



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TRÊS RIOS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ADMINISTRATIVAS E DO  
AMBIENTE - DCAA**

**Caracterização Geoquímica dos Elementos Terras Raras na Bacia do Rio  
Paraíba do Sul, trecho de Três Rios, RJ.**

**Tayana Borges de Lima**

**ORIENTADOR: Prof. Dr<sup>a</sup> Olga Venimar de Oliveira Gomes**

**CO-ORIENTADOR: Dr. Eduardo Duarte Marques**

**TRÊS RIOS - RJ.  
FEVEREIRO – 2014.**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO TRÊS RIOS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ADMINISTRATIVAS E DO  
AMBIENTE - DCAA**

**Caracterização Geoquímica dos Elementos Terras Raras na Bacia do Rio  
Paraíba do Sul, trecho de Três Rios, RJ.**

**Tayana Borges de Lima**

Monografia apresentada ao curso de Gestão Ambiental, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Gestão Ambiental da UFRRJ, Instituto de Três Rios da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

**TRÊS RIOS - RJ.  
FEVEREIRO – 2014.**

XXX.XX

XXXr Lima, Tayana Borges de, 2014-

Caracterização Geoquímica dos Elementos Terras Raras na Bacia do Rio Paraíba do Sul, trecho de Três Rios, RJ / Tayana Borges de Lima. - 2014. 45f. : graf., tabs.

Orientador: Olga Venimar de Oliveira Gomes.

Monografia – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Administrativas e do Ambiente.

Bibliografia: f. 43-45.

1. ETR – Rio Paraíba do Sul – Três Rios – Rio de Janeiro. Monografia. 2. Ciências Ambientais – Brasil – Gestão Ambiental. I. Lima, Tayana Borges de. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Ciências Administrativas e do Ambiente. III.



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO TRÊS RIOS**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ADMINISTRATIVAS E DO AMBIENTE - DCAA**

**Caracterização Geoquímica dos Elementos Terras Raras na Bacia do Rio  
Paraíba do Sul, trecho de Três Rios, RJ.**

**Tayana Borges de Lima**

Monografia apresentada ao Curso de Gestão Ambiental como pré-requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Gestão Ambiental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto Três Rios da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Aprovada em 20/02/2014

Banca examinadora:

---

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Olga Venimar de Oliveira Gomes / UFRRJ

---

Co-orientador: Dr. Eduardo Duarte Marques / Serviço Geológico do Brasil

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Fabíola de S. R. Grazinoli Garrido / UFRRJ

---

Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho / UFF

**TRÊS RIOS - RJ.**  
**FEVEREIRO – 2014.**

*Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus por ter trago luz e amor aos meus dias. O dedico também minha mãe Rosenda, que amo acima de tudo; a minha tia Maria José, que sempre esteve presente; a minha amiga e orientadora Olga que teve paciência, sempre acreditou em mim e sem ela este trabalho não seria possível, um agradecimento especial ao meu chefe Thiago que me deu grandes oportunidades e também me ajudou a chegar aqui.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Olga V. de O. Gomes por ter me orientado neste trabalho, ao Co-orientador Dr. Eduardo Duarte Marques por ter aceitado o convite e colaborado para esta monografia.

Ao Prof. Emmanoel Vieira da Silva Filho, professor da UFF e coordenador do Laboratório de Hidrogeoquímica da UFF, por ter permitido a realização das análises das amostras no Laboratório de Hidrogeoquímica e por ter orientado todo o processo de coleta e análise das amostras.

A Monique Dias Corrêa de Souza, mestre em geoquímica pela UFF, que foi responsável pelas análises das amostras de ETRs e uma das colaboradoras das atividades de campo.

A coordenação do curso de Gestão Ambiental, UFRRJ/ITR, especialmente a Dra. Fabiola Garrido, que colaborou imensamente com a parte final deste trabalho, e desde o principio com instruções e bons conselhos.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram em todas as circunstâncias, principalmente meu irmão Dayvid Borges, que sempre foi meu maior crítico e um dos que mais me ajudaram.

Ao Núcleo de Pesquisa de Geologia Ambiental da UFRRJ/ITR, que me proporcionou uma nova perspectiva sobre a Academia e sobre a vida. Em especial aos meus amigos Danilo Argolo, Bárbara Miranda, Leonardo J. Rodrigues e Ingrid da Cruz.

A minha cara amiga Jéssica Borges, que nunca me deixou desistir e sempre esteve lado a lado me dando a mão.

Aos meus amigos de turma do curso de Gestão Ambiental que tornaram os dias, aulas, saídas de campos, trabalhos e todo o resto muito mais alegres e emocionantes.

## RESUMO

Os Elementos Terras Raras estão presentes no dia-a-dia como: contrastes para exames, em objetos de uso doméstico como lâmpadas, presentes em alguns tipos de vidros, na água que ingerimos, na agricultura entre outras formas. O Objetivo deste trabalho foi qualificar as concentrações de ETRs analisados em cinco campanhas, medidas em época de chuva e épocas de seca na Bacia do Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios. As amostras foram filtradas e quantificadas, após isso foi efetuada a normalização dos dados obtidos através dos padrões de condritos de Boyton, folhelhos de NASC e PAAS. Para fazer a análise dos dados obtidos foram criados gráficos e comparados com padrão de águas de rios e padrão de rochas da zona de cisalhamento de Juiz de Fora/ Três Rios. As distribuições das concentrações de ETRs apresentaram características distintas, mostrando a complexidade da compreensão do comportamento dos ETRs. A origem é geológica para os ETRs dissolvidos na água dos rios de Três Rios (Rio Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna) e o processo de transporte de sedimentos das margens dos rios, em época de chuva, são os principais responsáveis pelas elevações das concentrações de ETRs na área de estudo.

Palavras-chave: ETRs, Rio Paraíba do Sul, Três Rios, Rio de Janeiro.

## **ABSTRACT**

The Rare Earth Elements are present in day-to-day as contrasts for exams in household objects like lamps, present in some types of glasses, the water we ingest, agriculture and other forms . The objective of this study was to describe the concentrations of REE analyzed in five campaigns, measures in rainy and dry seasons in the basin of the Paraíba do Sul River , Três Rios-RJ . The samples were filtered and quantified; it was made after normalization of data obtained through the patterns of chondrites of Boyton, shales NASC and PAAS. To make the analysis of data and create graphs comparing with standard water of rivers and rocks pattern of Juiz de Fora complex. The distributions of concentrations of REE present special features, showing the complexity of understanding the behavior of REE. The geological origin for the REE dissolved in the water of rivers studied (Rio Paraíba do Sul, Piabanha and Paraibuna) and sediment transport process from the slopes in the rainy season, are primarily responsible for increases in concentrations of REE in study area .

