Rb	19,5 d	1,08	5,1x10 ⁶	2,0
Sr	⁸⁷ Sr	2,8 h	0,388	8,0x10 ⁹	0,0013
	⁸⁵ Sr	70 min	0,225	1,8x10 ⁸	0,054
Zr	⁹⁷ Zr	17 h	0,750	1,2x10 ⁸	0,081
	⁹⁵ Zr	65 d	0,722	1,2x10 ⁵	83
Sb	¹²⁴ Sb	60 d	0,603	1,5x10 ⁸	0,068
	¹²² Sb	2,8 d	0,566	4,9x10 ⁹	0,0020
Cs	¹³⁴ Cs	2,1 a	0,605	1,1x10 ⁸	0,090
	^{134m} Cs	2,90 h	0,127	2,0x10 ¹⁰	0,00049
Ba	¹³⁹ Ba	83 min	0,163	3,3x10 ⁹	0,003
	^{137m} Ba	2,6 min	0,662	9,4x10 ⁸	0,11
Ce	^{139m} Ce	55s	0,74	1,5x10 ⁷	0,65
	¹⁴³ Ce	1,37 d	0,294	1,0x10 ⁸	0,097
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,1 d	0,091	1,7x10 ⁷	0,60
	¹⁴⁹ Nd	1,8 h	0,211	1,6x10 ⁹	0,0063
	¹⁵¹ Nd	12 min	0,110	3,6x10 ¹⁰	0,0028
Sm	¹⁵³ Sm	46,5 h	0,102	3,2x10 ¹⁰	0,0003
	¹⁵⁵ Sm	22min	0,105	1,5x10 ¹¹	0,00068
Eu	¹⁵² Eu	9,3 h	0,961	3,0x10 ¹¹	0,000033
Tb	¹⁶⁰ Tb	73 d	0,299	3,6x10 ⁸	0,028
Yb	¹⁷⁷ Yb	1,9 h	0,147	2,0x10 ⁹	0,0051
	¹⁷⁵ Yb	4,2 d	0,396	9,2x10 ⁸	0,011
	¹⁶⁹ Yb	32 d	0,177	2,0x10 ⁸	0,049
Hf	^{180m} Hf	5,5 h	0,216	1,1x10 ⁹	0,0092
	¹⁸¹ Hf	44,6 d	0,482	2,2x10 ⁸	0,045
	^{179m} Hf	19 s	0,217	2,2x10 ¹²	0,00046
Ta	^{182m} Ta	16 min	0,147	2,4x10 ⁹	0,041

9. Componentes de um Espectrómetro de Radiação Gama

Num espectrómetro de radiação gama, tanto a amplificação como os sucessivos analisadores devem actuar com a maior fidelidade, isto é, a distribuição da altura dos impulsos deve reflectir as capacidades de resolução, assim como a linearidade do detector com a menor degradação possível e distorção do espectro.

Um espectrómetro de radiação gama é constituído pelos seguintes instrumentos : um detector, um amplificador linear, um analisador e um sistema de registo, tal como se encontra esquematizado na figura seguinte.

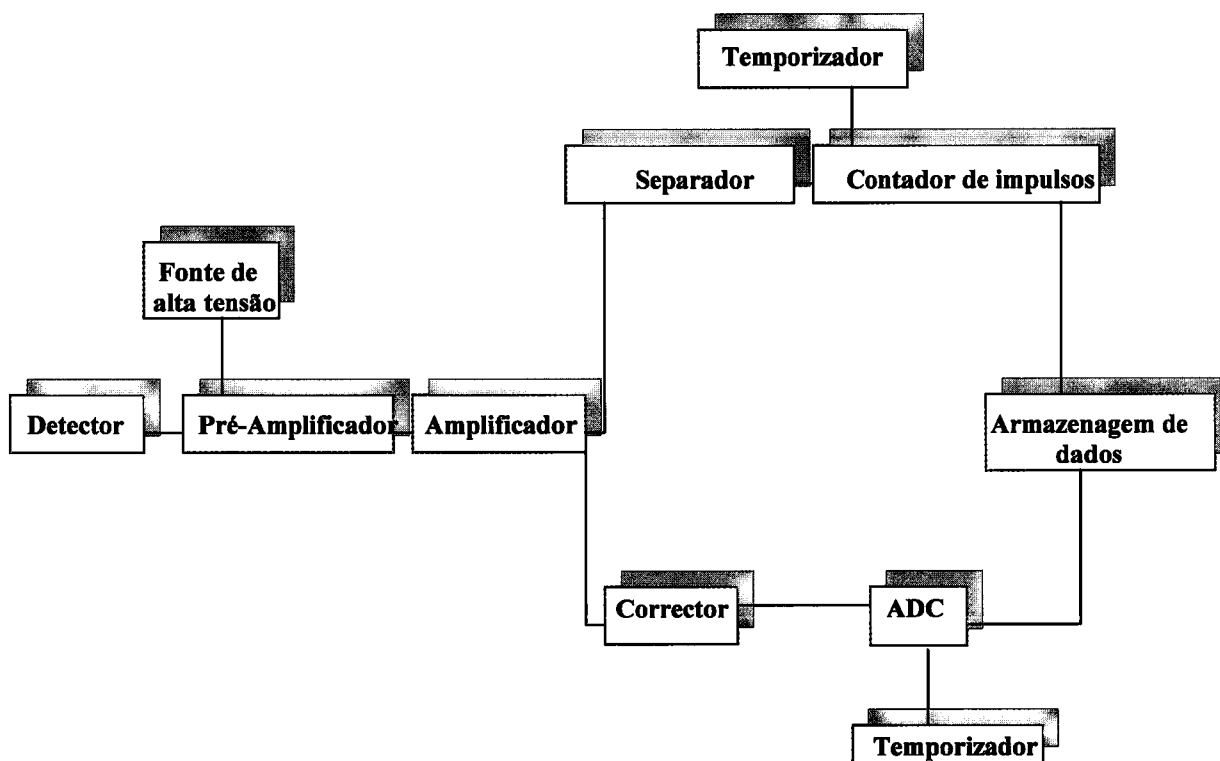


Figura 9.1 – Esquema de um Espectrómetro de raios gama (Skoog, 2001)

9.1 Características dos Espectrómetros de Radiação Gama

Os espectrómetros de radiação gama, são geralmente caracterizados pela sua resolução, eficiência e razão pico/Compton.

9.2 Resolução

Uma fonte radioactiva de um dado nuclido emissor de radiação gama dá origem, num espectrómetro, ao espectro de energia dos fotões emitidos. O espectro obtido é um espectro das energias absorvidas pelo detector, o qual depende da energia dos fotões e dos mecanismos de interacção (figura 9.2).

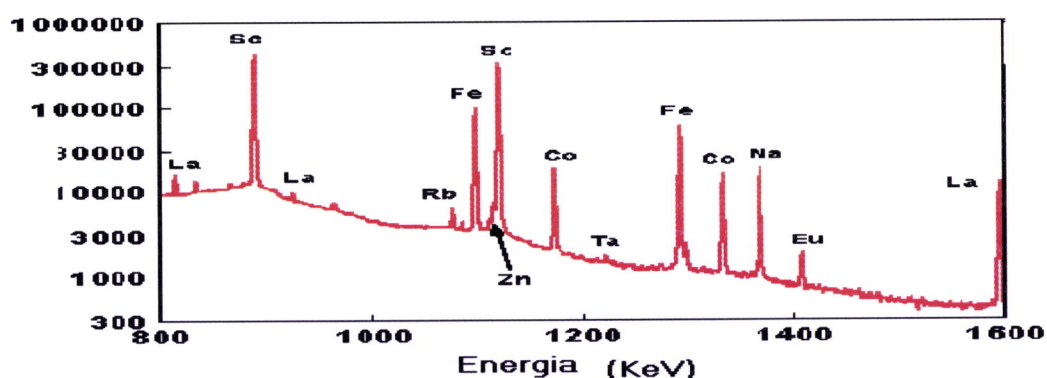


Figura 9.2 – Espectro de raios- γ .

Como os fotões perderam uma quantidade de energia bem definida, o facto de se obter um pico (ou picos) com largura não nula, traduz a manifestação de diversos factores que condicionam o processo de detecção, nomeadamente o ruído introduzido pelo detector e pela electrónica associada. A importância desse ruído é medida pela resolução do espectrómetro gama, a qual, no caso de detectores semicondutores, é

geralmente identificada com a largura a meia altura do pico de absorção total. Esta grandeza designa-se por FWHM (full width at half maximum) e exprime-se em keV.

As diferenças nos valores de resolução variam de espectrómetro para espectrómetro e dependem do ruído provocado pelo mesmo. Este ruído provém da flutuação estatística do número de pares electrão-buraco, criados na interacção dos raios gama com o cristal semiconductor. Basicamente, o que se observa é que a energia dos raios gama não é totalmente dissipada; uma parte é dispendida na excitação e aquecimento da rede cristalina. Assim, o número de pares criados não é sempre o mesmo e observa-se uma distribuição em torno de um valor médio.

A resolução depende, principalmente, do tempo morto do analisador multicanal. O tempo morto traduz a quantidade de tempo que o detector precisa para analisar um impulso, fixar o seu valor e responder ao impulso seguinte.

9.3 Eficiência

A eficiência de um espectrómetro, ϵ_p , relativa ao pico de absorção total e para uma determinada energia E, representa a razão entre o número de impulsos produzidos pelo detector, N_p (número de contagens correspondentes ao pico de absorção total), com energia E e o número de raios gama de energia E, emitidos pela fonte, em todas as direcções num dado intervalo de tempo, N. Esta relação é traduzida pela seguinte expressão :

$$\epsilon_p = \frac{N_p}{N}$$

9.4 Razão pico/Compton

A razão pico/Compton refere-se à razão do número de contagens no pico correspondente ao ^{60}Co com energia 1332 keV, comparado com o número de contagens numa região seleccionada do *continuum* de Compton. Os valores para estes parâmetros são considerados normais até 50, sendo os mais elevados os preferido.

10.1 Preparação das Amostras para EDXRF

As amostras dos sedimentos (Figura 10.1) foram secas numa estufa, à temperatura de 60°C, durante cerca de duas semanas, em seguida procedeu-se à separação da fracção correspondente ao sedimento total, que corresponde às partículas com diâmetros inferiores a 2 mm.



Figura 10.1 – Amostras dos sedimentos.

Retirou-se uma fracção de cerca de 100 g, que em seguida foi peneirada num crivo com uma rede de espaçamento inferior a 2 mm, a fracção superior a 2 mm foi rejeitada uma vez que era constituída por conchas, rochas e calhaus. A fracção inferior a 2 mm foi recolhida em fracos de plástico e homogeneizada durante aproximadamente 2 horas, antes de passar à próxima fase, separação da fracção silte/ argila.

10.2 Moagem

Cerca de 20 g da fracção inferior a 2 mm, anteriormente recolhida foi pulverizada num moínho de bolas de ágata « Fritsch pulverisatte analysette laborette » (Figura 10.2), durante aproximadamente 3 horas.

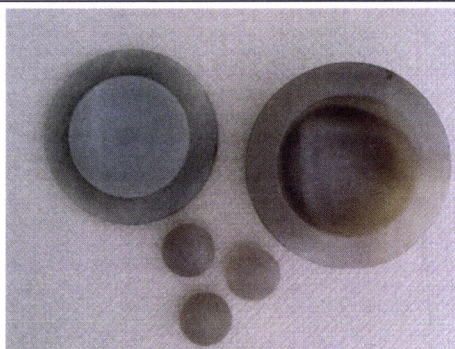


Figura 10.2 - Moinho de bolas de ágata.

Para assegurar que toda a amostra moída tem um tamanho de grão inferior a 64 μm , esta é peneirada a seco através de peneiros associados ao sistema mecânico « Endecotts Limited », onde a amostra é homogeneizada durante 2 horas (Figura 10.3).



Figura 10.3 – Amostra após moagem.