## **LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS**

ETE – Estaco de tratamento de Esgoto

ETRs – Elementos Terras Raras

MG – Minas Gerais

NASC – North American Shale Composite

PAAS – Post Archean average Australian sedimentary rock

RJ – Rio de Janeiro

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> –	Grupo dos Elementos Terras Raras	pag.20
<b>Figura 2</b> –	Intemperismo do piroxênio no sedimento sob ação da água, gás carbônico e oxigênio, sintetizando novos minerais como caulinita e goethita.	pag.22
<b>Figura 3</b> –	Concentrações médias dos ETRs para água do mar e água de rio normalizado para o folhelho NASC	pag.24
<b>Figura 4</b> –	Mapa de localização dos pontos amostrados e analisados	pag.25
<b>Figura 5</b> –	Dados da precipitação entre os anos de 2010 – 2011 (Estação Moura Brasil – 2243015)	pag.25
<b>Figura 6</b> -	Mapa geológico dos pontos amostrados na cidade de Três Rios.	pag.27
<b>Figura 7</b> -	Amostragem realizada em março de 2011 no Ponto 01 – Rio Paraíba do Sul (Três Rios).	pag.29
<b>Figura 8</b> -	Ponto 02 – Rio Paraíba do Sul (Encontro dos Três Rios).	pag.30
<b>Figura 9</b> -	Amostragem realizada em março de 2011 no Ponto 03 – Rio Piabanha (Encontro dos Três Rios).	pag.30
<b>Figura 10</b> -	Ponto 04 – Rio Paraibuna.	pag.31
<b>Figura 11</b> -	Padrão da água do Rio normalizado por NASC.	pag.36
<b>Figura 12</b> -	Distribuição das concentrações de ETRs Normalizadas por NASC no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios.	pag.37
<b>Figura 13</b> -	Distribuição da concentração das rochas no Complexo Juiz de Fora.	pag.38
<b>Figura 14</b> -	Distribuição das concentrações de ETRs Normalizadas por Condritos de Boyton no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios.	pag.39
<b>Figura 15</b> -	Distribuição das concentrações de ETRs Normalizadas por PAAS no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios.	pag.40

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Padrões de normalização para ETRs, PAAS. pag.32
- Tabela 2** – Padrões de Normalização para ETR, Condrito de Boyton. pag.33
- Tabela 3** – Concentração de ETRs dissolvidos no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios. pag.35

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>pag.13</b>
1.1 OBJETIVOS.....	pag.14
<b>1.1.1 Objetivos Específicos.....</b>	<b>pag.15</b>
<b>2. REVISÃO TEÓRICA.....</b>	<b>pag.16</b>
2.1 – UTILIDADES DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	pag.16
2.2 – CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA POR ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	pag.17
2.3 – GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	pag.19
<b>2.3.1 – Intemperismo e erosão dos Elementos Terras Raras.....</b>	<b>pag.21</b>
<b>2.3.2 – Elementos Terras Raras na Hidrosfera.....</b>	<b>pag.23</b>
2.4 - CARACTERIZAÇÃO DA Área DE ESTUDOS.....	pag.24
2.4.1 – Aspectos Geológicos da Área de Estudos.....	pag.26
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>pag.29</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>pag.34</b>
4.1. NORMALIZAÇÃO.....	pag.38
<b>4.1.1 Normalização por NASC.....</b>	<b>pag.38</b>
<b>4.1.2 Normalização por Meteoritos Condritos de Boyton.....</b>	<b>pag.39</b>

<b>4.1.3 Normalização por PAAS.....</b>	<b>pag.41</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>Pag.44</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>Pag.45</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são os elementos compreendidos na tabela periódica pelo grupo dos lantanídeos (variação do número atômico entre 57 e 71 - Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio, Lutécio) mais os elementos Ítrio e Escândio, pois possuem propriedades químicas similares. Esses elementos são subdivididos entre ETRs leves, intermediários e pesados de acordo com seus números atômicos (FONSECA, 2002). Em relação aos elementos contidos nesse grupo há uma peculiaridade no elemento Promécio (Pm), pois ele possui desintegração acelerada dos isótopos, tornando-o indisponível na natureza (HENDERSON, 1984 in NEVES, 2012).

Genericamente, os ETRs têm propriedades químicas e físicas muito semelhantes decorrentes de todos estarem na forma iônica estável +3. Há algumas diferenças quanto ao comportamento que são consequências do tamanho iônico em função do aumento do número atômico. (ROLLINSON, 1993).

A título de disponibilidade de ETRs dissolvidos em águas naturais, estudos realizados na China sugerem que o intemperismo de ETRs é frequente e ocorre em diferentes razões pela água dependendo do tipo material geológico. Pela sua similaridade química, os ETRs são excelentes traçadores geoquímicos, pois mostram a fonte do material geológico responsável intemperismo (LIN MA et al., 2011).

Existem também precedentes de contaminação antrópica de ETRs que já foram registrados como a contaminação das águas superficiais por eliminação de fármacos contraste para realização de ressonância magnética conforme KULAKSIZ et al. 2011<sup>a</sup>. A ampla utilização de ETRs em produtos agrícolas é outro problema ambiental que tem causado contaminações na China (HU et al., 2002).

Genericamente, a origem das anomalias naturais dos ETRs na hidrosfera se dá em função do intemperismo das rochas que contêm, por exemplo, minerais como hornblenda,

feldspatos, granadas, entre outros. Portanto, dependendo das condições intempéricas de alguns minerais os seus conteúdos de ETRs podem ser acumulados na hidrosfera tais como: ETRs leves, a partir da erosão química do piroxênio, apatita, monazita e titanita e/ou ETRs pesados, considerando, por exemplo, o intemperismo do mineral granada (FONSECA, 2002).

Os ETRs encontrados na coluna d'água são em quantidades muito reduzidas, pois eles precipitam na calha dos rios ou se associam a colóides formados por argila e/ou matéria orgânica (ROLLINSON, 1993). O processo de erosão faz parte dos fenômenos que ocorrem na Terra, esse processo transporta diferentes tipos de sedimentos de variadas granulometrias, tais fatores alteram a mobilidade do sedimento liberado na coluna d'água alterando o comportamento geoquímico da hidrosfera em questão. Nas estações chuvosas espera-se que com o maior aporte de sedimentos no leito dos rios aumente a quantidade de material particulado também (NEVES, 2012). Desta forma, a tendência é que a média das concentrações de ETRs disponíveis na coluna d'água seja superior nas estações de chuva em relação a média encontrada nas estações de seca.

Dependendo da taxa de intemperismo do mineral e em situações naturais, esta propriedade revela qual elemento será liberado em maior quantidade e transportado até corpos d'águas como rios e lagos. Sendo assim, é imprescindível conhecer a litologia da região para compreender o comportamento dos ETRs nas águas naturais. Esse tipo de análise ocorreu no trecho do Rio Paraíba do Sul localizado na cidade de Três Rios resultando nesta pesquisa.

## 1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar origem e o comportamento dos ETRs dissolvidos no trecho do Rio Paraíba do Sul na cidade de Três Rios. Para tanto objetivos específicos foram almejados.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Fazer uma revisão bibliográfica sobre os ETRs aplicados as ciências ambientais;

- Monitorar os ETRs no trecho do Rio Paraíba do Sul na cidade de Três Rios em estações sazonais distintas;
- Comparar as concentrações dissolvidas no Rio Paraíba do Sul com as concentrações disponíveis nas rochas da região;
- Propor a(s) fonte(s) dos ETRs dissolvidos na água superficial na cidade de Três Rios.

## 2. REVISÃO TEÓRICA

### 2.1 – UTILIDADES DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS.

Durante muito tempo, os ETRs não foram distinguidos do grupo dos lantanídeos. Por possuírem características físicas e químicas similares, somente em 1907 essa distinção foi realizada. A primeira utilidade para os ETRs foi descoberta por Carl Auer Von Welsbach, ao criar uma camisa para lampião com maior emissão de luminosidade. Para isso ele testou vários materiais e chegou à conclusão que a mistura perfeita seria de 99% de Tório de 1% de Cério (MARTINS et al., 2004).

Posteriormente ocorreram várias descobertas de utilidades para os ETRs, como catalisadores automotivos, aplicação no processo de craqueamento do petróleo, temperamento de vidros, produção de ímãs de duração permanente, lasers de alto desempenho, íons de lantânio como marcadores luminosos para diagnósticos clínicos em alguns tipos de exames além do uso de gadolínio como fármaco não invasivo na realização de ressonâncias magnéticas (MARTINS et al., 2004) e ainda, os ETRs são costumeiramente utilizados na composição de fertilizantes e produtos agrícolas (HU et al., 2002).

Ambientalmente, os ETRs ainda podem ser utilizados como bioindicadores. Oliveira et al. (2012) mensurou os ETRs em polens de abelhas nativas brasileiras do tipo Jataí (*Tetragonisca angustula*) em três áreas distintas dentro do Quadrilátero Ferrífero – Minas Gerais. Os resultados indicaram que os ETRs nas amostras de polens das abelhas nativas podem ser correlacionados com a origem geográfica.

## 2.2 – CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA POR ELEMENTOS TERRAS RARAS.

Um estudo realizado na Alemanha por Kulaksiz et al. 2011a (julho) apontou uma contaminação na água de superfície por gadolínio em função do aumento de exames de ressonância magnética realizados. Tais exames são feitos com aplicação do gadolínio pelo paciente e depois este elemento é descartado pelo sistema excretor do paciente sem alterações na sua composição química. Esta pesquisa constatou que cerca de 85% a 95% do gadolínio eliminado no rio Rhine é de origem antrópica devido sua utilização na indústria farmacêutica. Foi constatada também a presença de anomalias positivas de lantânio a jusante do ponto de coleta no rio Rhine sendo que a montante a concentração de lantânio muito reduzida, concluindo também uma sutil elevação das concentrações dos ETRs praseodímio e cério em relação aos ETRs pesados, de acordo com cálculos efetuados no estudo.

O elemento lantânio normalmente é encontrado em baixas concentrações nos rios, podendo ter alguma alteração na água marinha em função de processos de oxidação com ferro (Baar et al., 1991; Bau, 1999 e Bau e Koschinsky, 2009 in KULAKSIZ et al. 2011a). Diferentemente da fonte de gadolínio que foi considerada difusa, a contaminação por lantânio foi pontual, pois a concentração deste elemento foi de 1,91 ng/kg na cidade de Mannheim a montante de Worms e elevou-se para 338 ng/kg na cidade de Mainz, a jusante de Worms. Após um detalhamento da área de estudo, pressupõe-se que a água liberada por uma estação de tratamento na cidade de Worms está contaminada, mas essa afirmação não pode ser provada através de amostragem deste efluente, pois os autores não conseguiram autorização para realizar a coleta e análise da água liberada pela estação de tratamento. Segundo os autores, a fonte deste lantânio é oriunda de uma planta de produção de craqueamento catalítico fluido (FCC), usado para refinamento de petróleo. O autor observa inclusive, que a empresa está descartando seu efluente na rede pública de esgoto da cidade Worms (KULAKSIZ et al., 2011a).

A primeira contaminação antrópica por gadolínio também foi verificada na Alemanha, em 1996 a partir de um estudo realizado em águas superficiais do referido país (Bau e Dulski , 1996 in KULAKSIZ et al., 2011b). A partir de então foram realizados alguns estudos e constatou-se que esse quadro se agravava, tendo o pior nível de contaminação registrado no rio Havel, a jusante de Berlim (KULAKSIZ et al., 2010b). Pode-se verificar também tais contaminações em rios da Europa (Tricca et al. De 1999 , Elbaz - Poulichet et al. De 2002 ,

Muller et al. De 2002 , Muller et al. , 2003 , Knappe et al. de 2005 , Rabiet et al. de 2005 , Rabiet et al. de 2009 , Morteani et al. de 2006 e Kulaksız e Bau , 2007 in KULAKSIZ et al., 2011b) , na Ásia ( Nozaki et al. de 2000 , Zhu et al. de 2004 e Zhu et al. , 2005 in KULAKSIZ et al., 2011b ) , na América do Norte (Verplanck et al. de 2005 e Bau et al. de 2006 in KULAKSIZ et al., 2011b) e na Austrália (Lawrence et al., 2006 in KULAKSIZ et al., 2011b). Desde 1988 fármacos para realização de exames com contraste a base de gadolínio foi aprovado em países como Alemanha e EUA, sendo que a utilização desta substância tem crescido continuamente estimando o consumo mundial em torno de 22 a 66 toneladas/ano (Idée et al., 2006 in KULAKSIZ et al., 2011b). De acordo com Zhou & Lu (2013) uma vez que o íon livre  $Gd^{3+}$  é tóxico, vários quelatos sintéticos estáveis de Gd foram criados (Gd-DTPA, Gd-DOTA e Gd-BOPTA, etc) para a utilização como contraste. Raju et al., (2010) in KULAKSIZ et al., 2011b conclui que após a administração aos pacientes a interação metabólica é mínima, sendo o quelato eliminado na urina.