10.3 Preparação das pastilhas

Pesaram-se aproximadamente 2 g da fracção moída e colocaram-se na estufa a 110°C, durante 24 horas. Foram recolhidas num exsiccador durante 4 horas, antes de serem pesadas de novo. Para a preparação das pastilhas, adicionou-se 2 ml de um agente aglomerante (Chemplex-Liquid Binder), constituído por 100 mg/ml de um polímero C_nH_n de cloreto de metilo – solvente volátil, por forma a se obterem pastilhas coesas e uniformes. Colocou-se a amostra sob uma lâmpada de 300 W, para facilitar a evaporação do solvente constituinte do agente aglomerante, e procedeu-se à sua homogeneização com o auxílio de uma vareta, até a amostra ficar seca. Moeu-se a

amostra num almofariz de ágata (Figura 10.4) para reduzir os aglomerados formados pela adição do agente aglomerante.



Figura 10.4 - Almofariz de ágata

A amostra foi compactada (Figura 10.5) na forma de pastilha com 32 mm de diâmetro, numa prensa hidráulica (Figura 10.6) à pressão de 15 toneladas, durante 20 minutos.

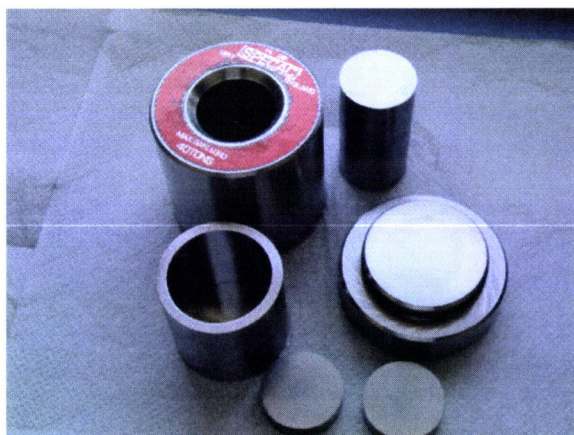


Figura 10.5 – Sistema para compactar a amostra. **Figura 10.6** – Prensa hidráulica.

Após este período as pastilhas foram colocadas, novamente na estufa a 110°C, durante 20 minutos e foram pesadas após permanecerem 2 horas no excicador (Figura 10.7).

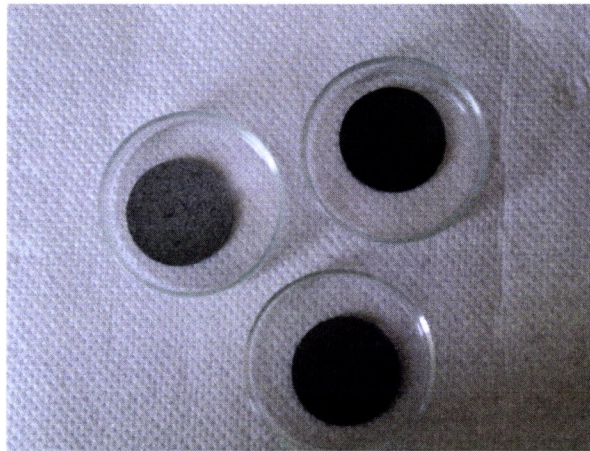


Figura 10.7 – Amostras prontas para análise.

Foram determinados os valores da massa por unidade de área e a razão entre a massa correspondente à quantidade de aglomerante adicionado e a massa da pastilha, para cada uma das amostras (Gaspar, 1997).

10.4 Análise das amostras

As pastilhas foram analisadas por EDXRF com os três modos de excitação (e correspondentes condições) da mesma forma que foram analisadas as pastilhas dos padrões geológicos. A análise dos espectros foi feita fazendo a subtração e correção dos picos soma e escape, a subtração da radiação de fundo, o ajuste gaussiano dos elementos que emitem radiação X e por fim fez-se o cálculo das concentrações dos elementos presentes, a partir dos coeficientes de calibração calculados.

10.5 Resultados obtidos

A análise dos espectros das 56 amostras permitiu a determinação das concentrações de 20 elementos químicos, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Pb. Os resultados obtidos encontram-se em anexo, respectivamente para o « core1 », « core 1B » e « core 2 »

De modo a facilitar a compreensão das relações existentes entre os diferentes elementos químicos, presentes nos três cores, foram efectuadas matrizes de correlação, com o programa informático « STATISTICA 5.1 '97 Edition », que se encontra a seguir .

CORE 1

	Mg %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Cr mg/kg	Mn mg/kg	Fe %	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Rb mg/kg	Sr mg/kg	Y mg/kg	Zr mg/kg	Pb mg/kg	
Mg %	1.00																		
Al %	-0.34	1.00																	
Si %	0.24	-0.95	1.00																
K %	-0.83	0.75	-0.73	1.00															
Ca %	0.87	-0.75	0.65	-0.97	1.00														
Ti %	0.82	-0.04	0.12	-0.68	0.60	1.00													
Cr mg/kg	0.50	-0.47	0.66	-0.77	0.60	0.74	1.00												
Mn mg/kg	0.49	-0.38	0.59	-0.73	0.55	0.78	0.99	1.00											
Fe %	0.20	0.74	-0.61	0.14	-0.23	0.62	0.20	0.28	1.00										
Ni mg/kg	0.13	0.50	-0.26	-0.03	-0.14	0.65	0.52	0.59	0.89	1.00									
Cu mg/kg	-0.06	-0.76	0.88	-0.49	0.37	-0.01	0.63	0.56	-0.48	-0.05	1.00								
Zn mg/kg	-0.76	0.03	0.09	0.42	-0.50	-0.57	-0.08	-0.12	-0.21	0.06	0.52	1.00							
As mg/kg	-0.43	-0.10	0.17	0.28	-0.33	-0.42	-0.18	-0.15	-0.38	-0.38	-0.01	-0.08	1.00						
Rb mg/kg	-0.87	0.74	-0.68	0.99	-0.99	-0.66	-0.67	-0.63	0.18	0.07	-0.39	0.52	0.26	1.00					
Sr mg/kg	0.79	-0.83	0.70	-0.93	0.98	0.44	0.49	0.43	-0.40	-0.32	0.40	-0.46	-0.23	-0.96	1.00				
Y mg/kg	0.02	0.85	-0.93	0.54	-0.44	0.05	-0.59	-0.51	0.60	0.19	-0.99	-0.44	-0.06	0.46	-0.50	1.00			
Zr mg/kg	0.99	-0.43	0.34	-0.88	0.91	0.79	0.52	0.51	0.11	0.06	0.02	-0.75	-0.39	-0.92	0.85	-0.07	1.00		
Pb mg/kg	-0.82	-0.09	0.20	0.42	-0.50	-0.67	-0.10	-0.14	-0.38	-0.09	0.57	0.97	0.14	0.51	-0.43	-0.51	-0.79	1.00	

Tabela 10.1 – Matriz de correlação entre alguns dos elementos determinados (Statistica 5.1 '97 Edition).

CORE 1B

	Mg %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Cr mg/kg	Mn mg/kg	Fe %	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Rb mg/kg	Sr mg/kg	Y mg/kg	Zr mg/kg	Pb mg/kg	
Mg %	1.00																		
Al %	0.72	1.00																	
Si %	-0.06	0.36	1.00																
K %	-0.24	0.45	0.60	1.00															
Ca %	-0.40	-0.80	-0.54	-0.54	1.00														
Ti %	0.89	0.83	0.02	-0.06	-0.66	1.00													
Cr mg/kg	0.21	0.38	-0.03	0.19	-0.28	0.21	1.00												
Mn mg/kg	0.81	0.90	0.22	0.13	-0.62	0.87	0.51	1.00											
Fe %	0.90	0.89	0.18	0.02	-0.68	0.94	0.43	0.96	1.00										
Ni mg/kg	0.83	0.71	-0.09	-0.15	-0.62	0.93	0.25	0.76	0.87	1.00									
Cu mg/kg	0.83	0.71	0.33	-0.04	-0.53	0.72	0.23	0.72	0.82	0.65	1.00								
Zn mg/kg	0.82	0.93	0.30	0.22	-0.75	0.86	0.51	0.94	0.96	0.76	0.78	1.00							
As mg/kg	-0.03	-0.37	-0.09	-0.49	0.57	-0.17	-0.29	-0.10	-0.21	-0.21	-0.12	-0.33	1.00						
Rb mg/kg	0.11	0.71	0.65	0.85	-0.78	0.31	0.42	0.53	0.44	0.25	0.22	0.60	-0.51	1.00					
Sr mg/kg	-0.40	-0.81	-0.56	-0.56	0.99	-0.65	-0.27	-0.62	-0.68	-0.59	-0.57	-0.75	0.58	-0.78	1.00				
Y mg/kg	0.29	0.29	0.42	-0.01	-0.38	0.22	0.28	0.29	0.39	0.12	0.68	0.43	-0.33	0.11	-0.44	1.00			
Zr mg/kg	0.49	0.46	0.06	-0.01	-0.53	0.57	0.28	0.45	0.52	0.58	0.61	0.50	0.01	0.10	-0.53	0.37	1.00		
Pb mg/kg	0.45	0.15	-0.17	-0.36	0.00	0.31	-0.34	0.08	0.27	0.32	0.48	0.12	-0.25	-0.31	-0.05	0.36	-0.05	1.00	

Tabela 10.2 – Matriz de correlação entre alguns dos elementos determinados (Statistica 5.1 '97 Edition).

CORE 2

	Mg %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Cr mg/kg	Mn mg/kg	Fe %	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Rb mg/kg	Sr mg/kg	Y mg/kg	Zr mg/kg	Pb mg/kg	
Mg %	1.00																		
Al %	0.82	1.00																	
Si %	0.19	-0.25	1.00																
K %	0.69	0.86	-0.17	1.00															
Ca %	0.10	-0.10	-0.06	-0.12	1.00														
Ti %	0.80	0.85	0.04	0.74	0.03	1.00													
Cr mg/kg	-0.11	0.16	-0.22	0.09	-0.20	0.17	1.00												
Mn mg/kg	0.34	0.59	-0.54	0.54	0.17	0.28	0.04	1.00											
Fe %	-0.40	0.08	-0.85	0.08	-0.18	-0.24	0.34	0.52	1.00										
Ni mg/kg	0.29	0.34	0.18	0.39	-0.37	0.31	0.28	0.05	-0.17	1.00									
Cu mg/kg	0.21	0.36	-0.18	0.28	-0.29	0.30	0.40	0.16	0.13	0.68	1.00								
Zn mg/kg	0.43	0.50	-0.05	0.51	-0.26	0.37	0.06	0.37	-0.05	0.77	0.56	1.00							
As mg/kg	0.74	0.57	0.29	0.35	0.09	0.63	-0.13	0.12	-0.45	0.19	0.18	0.16	1.00						
Rb mg/kg	-0.08	0.16	-0.23	0.39	-0.46	0.01	0.24	0.16	0.38	0.36	0.36	0.34	-0.41	1.00					
Sr mg/kg	0.41	0.36	-0.11	0.17	0.57	0.37	-0.29	0.42	-0.04	-0.45	-0.38	-0.22	0.38	-0.29	1.00				
Y mg/kg	0.25	0.22	-0.08	0.04	0.35	0.30	0.01	0.19	0	-0.08	0.05	-0.01	0.10	0.07	0.54	1.00			
Zr mg/kg	0.81	0.71	0.09	0.54	0.27	0.83	0.02	0.22	-0.37	0.11	0.06	0.18	0.62	-0.22	-0.25	0.35	1.00		
Pb mg/kg	0.09	0.20	-0.24	0.31	-0.08	0.06	0.15	0.10	0.16	0.22	0.39	0.26	-0.18	0.41	-0.32	-0.01	0.02	1.00	

Tabela 10.3 – Matriz de correlação entre alguns elementos determinados (Statistica 5.1 '97 Edition).