Segundo alguns autores citados no estudo o gadolínio é tóxico, pode afetar os processos químicos do organismo que se relacionam ao elemento Ca e ainda podem causar distúrbios celulares. Em pacientes com rins funcionais, o gadolínio é rapidamente excretado do organismo, sendo assim o efluente é depositado na rede de esgoto hospitalar. De acordo com Lawrence et al., (2010) in KULAKSIZ et al., 2011b o tratamento convencional de esgoto não é capaz de retirar o gadolínio que se mantém dissolvido na água, o único método eficiente é utilizando membranas de osmose reversa que recolhem 99,85% do gadolínio. Foi verificado que é comum em grandes cidades ocorrerem contaminação da água potável através de gadolínio, isso se deve ao fato de que as fontes de água doce são reduzidas e o consumo *per capita* de remédios e agentes de contraste é bem elevado. Esse padrão de contaminação pode ser observado em vários grandes centros de países como Japão, Reino Unido, Alemanha, EUA, entre outras. A presença de gadolínio pode indicar outros contaminantes na água de torneira de grandes centros urbanos que não são retirados pelo tratamento convencional da água como os esteroides, antibióticos e outros fármacos (KULAKSIZ et al., 2011b).

A partir dos dados coletados em ambos os estudos citados acima, pode-se afirmar que a contaminação, falta de tratamento adequado de efluentes, consumo da água de torneira sem o devido tratamento podem comprometer a saúde pública, uma vez que o gadolínio pode causar distúrbios no organismo, caso este não consiga eliminá-lo.

Segundo Campos e Enzweiler (2012), sabe-se que a elevada estabilidade e solubilidade dos quelatos de gadolínio utilizados em fármacos de contraste resultam na sua permanência nos efluentes, mesmo após os processos usuais de tratamento utilizados nas Estações de Tratamento de Efluentes. Esses mesmos autores analisaram amostras de água do Rio Atibaia e de um de seus tributários, o ribeirão Anhumas, localizado nas imediações Campinas, além de amostras do rio Atibaia nas cidades de Atibaia, Itatiba, Paulínia e Sumaré. Para esse estudo, os resultados de gadolínio obtidos na maior parte das amostras foram elevados e levaram a identificação de anomalias. Concluiu-se que o Ribeirão Anhumas apresentou as maiores anomalias de Gd, mesmo antes de qualquer lançamento das ETEs, indicando que deve haver uma fonte de despejo irregular de Gd liberando resíduos diretamente no ribeirão sendo que, após esse afluente desembocar no Rio Atibaia, as anomalias diminuíram e que foi considerada a função da diluição do rio Atibaia como principal agente que suavizou as concentrações de ETRs no referido rio (CAMPOS e ENZWEILER, 2012).

### 2.3 – GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Por convenção ficou determinado que os ETRs de números atômicos mais baixos seriam denominados ETRs leves tais como o La, Ce, Pr, Nd, Pm, os intermediários seriam o Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e os ETRs de maiores números atômicos seriam denominados ETRs pesados tais como o Er, Tm, Yb, Lu (Figura 01). Genericamente, os ETRs são trivalentes na maioria das condições geológicas, com distinção do Eu e Ce que podem ocorrer como  $\text{Eu}^{+2}$  e  $\text{Ce}^{+4}$ .

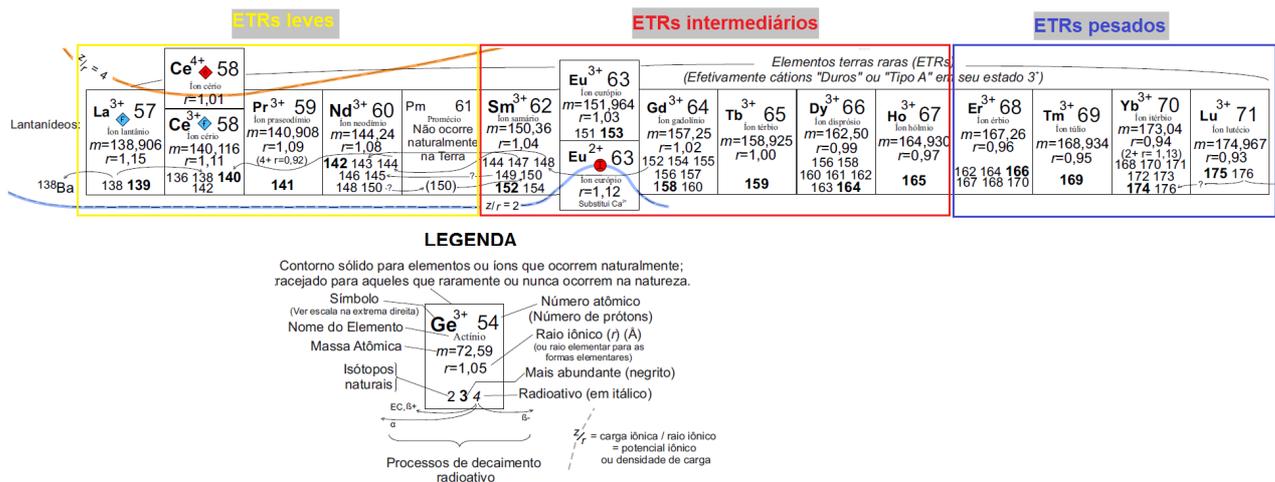


Figura 01: Grupo dos Elementos Terras Raras. Fonte: Railsback, 2008.

Devido a maior estabilidade de seus números atômicos, os ETRs de número atômico par são mais abundantes que os ETRs de número atômico ímpar. Assim sendo, é necessário suavizar o efeito ziguezague causado pelas suas diferentes abundâncias no material geológico analisado através da normalização das amostras de ETRs com um padrão adequado. A essa atividade denominamos de normalização.