Tabela 10.4 – Comparação entre a composição elementar total dos sedimentos (máx. – min.) e a composição elementar média de sedimentos finos “Average shale “ e “Mean crust”(valores em mg/kg, excepto quando indicados de outra forma).

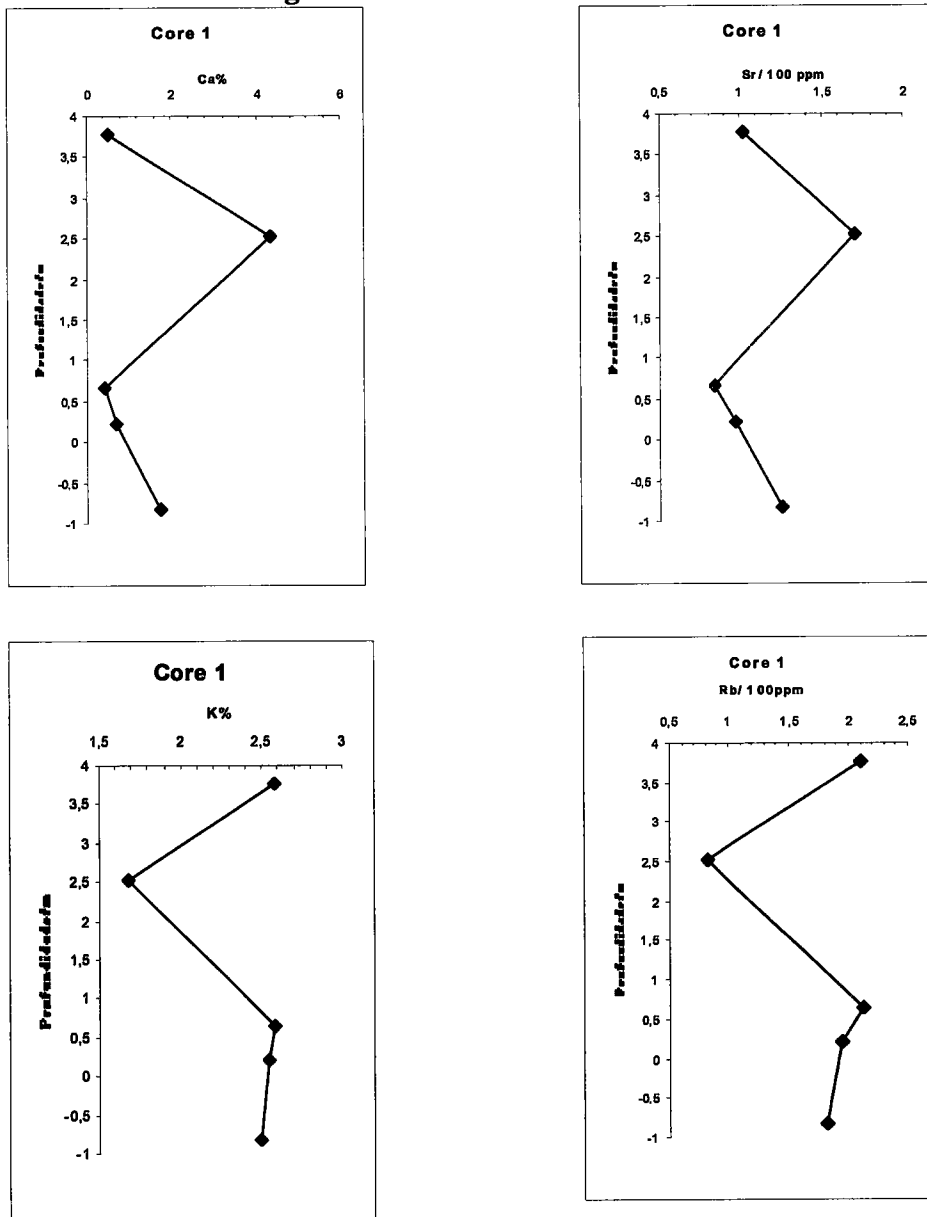
Elementos	Core 1	Core 1B	Core 2	Average shale *	Mean crust *
	Min. - Máx.	Min. - Máx.	Min. - Máx.		
Mg %	0,82 - 1,85	0,66 - 1,09	0,85 - 2,27	1,5	2,3
Al %	6,27 - 9,80	4,49 - 6,74	6,44 - 9,72	8,0	8,2
Si %	25,43 - 31,65	27 - 31,5	25,51 - 29,89	27,3	27,7
S %	0,12 - 1,37	0,59 - 1,66	0,16 - 1,44	-	-
K %	1,68 - 2,58	1,85 - 2,30	2,14 - 2,86	2,7	2,1
Ca %	0,52 - 4,37	0,91 - 4,71	0,19 - 2,17	2,2	4,1
Ti %	0,34 - 0,56	0,25 - 0,38	0,42 - 0,65	0,5	0,6
Cr	70 - 97	44 - 87	55 - 127	90	100
Mn	342 - 543	144 - 316	265 - 420	850	950
Fe %	2,65 - 4,32	1,01 - 2,47	2,33 - 4,69	4,7	4,1
Ni	19 - 38	8 - 30	5 - 54	68	80
Cu	26 - 39	9 - 21	16 - 37	45	50
Zn	93 - 145	32 - 81	73 - 120	95	75
As	0 - 41	7 - 11	5 - 27	13	1,5
Rb	83 - 213	132 - 166	114 - 202	-	-
Sr	84 - 171	105 - 282	82 - 521	140	370
Y	26 - 46	18 - 29	21 - 58	-	-
Zr	176 - 351	177 - 280	230 - 1120	160	190
Nb	17 - 27	10 - 20	15 - 54	-	-
Pb	23 - 67	23 - 42	16 - 38	20	14

(* Salomons, W. ; Forstner, U.; 1984)

Os valores tabelados do « Average Shale » e Mean crust », correspondem a uma média de valores de amostras recolhidas em todas as partes do Mundo.

Como é possível observar pela tabela de mínimos – máximos verifica-se que é no core 1, que se encontra a um nível mais superficial (dos 57 cm aos 517 cm de profundidade) que, as concentrações do cálcio (amostra 182) e estrôncio (amostra 182) têm valores maiores, assim parece que é neste core que as partículas biogênicas mais grosseiras (carbonatos) funcionam como diluidores da matéria sedimentar terrígena (potássio e rubídio). É também neste core que as concentrações do silício apresentam valores bastante elevados, comparativamente com os valores do *Average shale* e *Mean crust*, possivelmente devida a uma forte componente de sílica, nesta amostra de sedimentos. Através dos gráficos seguintes é possível verificar o comportamento, muito semelhante entre os elementos cálcio e estrôncio, assim como do potássio e rubídio.

Figura 10.8 - Gráficos do core 1.



Todos os gráficos dos perfis verticais sofreram uma correção das cotas das amostras, tendo como base o nível do mar, segundo a seguinte fórmula :

$$\text{Cota corrigida} = 4,34 - \text{Cota da amostra em metros}$$

O comportamento químico do cálcio e do estrôncio é bastante semelhante, o que significa que possuem propriedades idênticas, advindo do facto de pertencerem ao mesmo grupo da Tabela Periódica, ou seja ao grupo dos metais alcalino-terrosos. Os seus raios iónicos possuem valores próximos, assim o raio iónico do Ca^{2+} tem o valor 0,94 Å e do Sr^{2+} , 1,10 Å ; o mesmo tipo de comportamento se verifica para os elementos potássio e rubídio, que pertencem ao grupo dos metais alcalinos, da Tabela Periódica e os seus raios iónicos têm os valores 1,33 Å para o K^+ e 1,48 Å para o Rb^+ .

O cálcio e o estrôncio são partículas biogénicas, em geral, grosseiras, o silício é em geral, também uma partícula grosseira de quartzo.

O alumínio, assim como o potássio e rubídio encontram-se presentes nos aluminossilicatos, que são partículas mais finas.

A amostra 368 apresenta uma concentração de cálcio baixa, significando que se trata de uma amostra mais fina, no entanto possui um elevado enriquecimento em elementos terras raras, como se pode ver mais adiante.

Esta amostra possui uma percentagem da fracção silte/argila relativamente elevada.

Neste core, e em particular para a amostra 368, é ainda possível verificar que possui a concentração em alumínio máxima, e as concentrações em cálcio, silício, e em estrôncio possuem os valores mais baixos de todo o core.

Este facto pode querer significar que o silício funciona como diluidor das partículas dos materiais, o mesmo se podendo dizer do cálcio e do estrôncio, levando a concluir que se trata de uma amostra mais grosseira.

A elevada correlação ($r = 0,99$) entre o potássio e o rubídio é um forte indício de que se tratam de sedimentos constituídos por feldspatos potássicos.

O core 1 é constituído por 5 amostras, cuja profundidade varia entre os 57 e os 517 cm.

Dado o reduzido número de amostras do core 1 (apenas 5), não é possível retirar mais conclusões, seria indispensável mais amostras, especialmente acima dos 57 cm, para se poder analisar com maior rigor, o tipo de ambiente envolvente, assim como seria bastante mais útil possuir um maior número de amostras de todo o core.

Relativamente ao **core 1B**, a sua profundidade varia entre os 1055 cm e os 1518 cm, é constituído por 11 amostras.

A elevada correlação entre os elementos Al/Ti ($r = 0,83$); Al/Mn ($r = 0,90$); Al/Fe ($r = 0,89$); Al/Ni ($r = 0,71$); Al/Cu ($r = 0,71$) e Al/Zn ($r = 0,93$) é reveladora da composição destes sedimentos, assim é possível afirmar que se tratam de sedimentos essencialmente formados por aluminossilicatos, constituídos por partículas mais finas.

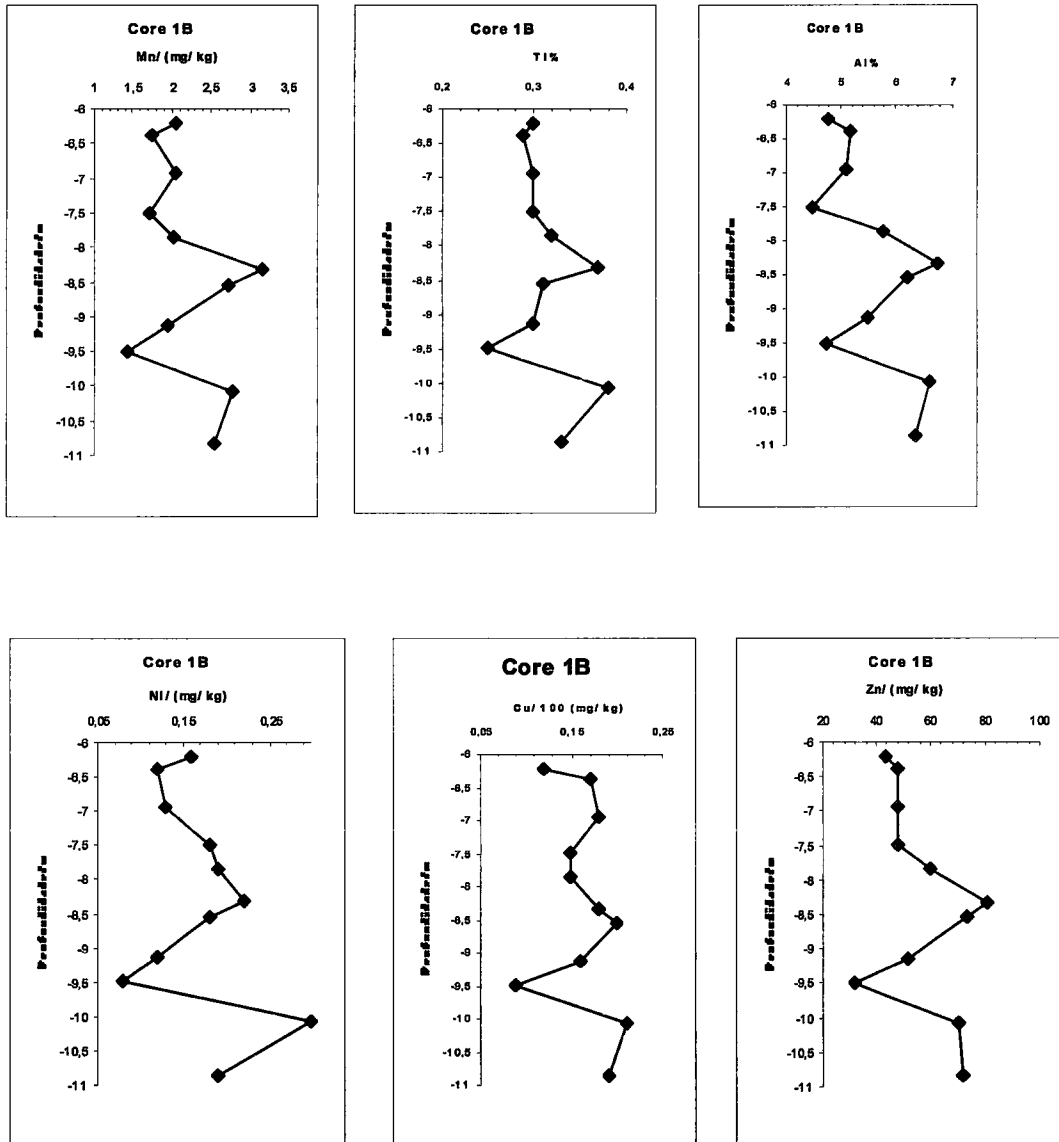


Figura 10.9 - Gráficos do core 1B (Mn, Ti, Al, Cu, Ni e Zn).

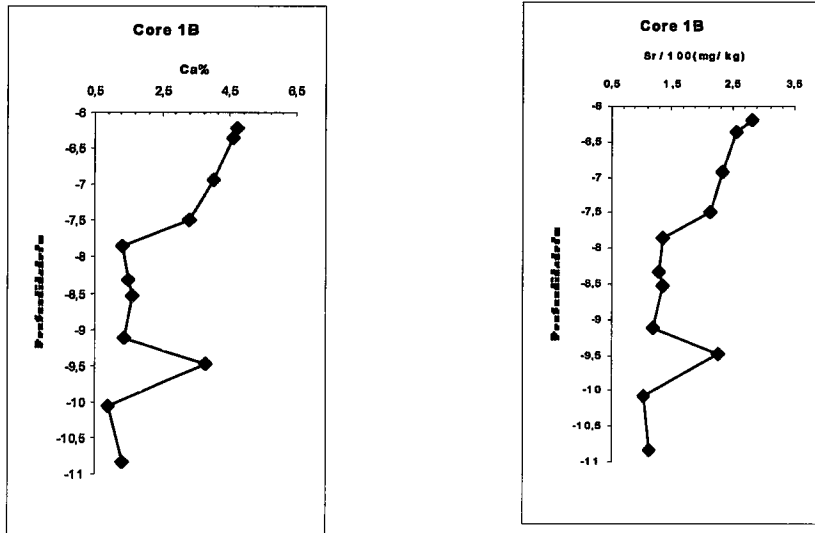


Figura 10.10 - Gráficos do core 1B (Ca e Sr).

A análise dos resultados obtidos para este core permitiu concluir que até cerca dos 8 m de profundidade registam-se concentrações muito mais elevadas em Ca e Sr, do que nos outros níveis, querendo significar que estas amostras são ricas em carbonatos e matéria orgânica, o que também se pode observar nos gráficos seguintes, cujos resultados foram cedidos pela Doutora Teresa Drago do I.P.I.M.A.R.

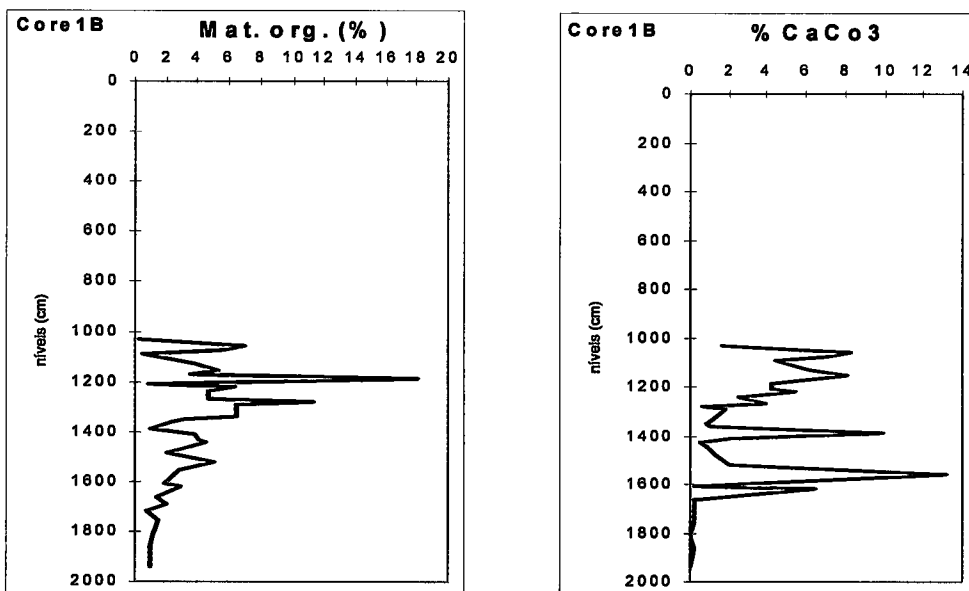


Figura 10.11 - Gráficos do core 1B (% matéria orgânica e % carbonatos).

O facto de ser neste core que se encontram as concentrações de cálcio e estrôncio, mais elevadas, relativamente aos outros cores, (amostra 1055 : %Ca = 4,71 e Sr (mg/kg) = 282), isso é indicador de que este core é essencialmente constituído por bioclastos, conchas e materiais biogénicos mais grosseiros.

Quanto ao alumínio, este elemento apresenta neste core o valor de concentração mais baixo, registado (amostra 1183 : %Al = 4,49), querendo significar que este core não é rico em aluminossilicatos.

Relativamente à concentração de silício neste core, é perfeitamente comparável à do core 1, uma vez que os valores registados, para este elemento químico, nos dois cores são bastante semelhantes.

No core 1B é ainda possível verificar que existe uma forte variação do tamanho de grão, o que podemos confirmar através do gráfico seguinte, e que se vai reflectir quer nas concentrações dos elementos maiores (Al, Si e Ca), quer nos REE .

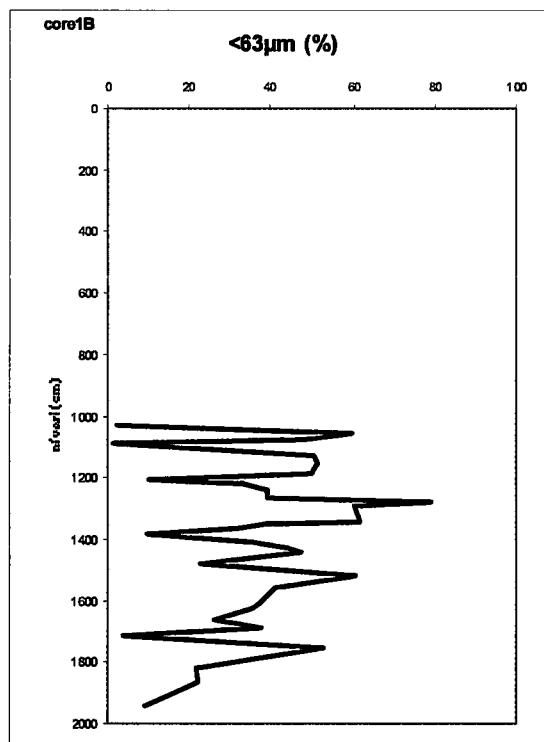


Figura 10.12 - Granulometria do core 1B.

É possível verificar uma correlação elevada ($r = 0,72$) entre o magnésio e o alumínio, querendo indicar que uma elevada concentração de minerais de argila, uma vez que estes dois elementos químicos se encontram associados a minerais de argila.

Quanto ao core 1B, não é possível retirar mais informação, devido ao número de amostras ser bastante reduzido.

O core 2 é constituído por 40 amostras e a sua profundidade varia entre os 2487 e os 4380 cm .

Todas as amostras do core 2 foram normalizadas para o tamanho de grão, daí ser possível verificar, de uma maneira geral, uma menor variação na composição química dos sedimentos.

À excepção dos níveis entre as amostras 2487 e 2895, verificam-se teores em cálcio muitíssimo baixos, assim como de estrôncio, sendo consequência da litologia granítica a qual possui teores muito baixos nestes elementos (Araújo et. al., 2002).

Outros estudos, nomeadamente de nanoplâncton, mostraram influência marinha nesta zona do core (Naughton, 2002).

Neste core verifica-se uma elevada correlação entre o Al/K ($r = 0,86$) ; Al/Ti ($r = 0,85$) ; Al/Zr ($r = 0,71$), como é possível observar pelos gráficos seguintes.

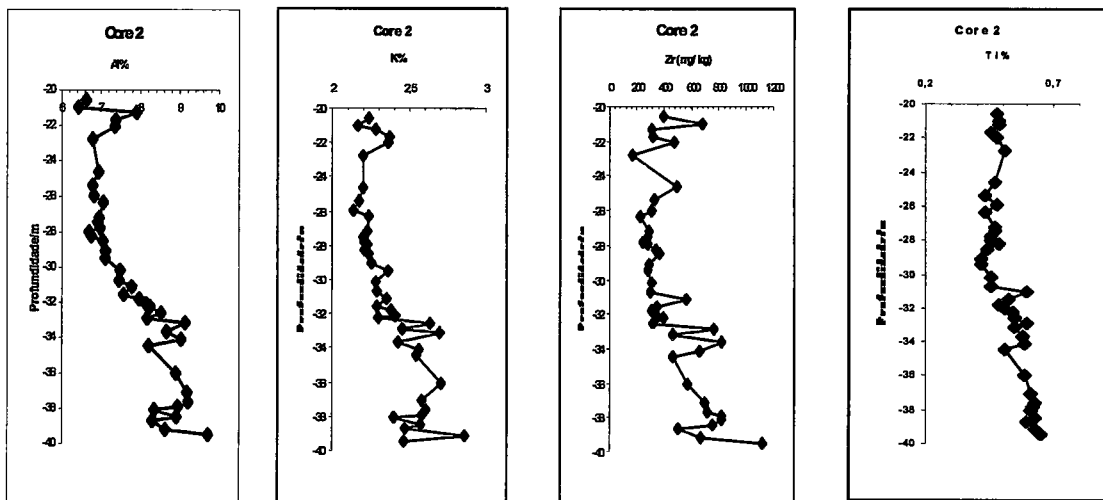


Figura 10.13 - Gráficos do core 2 (Al, K, Zr e Ti).

As concentrações determinadas, para estes elementos encontram-se dentro dos valores registados no *Average shale* e *Mean crust*, só as concentrações de cálcio e estrôncio se encontram ligeiramente abaixo dos valores tabelados, querendo significar que se tratam de amostras de rochas graníticas, isto também é confirmado pela elevada concentração de zircónio.

Os baixos valores de concentrações de cálcio, registados para este core são devidas à presença de apatite, sendo este mineral acessório nas rochas graníticas.

A última amostra deste core (4380) é reveladora da sua origem, uma vez que possui os valores mais elevados de titânio (0,65%) e zircónio (1120 mg/kg), com estes resultados é possível afirmar que estas partículas têm origem na rocha-mãe.

Outros estudos confirmaram esta origem e, mostraram que, sob o ponto de vista mineralógico, este core tem a seguinte composição : andaluzite 50% ; biotite 38 % ; apatite 10 % e zircão 1 % (Drago, T. et al., 2002).

Durante o processo de perfuração de amostragem, o vibrocoer atingiu a rocha, mostrando que estas amostras não sofreram erosão natural e não estiveram sujeitas a processos de alteração, trata-se de uma arenização das rochas graníticas.