Para amostras de rochas ígneas cogenéticas, essa normalização pode ser realizada a partir da amostra representante mais próxima do magma original, já para as rochas sedimentares a normalização geralmente é feita a partir da composição média das argilas (FIGUEIREDO, 1985). A normalização utilizando a metodologia americana NASC (North American Shale Composite) é amplamente utilizada para normalizar sedimentos, pois pode indicar enriquecimento e deficiências sutis de ETRs. Devido à repetição dos ciclos de erosão, foi encontrado um valor muito semelhante da concentração de ETRs em amostras de sedimentos coletadas em várias plataformas pelo mundo (ROLLINSON, 1993). De um modo geral a normalização é feita para eliminar ou reduzir o efeito zigue-zague das concentrações, quando apresentadas em gráfico, para normalização de sedimentos se utiliza também o padrão de PAAS (Post Archean Average Australian sedimentary rock). Para rochas cristalinas, o método mais utilizado para normalização é através de condritos (meteoritos) que são representativos da composição primordial da Terra. Desta forma, os valores da amostra do ETRs são divididos pelos valores dos ETRs do condrito e plotados numa escala logarítmica com números atômicos ou raios iônicos no eixo horizontal (FIGUEIREDO, 1985).

No ramo da geologia clássica, os ETRs são amplamente estudados, pois compreendem extraordinários indicadores de processos geológicos. Segundo FIGUEIREDO (1985), para rochas ígneas o processo de fusão parcial e cristalização fracionada levam a um enriquecimento de ETRs leves para a fase líquida de rochas silicatadas, ou seja, rochas crustais mais félsicas. O mesmo autor enfatiza que o conteúdo de ETRs nos sedimentos clásticos reflete seu comportamento na área-fonte. Genericamente, salvo processos metamórficos como metassomatismo de alta temperatura e espilitização onde a remobilização dos ETRs foi verificada em muitos casos, os ETRs têm sido considerados imóveis durante o metamorfismo e em geral eles fornecem valiosas informações sobre o material geológico pré-metamorfismo (FIGUEIREDO, 1985).

### **2.3.1 – Intemperismo e erosão dos Elementos Terras Raras**

Baseando em FONSECA (2002), os traços de ETRs normalmente estão associados a algum tipo de rocha segundo a afinidade de cada elemento: alguns minerais presentes em rochas graníticas como titanita, apatita e monazita tendem a concentrar em alta quantidade os ETRs leves, conseqüentemente a rocha estará enriquecida em Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio e Promécio, já os feldspatos invariavelmente mostram uma pronunciada anomalia positiva de Eu. Ainda nas rochas ígneas, o enriquecimento em ETRs intermediários em relação aos leves e pesados pode ser controlado principalmente pelas hornblendas e a presença de olivina, orto e clinopiroxênios ainda podem provocar o enriquecimento de ETRs leves. Entre os minerais metamórficos, vários autores analisaram a granada e o piroxênio separados e mostraram que os ETRs mais pesados concentram-se na granada e os lantanídeos mais leves no piroxênio. As maiores concentrações dos ETRs ocorrem nos minerais acessórios de algumas rochas, constituintes essenciais como a monazita ou concentrados em certos minerais como a apatita (FONSECA, 2002).

Os ETRs possuem curtos períodos de residência (menos de 1000 anos), baixas solubilidades na água do mar e, considerando sua baixa abundância em sedimentos químicos preferencialmente são transferidos para os sedimentos clásticos (McLENNAN, 1982 in FIGUEIREDO, 1985) desta forma, os conteúdos de ETRs nas rochas sedimentares clásticas são consideradas como representativas dos padrões de ETRs da crosta continental superior, ou

seja, da mistura física das rochas submetidas ao intemperismo e erosão (FIGUEIREDO, 1985).

O intemperismo e erosão formam o conjunto de processos que desagregam e transportam solo e rochas alteradas (PRESS et al., 2006). Esses processos transportam o material geológico alterado na superfície da Terra depositando em outros lugares desta forma, novas porções de rochas inalteradas vão sendo expostas a superfície da Terra e submetidas ao intemperismo (PRESS et al., 2006). O intemperismo e a erosão são processos importantes no ciclo das rochas e nos sistemas da Terra, pois modelam a superfície da Terra, alteram as rochas, convertendo-as em sedimentos e formando solos (PRESS et al., 2006). Os agentes do intemperismo químico nas rochas são a água e o ar.

O principal agente do intemperismo químico é a água que sempre possui em sua solução quantidades de oxigênio, gás carbônico e substâncias orgânicas que associadas à temperatura ambiente são responsáveis pela decomposição dos minerais (Figura 02). Em locais secos e áridos predomina o intemperismo físico ao invés do intemperismo químico predominante em regiões úmidas e quentes (LEPSCH, 2010).

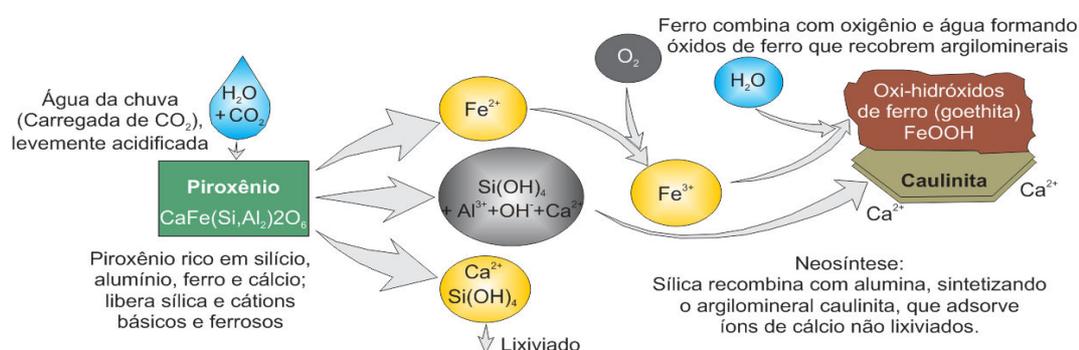


Figura 02: Intemperismo do piroxênio no sedimento sob ação da água, gás carbônico e oxigênio, sintetizando novos minerais como caulinita e goethita. Fonte: Lepsch (2010).