A elevada correlação ($r = 0,83$) encontrada para o Ti e Zr, é um forte indício que estes elementos têm comportamento químico muito semelhante, são metais de transição e encontram-se no mesmo grupo da Tabela Periódica.

As concentrações de Cu e Ni podem ser consideradas baixas, em relação aos valores encontrados no *Average Shale* e *Mean crust*, o que pode significar que estes elementos se libertam dos sedimentos, por processos de alteração e/ou lixiviação.

Os baixos valores encontrados para os metais, nos sedimentos, têm sido atribuídos, à capacidade que os iões divalentes dos elementos de transição, da primeira série têm, para formar complexos solúveis de iões metálicos fortemente independentes dos ligandos (série de Irving-Williams) $(Mg^{2+}, Ca^{2+}) < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ (Silva & Williams, 1994).

No gráfico da figura seguinte é possível verificar a existência de uma correlação positiva entre o Cu e o Ni ($r = 0,68$).

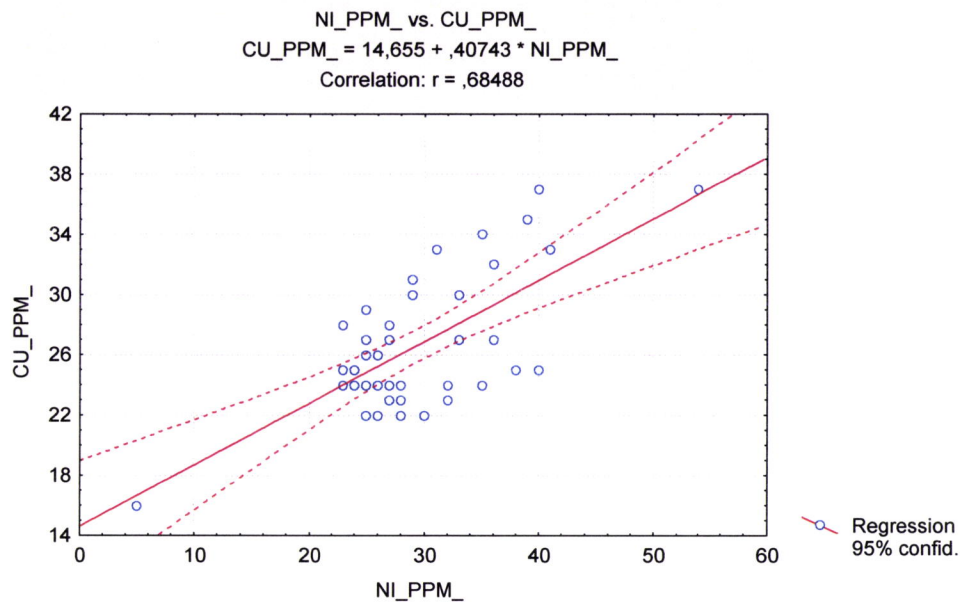


Figura 10.14 - Correlação Cu/Ni (Statistica 5.1'97).

Desta forma, podemos uma vez mais , verificar a semelhança que existe entre o comportamento químico destes dois elementos, são ambos metais de transição e pertencem ao mesmo período da Tabela Periódica.

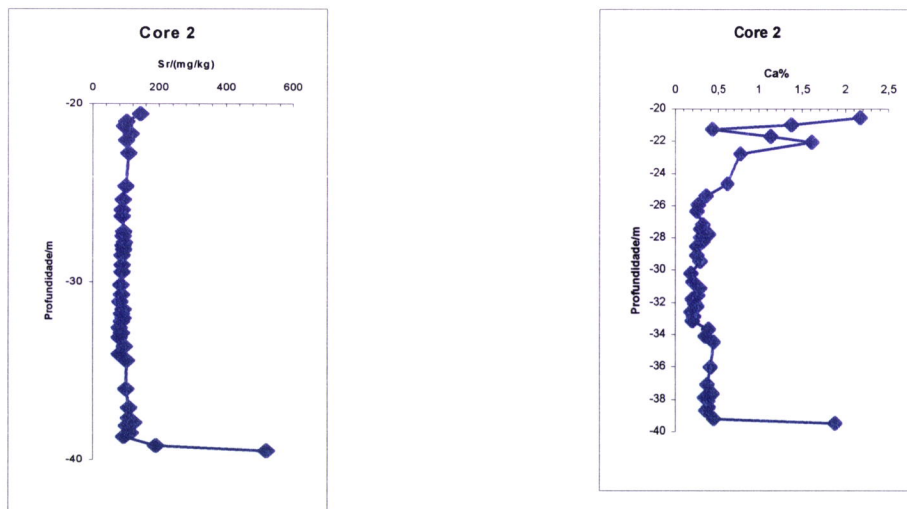


Figura 10.15 - Gráficos do core 2 (Ca e Sr).

Como se verifica pelos gráficos anteriores a amostra 4380 possui as concentrações destes dois elementos químicos mais elevadas de todo o core, o que revela, uma vez mais, que esta amostra tem uma origem diferente, na medida em que não foi sujeita aos processos de alteração e remobilização das outras.

11. Preparação das Amostras para análise por Activação Neutrónica

As amostras foram secas a 110°, durante 24 horas e pesou-se cerca de 200 a 300 mg, que se colocaram em *cans* (figura 11.1).

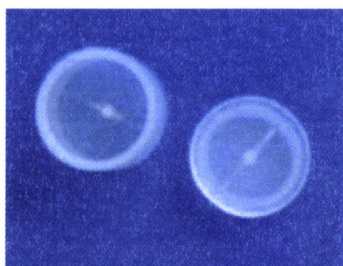


Figura 11.1 – Cans.

Os cans contendo as amostras e os padrões, são introduzidos num porta amostras de plástico (figura 11.2), para posterior irradiação.



Figura 11.2 – Porta amostras para irradiação.

As medições das taxas de contagens foram feitas utilizando um espectrómetro de raios gama, associado a dois detectores de germânio hiperpuro, um de baixas energias e outro de altas.

Para cada amostra e padrão foram efectuadas duas medições, atendendo ao período de semi-desintegração dos radionuclidos utilizados no doseamento dos elementos. Os elementos são doseados a partir de duas medições, da seguinte forma :

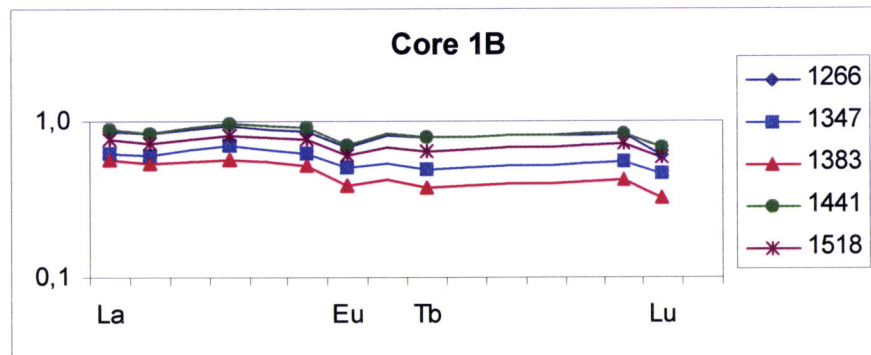
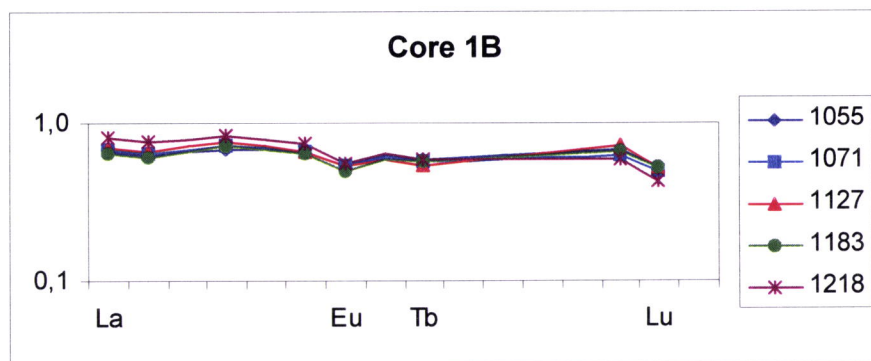
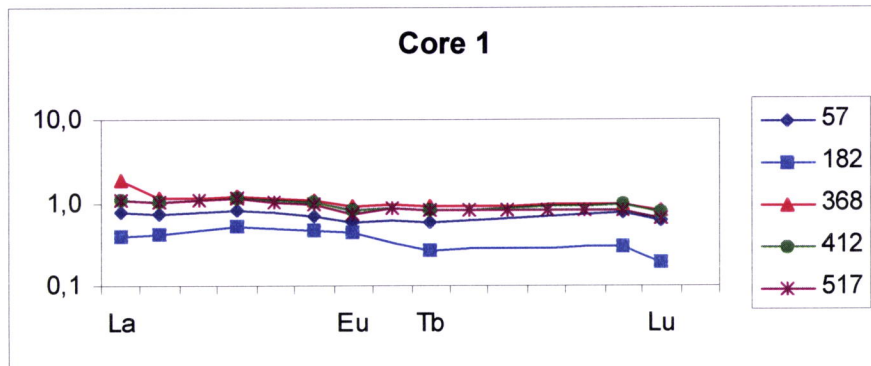
Preparação das amostras para análise por Activação Neutrónica

↳ a primeira medição é efectuada 2 a 3 dias após irradiação, as amostras são medidas 30 minutos no detector de altas energias e 60 minutos no detector de baixas energias, obtendo-se os espectros de Na, K, Ga, As, Br, La, Sm e U.

↳ a segunda medição é efectuada cerca de 4 semanas após a irradiação, o tempo de medida é no mínimo de 2 horas e 30 minutos nos dois detectores e obtém-se os espectros de Fe, Sc, Cr, Co, Zn, Rb, Sb, Cs, Ba, Zr, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta e Th.

Resultados

Os resultados obtidos por activação com neutrões térmicos, foram utilizados apenas no estudo do comportamento dos elementos terras raras.



Resultados obtidos por Activação Neutrónica

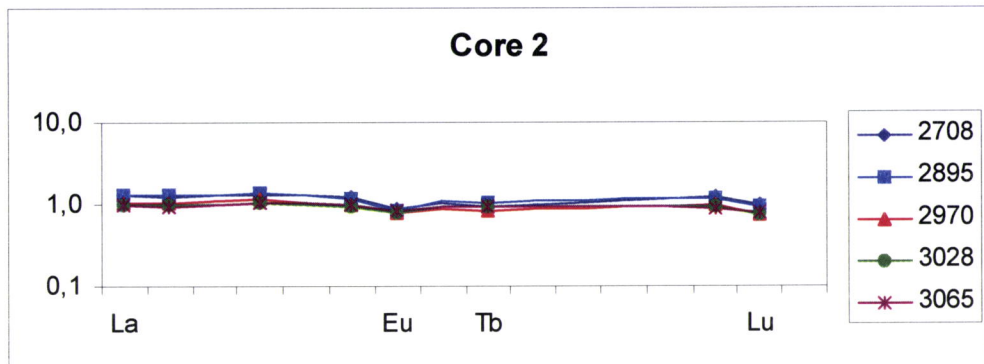
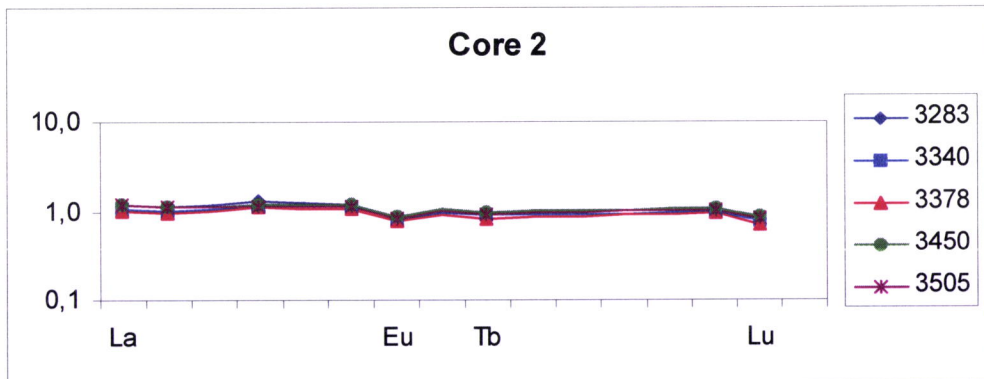
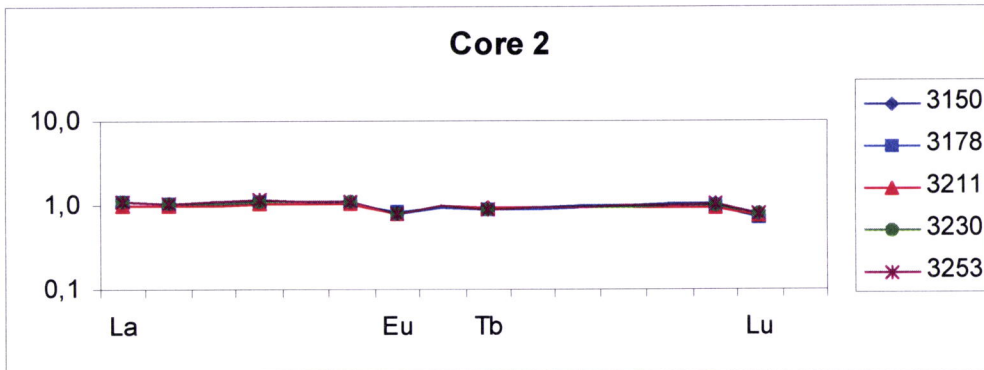
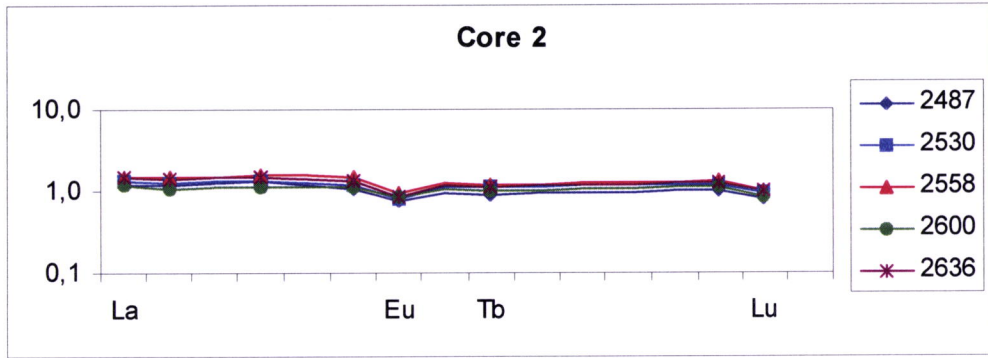


Figura 11.3 – Representação gráfica dos elementos terras raras.

Os resultados obtidos para os elementos terras raras foram normalizados de acordo com os valores do NASC – *North American Shales Composite*, usados em numerosos estudos de geoquímica marinha.

Na generalidade das amostras é possível observar uma forte anomalia negativa para o európio típica, devido ao facto de se tratarem de rochas sedimentares (Araújo et al., 2002), este elemento químico encontra-se associado à presença de rochas graníticas, nomeadamente feldspatos (Taylor and McLennan, 1985)

O valor registado para o Gd que se observa a seguir ao Eu, corresponde a um valor extrapolado, cuja finalidade tem apenas como objectivo, a visualização da anomalia do Eu, este valor foi calculada aplicando a seguinte fórmula : $(Sm + Tb)/2$.

No caso do Ce não se verificou nenhuma anomalia o que significa que os sedimentos estudados, devem ter uma origem terrígena, caso se verificasse alguma anomalia em relação ao Ce, isso indicaria uma origem dos sedimentos de natureza mineral autigénica.

De uma maneira geral, as concentrações em elementos terras raras, registados para o core 1, são da mesma ordem de grandeza dos valores publicados como valores médios de elementos terras raras em sedimentos (NASC), na medida em que os valores estão normalizados e próximos de 1.

Neste core há apenas a registar a excepção da amostra 182 que possui concentrações em elementos terras raras mais baixas, em conjunto com concentrações mais elevadas de cálcio e de silício, são indícios de que estas amostras são constituídas por carbonatos e quartzo.

Em relação ao core 2, uma vez mais se constata que as concentrações em elementos terras raras, têm valores praticamente constantes, fruto da normalização que este core sofreu.

A diferença registada nas amostras do core 1, podem ser indicativo de que estes sedimentos, têm uma origem de formação, diferente dos restantes.

Resultados obtidos por Activação Neutrónica

Os resultados obtidos, para os elementos terras raras, encontram-se dentro dos limites de concentração do *Average Sediment*, nomeadamente do North American Shales Composite (NASC), permitindo concluir que se tratam de rochas sedimentares graníticas, que não foram fraccionadas durante a sedimentação.

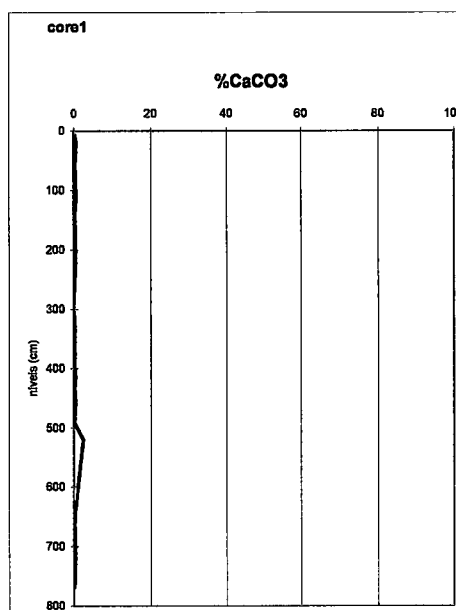
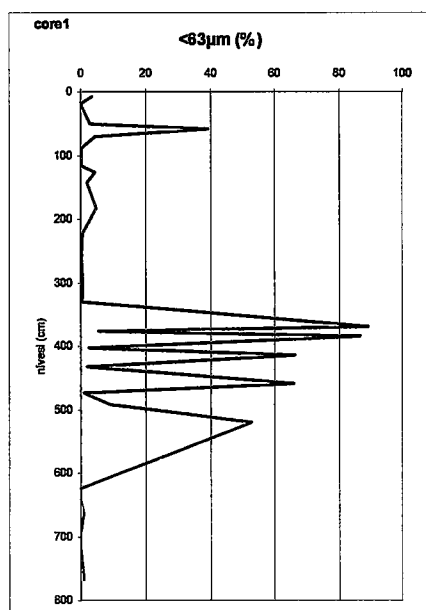
12. Granulometria e Carbonatos

Como já foi referido, os sedimentos podem ser classificados com base no tamanho de grão.

A análise granulométrica e a determinação de carbonatos, das amostras foram realizadas no departamento de Geologia e Oceanografia da Universidade de Bordéus.

A análise granulométrica foi realizada com um difractómetro de laser (Master Sizer MALVERN), permite determinações granulométricas de 1 μm a 2 mm, esta técnica tem como base a difracção de um feixe de He-Ne de fraca potência, nas partículas sedimentares que se encontram em suspensão num líquido dispersante. O ângulo de difracção está directamente relacionado com o tamanho das partículas, assim quanto mais grosseiras forem as partículas, menor será a difracção do feixe.

Na determinação da percentagem do carbonato de cálcio foi utilizado um calcímetro de Bernard, esta técnica consiste em determinar o teor em CO_2 libertado, quando os sedimentos sofrem um ataque com ácido clorídrico. Apesar de ser difícil distinguir com precisão o carbonato de cálcio do carbonato de magnésio, o erro de determinação é inferior a 2% (Gaulot, 1999).



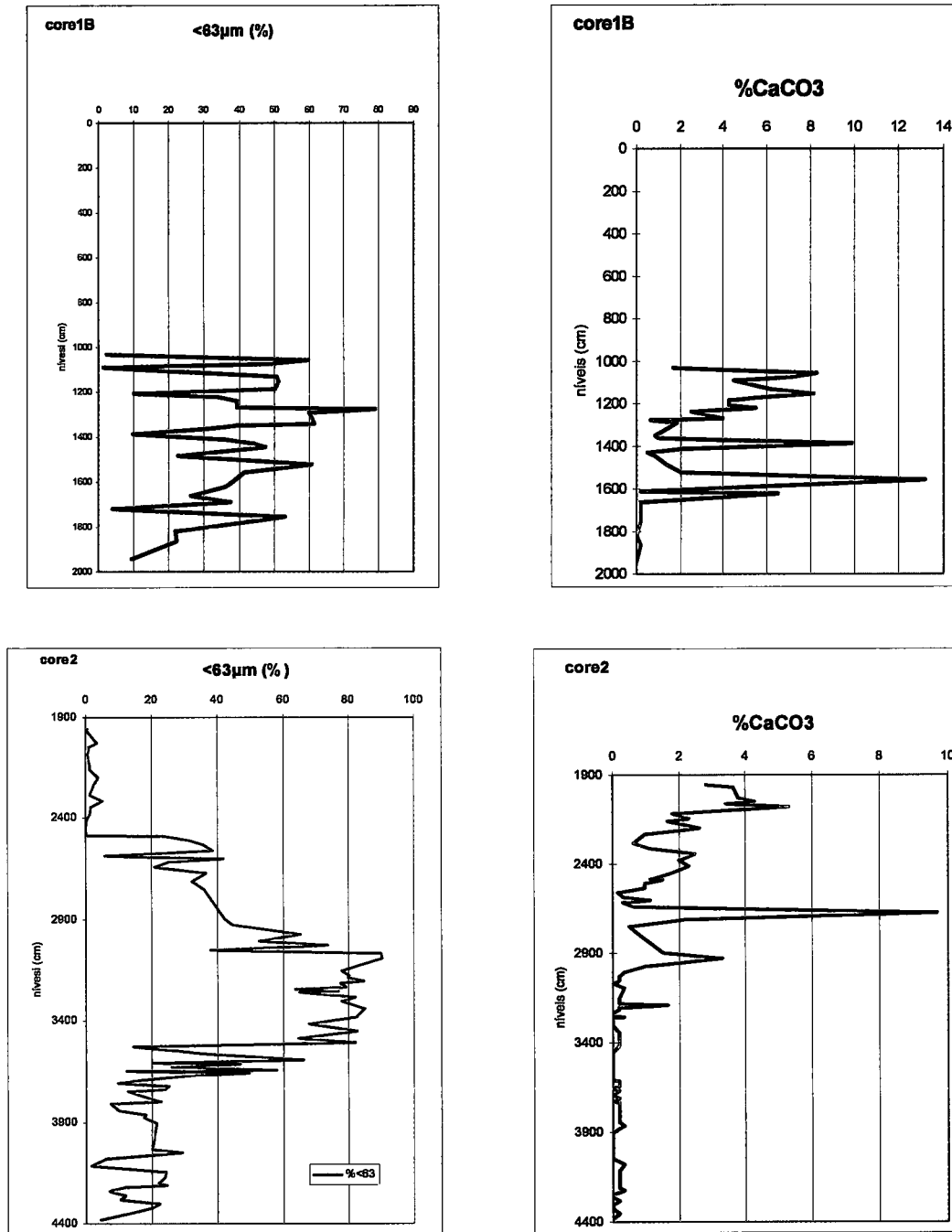


Figura 12.1 – Representação gráfica da análise granulométrica e do carbonato de cálcio.

Da análise dos gráficos podemos concluir que, com excepção do core 1, a uma elevada granulometria corresponde um teor em carbonato de cálcio mais elevado, qualquer dos cores é bastante rico em silte e argila uma vez que todos os cores possuem elevados valores de fracção fina (<63%).