As alterações dos minerais primários através de reações químicas sintetizam outros novos minerais (minerais secundários), como as argilas. Os íons desprendidos dessas reações químicas formam novos minerais através da precipitação, além de ficarem retidos na superfície dos argilominerais, do húmus ou percolarem para as águas subterrâneas alterando sua composição química inicial (GOMES, 2012). No caso de sedimentos, os minerais de argila tendem a aprisionar concentrações de todos os ETRs (FONSECA, 2002).

### 2.3.2 – Elementos Terras Raras na Hidrosfera

Os conteúdos de ETRs dos rios e na água do mar são extremamente baixos visto que o transporte desses elementos ocorre basicamente em função do material particulado e porque tais elementos são estáveis em solução são empregados como traçadores geoquímicos em ambientes superficiais e subsuperficiais (GOLDSTEIN & JACOBSEN, 1988; LEWIS et al., 1997 in NEVES, 2012).

A normalização de suas concentrações na água geralmente é realizada a partir do padrão do folhelho. De acordo com ROLLINSON (1993), uma vez normalizadas as concentrações dos ETRs na água do mar que são cerca de 6 a 7 vezes menores que o valor das concentrações encontradas nas águas dos rios (Figura 03). Essa diminuição dos ETRs em solução se dá porque no processo de intemperismo e erosão apenas pequena quantidade de ETR se dissolve, sendo reduzida a concentração de ETRs que alcança os oceanos sob a forma de solução (NEVES, 2012). A maior parte dos ETRs erodidos se encontra na fração argila (HENDERSON, 1984).

Geralmente, a água do rio mostra uma pequena anomalia negativa de Ce e um aumento nas concentrações dos ETRs dos leves em relação aos pesados similar ao perfil observado na água do mar, que acontece em função da oxidação do  $Ce^{3+}$  para  $Ce^{4+}$  e sua consequente precipitação na forma de  $CeO_2$  (ROLLINSON, 1993).

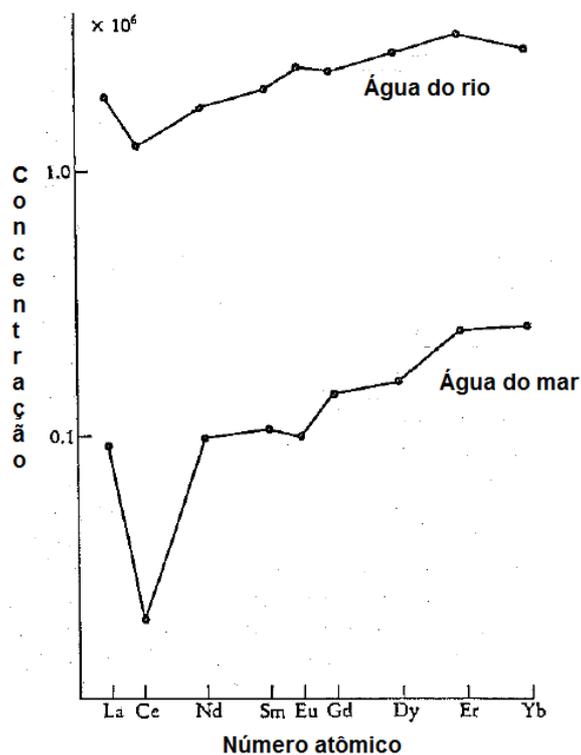


Figura 03: Concentrações médias dos ETRs para água do mar e água de rio normalizada para o folhelho NASC. Fonte: ROLLINSON (1993).

## 2.4 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS

O trecho do Rio Paraíba do Sul analisado neste estudo está situado no município de Três Rios, região centro-sul do estado do Rio de Janeiro (Figura 04). População fixa aproximada de 70 mil habitantes e a população flutuante em torno de 400 mil pessoas, segundo o IBGE. Segundo dados da AGEVAP (2006) as atividades industriais mais comuns envolvem os setores: têxtil, metalúrgico, bebidas e alimentos, construção civil, extração de minerais não metálicos e papel.

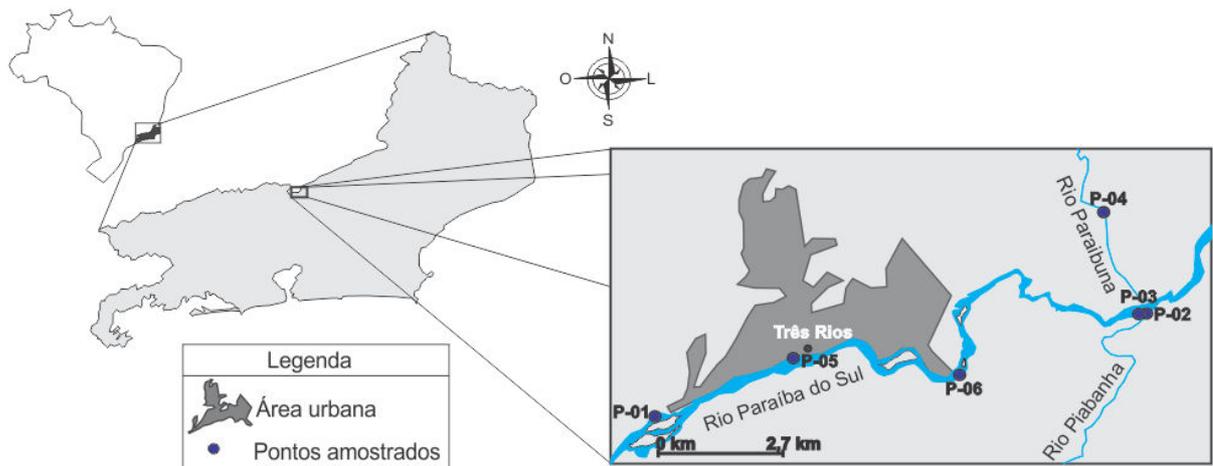


Figura 04: Mapa de localização dos pontos amostrados e analisados. Fonte: GOMES et al, 2013.

O município de Três Rios, embora esteja localizado na região de Mata Atlântica tem pouca cobertura com vegetação nativa e a situação se agrava com a expansão urbana causando desflorestamento da vegetação ripária e consequentemente favorecimento da erosão das margens dos rios. O clima é considerado mesotérmico, com temperaturas variando entre 14,4°C e 37,4°C, onde a estação das chuvas ocorre nos meses de novembro a março, com redução a partir de fevereiro e a estação de estiagem ocorre entre os meses junho a agosto de acordo com a Figura 05. A precipitação anual observada nos últimos anos atingiu a média de 1.300 mm (GOMES et al., 2013).