A elevada percentagem de carbonato de cálcio deve ter como origem detritos de conchas e esqueletos de peixes, pelo que podemos afirmar que a origem do CaCO_3 é biológica.

13. Conclusões finais

Dos resultados obtidos, na caracterização química das 56 amostras de sedimentos estudadas, foi possível retirar as seguintes conclusões :

⇒ Não se encontram níveis de poluição, uma vez que os valores de concentração em metais pesados são, bastante baixas ;

⇒ Não existem contaminações com origem antropogénica, verificando-se que todos os cores apresentam valores baixos nas concentrações de zinco e arsénio ;

⇒ Existem fortes vestígios de materiais com origem marinha, especialmente no core 2 encontram-se os valores mais elevados para as concentrações do cálcio e do estrôncio ;

⇒ As concentrações dos elementos presentes nas amostras estão dentro dos limites tabelados tratando-se de rochas sedimentares perfeitamente normalizadas ;

⇒ As duas técnicas aplicadas, Fluorescência de raios-X e Activação neutrónica, permitiram a identificação de um número relativamente elevado de elementos químicos, (cerca de 40 : 20 elementos foram identificados por fluorescências de raios-X e 20 elementos foram identificados por activação com neutrões térmicos) ;

⇒ Ambas a técnicas possuem limites de detecção muito baixos, que vão desde a % a mg/kg, daí a sua enorme aplicabilidade em estudos de geoquímica ;

⇒ Pela comparação com outros estudos realizados é possível verificar que a composição química dos sedimentos estudados, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Douro, é muito semelhante à composição de sedimentos da plataforma da Galiza, o que leva a supor que estas duas regiões, por possuírem características geoquímicas muito semelhantes, são geograficamente o prolongamento uma da outra.

O estudo geoquímico dos rios, bacias hidrográficas, zonas costeiras e plataforma continental, é fundamental e decisivo para a compreensão e interpretação das alterações que se verificam, na faixa costeira Ibérica.

É crescente a preocupação, a nível mundial, dos problemas ambientais no sentido de impedir, ou pelo menos tentar controlar, a poluição dos nossos rios e estuários, no entanto a principal fonte de contaminação continua a ter origem humana.

A construção desenfreada de barragens, tem também sido responsável pelas alterações que se verificam nos caudais dos rios, bem como no tipo de sedimentos transportados por estes.

Todos estes factores são os principais responsáveis pela profunda alteração que a nossa faixa costeira tem sofrido ao longo dos últimos anos, assim como também tem tido consequências desastrosas ao nível do ecossistema marinho.

14. Bibliografia

Araújo,M.F.,*Tube excited energy-dispersive X-ray fluorescence : methodology and applications to the characterization of sediments*. Tese de doutoramento, University of Antwerpen (UIA),Antwerpen, Belgium,1989.

Araújo,M. ; Jouanneau, J-M. , Valério,P., Barbosa, T., Gouveia,A., Webwer,O., Oliveira,A., Rodrigues,A.,Dias,J. (2002), *Geochemical Tracers of Northern Portuguese Estuarine Sediments on the Shelf*. Progress in Oceanography. 52 (2-4), 277-297 .

Carrington da Costa, J.& Teixeira,C.(1957), *Carta Geológica de Portugal na escala 1/50000*. Notícia Explicativa da folha 9-C, Porto, 38p.

Cox,P.-*The Elements on Earth, Inorganic Chemistry in the Environment*. Oxford University Press, 1995.

Drago,T., Naughton,F., Moreno,J., Rocha,F., Cachão,M., Gõni,M., Oliveira,A., Cascalho,J., Fatela,F., Freitas,C. e Andrade,C., *Geological record of environmental changes in the Douro estuary (NW Portugal) since the late glacial*. Littoral 2002, 22-26.

Fassel,V.A.,Scribner,B.F.,Alkemade,C.,Birks,L.S., Manzies,A.C.,Plsko,E., Robin,J.P., Winefordner,J.D., Jenkins,R., Kaiser,H., Kvalheim, A., Muller,R., Rubeska, I., Strasheim, A., Vukanovic,V. E Walters,J., *Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II*. Data interpretation. Analytical Chemistry Division, 1975.

Gaspar,F.M.(1997)*Avaliação da poluição por elementos metálicos na bacia do Trancão. Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X*. Tese de licenciatura , Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa.

Gaulot,S. *La Plateforme Galicienne face aux Rias Bajas : Caracterisation de la Couverture Sedimentaire et Quantification de la Sedimentation*. Estágio efectuado no

DEA “Environnements et Paléoenvironnements Océaniques”. Université de Bordeaux I, 30pp.

Helsen,J.A e Kuczumow,A, *Handbook of X-ray Spectrometry. Methods and Techniques*. Marcel Dekker, New York, vol.14, cap.2, 1993.

Haskins,M.A.; Haskins,L.A. (1996) *A poleward flow along the Atlantic coast of the Iberian Peninsula*. Jour. Geophy. Res., 95, 1125-1141.

Hubbel,J.H.,*Photon cross section attenuation coeficients, and energy absorption coefficients from 10 keV to 100 GeV*. NSRDS-NBS 29,National Bureau of Standards, Washington.

Jenkins,R., Gould,R.W. e Gedcke,D., *Quantitative X-ray spectrometry*. Marcel Dekker, New York, 1981.

Keith, L.H., Crummet, W., Deegan,J., Libby,R.A., Taylor, J.K. e Wentler, G., *Principles of Envioronmental Analysis*. Anal. Chem., 55, 2210-2218, 1983.

Kevex XRF Toolbox™ II Reference Manual, (1990) Kevex Instruments, 2 – 67 pp.

Libes,S., *An Introduction to Marine Biogeochemistry*, University of South Caroline, 1992.

Lieser, K. *Nuclear and Radiochemistry*,Fundamentals and Applications, second, revised edition,2001.

Loring, D.H., *Normalization of Heavy Metal Data*, in Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution, Copenhagen, 19-33.

Loureiro,J.J.,Machado,M.L.,Macedo,M.E.,Nunes,M.N.,Botelho,F.,Sousa,M.L.,Almeida ,M.C.&Martins,J.C.(1986), *Monografias hidrográficas dos principais cursos de água de Portugal continental*. Direcção Geral dos Serviços Hidráulicos, Lisboa, 569p.

Magalhães,F.,Dias,J.M.A. & Taborda,R. (1991), *Caracterização e dinâmica dos depósitos de inertes da plataforma continental Norte Portuguesa*. Mem.Not.MLMG Coimbra, 112(A), 285 – 298.

Markowicz,A.A.,*Handbook of X-ray Spectrometry. Methods and Techniques*.Marcel Dekker,New York.Vol.14,cap.1,1993.

Moita (1985), *Das cartas litológicas submarinas ao programa SEPLAT*. Anais do Instituto Hidrográfico, 6, 43-45.

Molina,E e Pérez-Gonzalez,A.(1989), *Depression del Duero*. Memoria explicativa. Mapa del cuaternario de España.(escala 1/1000000). Intituto Geominero de España: 153-161.

Naughton,F.- Relatório DISEPLA 1/02,*Evolução Morfodinâmica do Estuário do Douro com base na análise polínica e sedimentar*, 2002.

Salomons,W. & Forstner,U. (1984), *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, 349pp.

Silva, J.&Williams,R., *The Biological Chemistry of the Elements*. Claredon Press. Oxford. 561 pp.

Skoog,D.,Holler,F.,Nieman,T.- *Principios de Análisis Instrumental*, quinta edición,McGrawHill, 2001.

Soares, H.M.V.M. ; Boaventura,R.A.R. ;Machado,A., Esteves da Silva,J. (1999),*Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal) : multivariate analysis of data*. Environmental Pollution, 105, 311 – 323.

Stevenson, A.G.(2001), *Metal concentrations in marine sediments around Scotland : a baseline for environmental studies* . Continental Shelf Research, 21, 879-897.

Taylor,S.; McLennan,S.,*Rare Earths in Geochemistry and Cosmochemistry*,Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, Australia, 1988, 485-573 pp.

Tertian,R. e Claisse,F.,*Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden, London, 1982.

Vale,C. (1986) « Distribuição de metais e matéria particulada em suspensão no sistema estuarino do Tejo ». Dissertação apresentada para provas de acesso à categoria de Investigador Auxiliar. Instituto Nacional de Investigação das Pescas. 183 pp.

Van Espen,P.,Van't dack,L.,Adms,F. e Van Grieken,R., *Effective Sample Weight from scatter peaks in Energy-dispersive X-ray Fluorescence*. Analytical Chemistry, 51, 961-967, 1979.

De Vries ,J.L. e Vrebos,B.A. *Handbook of X-ray Spectrometry. Methods and Techniques*.Marcel Dekker, New York, vol.14,cap.5, 1993.

Anexos

Os números correspondentes às amostras traduzem a profundidade a que as mesmas foram recolhidas, em *cm*.

Tabela 1 – Resultados obtidos para o core 1.
(valores em mg/kg excepto quando indicados de outra forma)

<i>Elementos</i>	<i>Amostras</i>				
	57	182	368	412	517
<i>Mg%</i>	0,82	1,85	1,24	1,30	1,41
<i>Al%</i>	7,27	6,27	9,80	8,98	8,32
<i>Si%</i>	30,06	31,65	25,43	26,68	26,09
<i>S%</i>	0,13	0,12	1,23	1,08	1,37
<i>K%</i>	2,58	1,68	2,58	2,54	2,50
<i>Ca%</i>	0,52	4,37	0,43	0,72	1,75
<i>Ti%</i>	0,34	0,56	0,50	0,47	0,40
<i>Cr</i>	81	97	85	81	70
<i>Mn</i>	422	543	464	439	342
<i>Fe%</i>	2,65	3,26	4,32	3,70	3,08
<i>Ni</i>	22	28	38	28	19
<i>Cu</i>	39	38	30	26	26
<i>Zn</i>	145	100	128	93	105
<i>As</i>	32	10	0	41	10
<i>Rb</i>	211	83	213	195	182
<i>Sr</i>	102	171	84	98	125
<i>Y</i>	26	27	43	46	45
<i>Zr</i>	176	351	231	249	268
<i>Nb</i>	21	18	27	19	17
<i>Pb</i>	67	25	42	23	28

Tabela 2 – Resultados obtidos para o core 1B.

<i>Elementos</i>	<i>Amostras</i>										
	1055	1071	1127	1183	1218	1266	1288	1347	1383	1441	1518
<i>Mg%</i>	0,89	0,95	0,92	0,88	0,92	1,06	0,96	0,80	0,66	1,09	1,02
<i>Al%</i>	4,79	5,17	5,09	4,49	5,79	6,74	6,22	5,50	4,76	6,59	6,36
<i>Si%</i>	28,0	27,8	29	27	29,4	28,2	30,8	31,5	27,8	28,3	30,4
<i>S%</i>	1,3	0,98	1,06	1,57	1,25	1,43	1,28	0,91	0,59	1,66	1,14
<i>K%</i>	1,92	2,05	2,0	1,85	2,29	2,16	2,26	2,24	2,29	2,07	2,30
<i>Ca%</i>	4,71	4,57	4,03	3,27	1,35	1,50	1,64	1,37	3,75	0,91	1,34
<i>Ti%</i>	0,30	0,29	0,30	0,30	0,32	0,37	0,31	0,30	0,25	0,38	0,33
<i>Cr</i>	50	47	55	68	51	80	87	44	67	58	50
<i>Mn</i>	206	175	206	171	202	316	272	196	144	279	254
<i>Fe%</i>	1,6	1,54	1,6	1,62	1,73	2,46	2,20	1,63	1,01	2,47	2,22
<i>Ni</i>	16	12	13	18	19	22	18	12	8	30	19
<i>Cu</i>	12	17	18	15	15	18	20	16	9	21	19
<i>Zn</i>	44	48	48	48	60	81	73	52	32	70	72
<i>As</i>	9	0	11	0	0	0	0	0	0	0	7
<i>Rb</i>	140	136	134	132	161	160	169	158	152	152	166
<i>Sr</i>	282	255	235	216	136	132	137	120	228	105	114
<i>Y</i>	18	26	26	28	21	26	29	29	20	25	29
<i>Zr</i>	177	191	280	249	253	249	236	213	206	278	215
<i>Nb</i>	13	11	14	16	17	20	17	15	10	16	19
<i>Pb</i>	25	42	23	29	20	24	24	30	19	40	24

Tabela 3 – Resultados obtidos para o core 2.

<i>Elementos</i>	<i>Amostras</i>										
	2487	2530	2558	2600	2636	2708	2895	2970	3028	3065	3150
<i>Mg%</i>	0,89	0,97	1,04	1,16	1,22	1,03	1,02	0,91	0,88	0,90	0,88
<i>Al%</i>	6,64	6,44	7,90	7,39	7,37	6,80	6,95	6,80	6,83	7,07	6,96
<i>Si%</i>	26,75	29,8	26,16	27,88	27,14	29,72	29,10	28,57	28,20	28,28	28,98
<i>S%</i>	1,13	0,95	1,44	1,04	1,13	1,17	1,23	1,30	1,33	1,27	1,30
<i>K%</i>	2,24	2,16	2,28	2,37	2,36	2,20	2,20	2,17	2,14	2,24	2,23
<i>Ca%</i>	2,17	1,38	0,43	1,14	1,61	0,78	0,62	0,36	0,27	0,25	0,32
<i>Ti%</i>	0,48	0,49	0,49	0,46	0,48	0,51	0,47	0,43	0,48	0,43	0,47
<i>Cr</i>	72	96	98	91	93	88	79	84	80	73	84
<i>Mn</i>	304	266	389	347	350	277	279	290	265	283	296
<i>Fe%</i>	3,06	2,64	3,99	3,41	3,60	3,08	3,10	3,15	3,17	3,49	3,27
<i>Ni</i>	26	25	39	26	25	28	23	32	23	30	25
<i>Cu</i>	24	22	35	26	29	23	28	23	24	22	24
<i>Zn</i>	91	73	120	90	91	85	84	83	88	93	90
<i>As</i>	12	11	21	22	23	18	11	17	8	20	18
<i>Rb</i>	147	142	166	154	148	149	146	151	154	163	164
<i>Sr</i>	145	104	97	115	104	109	101	91	90	90	94
<i>Y</i>	35	39	36	35	37	53	37	33	34	29	33
<i>Zr</i>	404	679	315	331	477	169	501	338	315	230	295
<i>Nb</i>	15	19	19	18	20	18	17	17	17	18	20
<i>Pb</i>	28	25	22	22	24	17	31	19	22	18	19

Tabela 3 – Resultados obtidos para o core 2 (continuação).

<i>Elementos</i>	<i>Amostras</i>										
	3178	3211	3230	3253	3283	3340	3378	3450	3505	3543	3587
<i>Mg%</i>	0,90	0,95	0,87	0,85	0,93	0,93	0,97	0,90	0,97	1,13	1,09
<i>Al%</i>	6,93	6,99	6,71	6,77	7,06	7,13	7,12	7,49	7,47	7,79	7,59
<i>Si%</i>	28,40	28,4	29,22	29,22	28,46	27,27	27,46	28,07	27,40	27,98	28,12
<i>S%</i>	1,20	1,23	1,22	0,95	1,19	1,31	1,17	1,34	1,31	0,77	0,98
<i>K%</i>	2,20	2,21	2,23	2,21	2,24	2,25	2,36	2,28	2,29	2,35	2,29
<i>Ca%</i>	0,30	0,39	0,30	0,32	0,25	0,25	0,29	0,19	0,21	0,28	0,26
<i>Ti%</i>	0,47	0,46	0,46	0,49	0,44	0,42	0,42	0,46	0,46	0,60	0,53
<i>Cr</i>	96	86	77	93	56	62	58	110	95	111	91
<i>Mn</i>	286	303	321	280	303	309	316	344	338	323	280
<i>Fe%</i>	3,24	3,40	3,43	3,28	3,31	3,48	3,62	3,63	3,76	3,49	3,25
<i>Ni</i>	27	33	28	23	26	28	24	24	25	33	29
<i>Cu</i>	23	27	24	25	22	22	24	25	27	30	30
<i>Zn</i>	89	108	90	84	86	90	101	83	90	93	92
<i>As</i>	13	13	20	18	20	17	16	14	24	11	24
<i>Rb</i>	168	165	168	163	156	159	164	163	166	172	172
<i>Sr</i>	92	97	93	95	90	89	89	86	87	83	91
<i>Y</i>	35	35	36	33	37	35	32	33	35	41	37
<i>Zr</i>	287	248	290	341	378	299	286	318	306	571	351
<i>Nb</i>	19	20	25	20	18	17	18	23	20	25	18
<i>Pb</i>	25	28	17	21	22	27	26	25	20	29	18

Tabela 3— Resultados obtidos para o core 2 (continuação).

<i>Elementos</i>	<i>Amostras</i>										
	3611	3639	3656	3690	3720	3745	3797	3841	3876	4033	4140
<i>Mg%</i>	0,94	1,18	1,01	1,14	1,02	1,45	2,14	1,37	1,78	1,70	2,27
<i>Al%</i>	7,98	8,15	8,25	8,53	8,18	9,14	8,67	9,04	8,21	8,91	9,19
<i>Si%</i>	26,62	26,8	26,84	25,51	25,69	26,43	28,32	27,0	28,16	27,8	28,8
<i>S%</i>	1,36	1,04	1,17	1,41	1,11	0,83	0,71	0,44	0,64	0,31	0,68
<i>K%</i>	2,38	2,41	2,30	2,64	2,45	2,70	2,43	2,56	2,55	2,71	2,58
<i>Ca%</i>	0,20	0,23	0,25	0,19	0,22	0,20	0,39	0,35	0,45	0,41	0,37
<i>Ti%</i>	0,49	0,51	0,54	0,55	0,60	0,55	0,58	0,59	0,51	0,59	0,61
<i>Cr</i>	127	88	89	110	101	102	93	109	65	84	77
<i>Mn</i>	330	335	317	372	286	341	301	379	390	358	333
<i>Fe%</i>	4,15	3,73	3,66	4,69	3,93	4,15	2,78	3,73	3,53	3,40	2,95
<i>Ni</i>	27	31	35	29	25	27	36	40	36	32	41
<i>Cu</i>	28	33	34	31	27	27	32	25	27	24	33
<i>Zn</i>	83	104	95	92	81	92	117	132	105	117	115
<i>As</i>	27	16	22	12	18	10	12	16	14	12	n.d.
<i>Rb</i>	163	179	165	178	166	186	164	155	167	176	173
<i>Sr</i>	87	92	88	82	87	80	96	82	103	101	109
<i>Y</i>	31	49	36	33	43	27	42	35	33	39	42
<i>Zr</i>	314	351	407	328	767	469	828	660	470	575	704
<i>Nb</i>	18	18	22	25	30	24	30	21	19	21	25
<i>Pb</i>	23	38	23	27	21	37	27	23	26	24	24

Tabela 3 – Resultados obtidos para o core 2 (continuação).

<i>Elementos</i>	<i>Amostras</i>						
	4196	4220	4240	4278	4300	4350	4380
<i>Mg%</i>	2,25	2,20	2,12	1,68	1,61	1,63	2,25
<i>Al%</i>	9,21	8,95	8,35	8,92	8,30	8,64	9,72
<i>Si%</i>	28,46	29,79	29,89	29,22	28,85	29,34	26,53
<i>S%</i>	0,69	0,63	0,60	0,16	0,18	0,22	1,28
<i>K%</i>	2,61	2,58	2,40	2,57	2,47	2,86	2,46
<i>Ca%</i>	0,43	0,34	0,38	0,39	0,36	0,45	1,88
<i>Ti%</i>	0,63	0,62	0,61	0,63	0,60	0,63	0,65
<i>Cr</i>	85	100	84	109	55	70	64
<i>Mn</i>	339	285	280	320	321	341	420
<i>Fe%</i>	2,95	2,55	2,33	2,98	2,73	2,83	3,65
<i>Ni</i>	40	38	27	54	25	35	5
<i>Cu</i>	37	25	24	37	26	24	16
<i>Zn</i>	116	96	90	118	97	105	73
<i>As</i>	5	n.d.	n.d.	n.d.	5	12	n.d.
<i>Rb</i>	179	153	130	152	114	202	127
<i>Sr</i>	109	124	104	113	94	190	521
<i>Y</i>	44	36	27	38	21	37	58
<i>Zr</i>	719	830	825	756	512	673	1120
<i>Nb</i>	30	26	22	24	17	39	54
<i>Pb</i>	30	26	19	23	21	25	16

Resultados obtidos para os elementos terras raras, por activação com neutrões térmicos.

Tabela 4 – Resultados obtidos para o core 1 e 1B.

(valores de concentrações em mg/kg)

amostra	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
57	31,6	61,6	30,7	5,32	0,97	0,73	2,77	0,38
182	16,7	35,8	20	3,53	0,72	0,34	1,06	0,12
368	78,4	93	45,8	8,14	1,46	1,14	3,42	0,51
412	45,1	87,2	43	7,83	1,35	1	3,36	0,48
517	43,8	84,2	42,8	7,36	1,17	0,99	2,84	0,41
1055	27,2	52,3	26,2	5,05	0,87	0,73	2,43	0,32
1071	27,8	53,5	27,3	5,06	0,88	0,7	2,2	0,3
1127	28,7	55,8	29	5,06	0,87	0,67	2,53	0,32
1183	26,3	50,4	27,4	4,82	0,81	0,7	2,36	0,32
1218	33,9	64	31,6	5,61	0,89	0,72	2,06	0,26
1266	35,8	68,6	35,4	6,38	1,09	0,97	2,94	0,37
1347	25,6	50,6	26,4	4,61	0,82	0,61	1,95	0,28
1383	23,4	44,5	22	3,95	0,63	0,47	1,49	0,2
1441	36,9	70,2	37,2	6,78	1,14	0,97	2,96	0,42
1518	31,4	60,6	30,5	5,76	0,98	0,8	2,52	0,36

Tabela 5 – Resultados obtidos para o core 2.

(valores de concentrações em mg/kg)

amostra	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
2487	49	97,6	50	8,02	1,23	1,1	3,6	0,5
2530	53	104	51,6	8,9	1,31	1,38	4,24	0,58
2558	62,3	120	59	11,4	1,51	1,44	4,56	0,62
2600	47,3	87,4	42,8	8,46	1,33	1,23	3,92	0,52
2636	59,1	116	56,9	10,2	1,38	1,38	4,5	0,62
2708	54,5	106	50,6	9,59	1,42	1,18	4,31	0,6
2895	54,9	109	52,7	9,05	1,33	1,33	4,23	0,58
2970	44,4	87,6	44,3	7,53	1,28	1,06	3,49	0,46
3028	42,1	80,8	40,4	7,22	1,28	1,15	3,38	0,46
3065	41,3	79,5	40,3	7,61	1,36	1,15	3,24	0,48
3150	42,1	81,2	41,1	7,74	1,32	1,15	3,73	0,47
3178	44,8	85,7	42	8,12	1,35	1,1	3,51	0,45
3211	41,3	81,6	40,7	7,77	1,31	1,16	3,27	0,46
3230	44,8	87,2	42,5	8,27	1,32	1,12	3,52	0,48
3253	46,1	88,7	44,3	8,22	1,32	1,13	3,63	0,5
3283	49,4	94	50	8,78	1,35	1,2	3,89	0,51
3340	45,3	86,1	42,3	8,28	1,3	1,11	3,4	0,49
3378	42,5	80,6	42,7	7,96	1,29	1,05	3,36	0,44
3450	48,4	93,7	45,6	8,92	1,39	1,22	3,82	0,53
3505	48,5	92,4	43,6	8,7	1,37	1,16	3,7	0,51