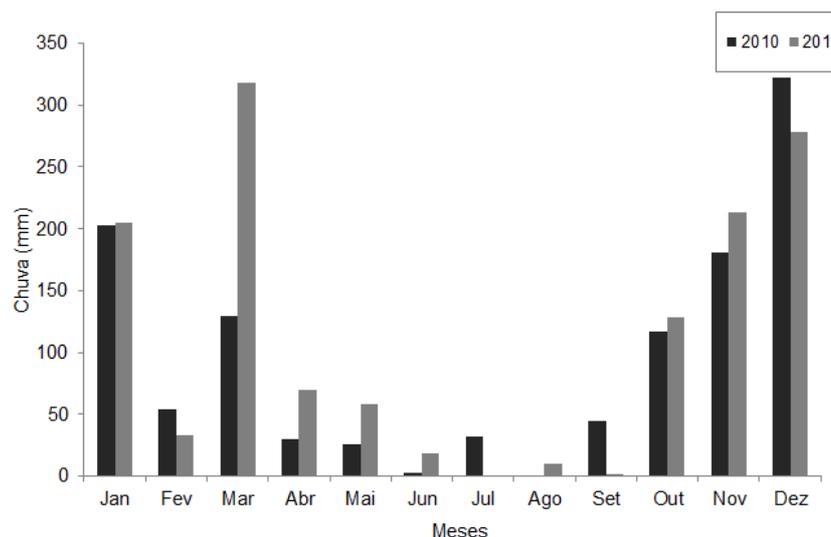


Figura 05: Dados da precipitação entre os anos de 2010 – 2011 (Estação Moura Brasil – 2243015). Fonte: <http://portalsnrh.ana.gov.br> in GOMES et al., 2013.

#### 2.4.1 – Aspectos Geológicos da Área de Estudos

A região de Três Rios se encontra na zona de cisalhamento gerada nos estágios finais do Orógeno da Ribeira, conhecida como lineamento de Além Paraíba ou Zona de Cisalhamento do Rio Paraíba do Sul (ANDRÉ et al., 2009). Os representantes litológicos desta região foram agrupados por Oliveira (1982) nas sequências de rochas gnáissicas granulíticas sob a denominação de Complexo Juiz de Fora. Machado *et al.* (1983) dividiram as rochas do Complexo Juiz de Fora baseando-se em parâmetros petrográficos em unidades magmáticas e metassedimentares (Figura 06).

As rochas de idade superior a 1,8 Ga, em geral, integram o embasamento do segmento central da Faixa Ribeira. No terreno Ocidental da Faixa Ribeira, estas rochas estão representadas pelo *greenstone belt* Barbacena, pelos ortognaisses do Complexo Mantiqueira e pelos ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora, bem como granitóides de vários tipos e plútons gabróicos paleoproterozóicos (CORVAL et al., 2013).

Ortogranulitos, cujos protólitos ígneos foram migmatizados anteriormente ao pico metamórfico de fácies granulito, predominam no Complexo Juiz de Fora (CORVAL et al., 2013). Três grupos petrogenéticos de ortogranulitos foram reconhecidos, com base padrões de elementos terras raras, quais sejam: granulitos calci-alcalinos de ambiente convergente; básicos alcalinos de ambiente intraplaca continental e granulitos toleíticos, tipos de bacia de retro arco e intraplaca (DUARTE, 1998).

Rochas supracrustais como paragnaisses, quartzitos e xistos pelíticos (mica xistos e gnaisses) correlacionáveis a litologias de base e do topo da bacia Andrelândia foram identificadas também no Complexo Juiz de Fora (CORVAL et al., 2013). De acordo com Nogueira Jr. et al., (2004), algumas amostras de rochas do Complexo Juiz de Fora foram caracterizadas por uma intensa intercalação entre unidades de embasamento, constituídas por hornblenda ortognaisses e ortogranulitos (do Complexo Juiz de Fora) e unidades metassedimentares essencialmente compostas de granada-biotita gnaisses (correlacionáveis ao Grupo Andrelândia).

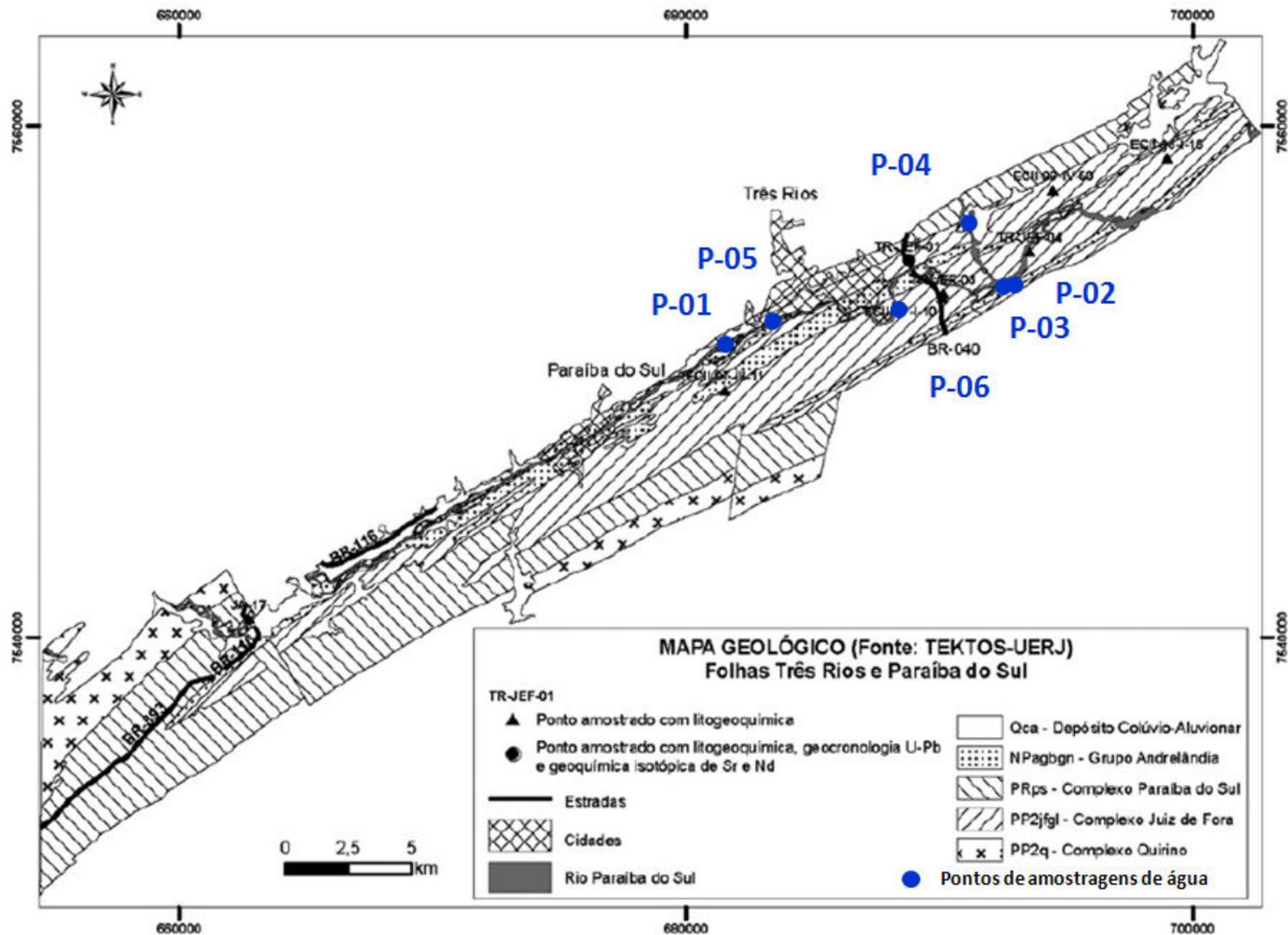


Figura 06: Mapa geológico local. Fonte: Grupo TEKTOS-UERJ, Folha Três Rios (1:100.000), projeto PRONAGEO-2099, convênio CPRM-UERJ in André et al., 2009 adaptado.

De acordo com André et al, (2009), na zona de Cisalhamento do Rio Paraíba do Sul na região de Três Rios – RJ, as rochas aflorantes são ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora, granada-biotita gnaisse associado a metassedimentos da bacia Andrelândia (Grupo Andrelândia), metassedimentos do Complexo Paraíba do Sul, ortognaisses do Complexo Quirino além de corpos graníticos pouco mapeados. O autor afirma ainda que todo esse conjunto forma uma faixa estreita (de 4 a 5 km de largura) de rochas miloníticas de direção NE. Os afloramentos dos ortogranulitos do Complexo Juiz de Fora são muito encontrados às margens do Rio Paraíba do Sul.

Genericamente a composição de amostras de ortogranulitos/ortognaisses da região de Três Rios verificados André et al., (2009) apresentaram as seguinte distribuições: 5,7 – 47,7% de quartzo; 15,2 – 55,2% de plagioclásio; 1,7 – 52,1% de k-feldspato; <1 – 29,7% de biotita; 1,7 – 30% de hornblenda; <1 – 27% de Ortopiroxênio; <1 – 20% de clinopiroxênio; até 0,9% de muscovita; <1% de granada e 0,7 – 3,9% de minerais acessórios. Quanto aos ETRs nas rochas, verifica-se que as amostras de rochas da região de Três Rios possuem considerável depleção de ETRs pesados e enriquecimento de ETRs leves André et al., (2009).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de seis pontos (P-01, P-02, P-03, P-04, P-05 e P-06) nos principais rios da cidade de Três Rios, durante os meses agosto/2010, março/2011, setembro/2011, agosto/2012 e junho/2013 (Figura 04).

As amostragens foram realizadas da seguinte maneira:

- O P-01 e P-03 foram coletados no Rio Paraíba do Sul respectivamente antes e depois de passar pela cidade de Três Rios (Figuras 07 e 08);



Figura 07: Amostragem realizada em março de 2011 no Ponto 01 – Rio Paraíba do Sul (Três Rios). Foto: Olga Gomes.



Figura 08: Ponto 03 – Rio Paraíba do Sul (Encontro dos Três Rios). Foto: Olga Gomes.

- P-02 foi coletado juntamente com o P-03 no local do encontro dos Três Rios, sendo o P-02 no Rio Piabanha que vem da cidade de Petrópolis (Figura 09);



Figura 09: Amostragem realizada em março de 2011 no Ponto 02 – Rio Piabanha (Encontro dos Três Rios). Foto: Olga Gomes.

- O P-04 foi coletado no Rio Paraibuna, nos limites entre Três Rios (RJ) e Chiador (MG) depois de atravessar o município de Juiz de Fora (Figura 10).



Figura 10: Ponto 04 – Rio Paraibuna. Foto: Olga Gomes.

- O P-05 fica localizado no Rio Paraíba do Sul na Avenida Beira Rio no centro de Três Rios e,
- O P-06 no Rio Paraíba do Sul, na saída do perímetro urbano na ponte das Garças.

As análises das concentrações dos Elementos Terras Raras dissolvidos na água de superfície foram realizadas da seguinte maneira:

- Após coletadas, condicionadas e refrigeradas a aproximadamente 4° C as amostras foram encaminhadas no mesmo dia da coleta para o Laboratório de Hidrogeoquímica da UFF;
- No laboratório, as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  e 47 mm de diâmetro e o pH dessas amostras foi ajustado para abaixo de 2,0, com a adição de ácido nítrico suprapuro ( $\text{HNO}_3$ ).
- Através do ICP-MS Thermo X, Series II foram realizadas análises para La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

Considerando que as concentrações de ETRs são muito reduzidas e para conseguir traçar um perfil foram realizadas normalizações desses elementos verificados nas amostras. O método utilizado por este trabalho foi o folhelho Australiano PAAS (Post Archean average

Australian sedimentary rock) e NASC (North American Shale Composite), específicos para águas superficiais e o condrito de Boyton indicado para rochas.

Os padrões estão estabelecidos na Tabela 1, (ROLLINSON, 1993; NEVES, 2012) e na Tabela 2 (BOYTON in HENDERSON, 1985). O cálculo de normalização foi realizado da seguinte forma: (ETR/PAAS), (ETR/NASC), (ETR/Condrito), pois as concentrações das amostras coletadas estão expressas em µg/L, e o PAAS/NASC/Condrito estão em expressos em mg/kg.

Tabela 01: Padrões de normalização para ETRs. Fonte: Rollinson (1993).

<b>Dados para normalização de ETRs em mg/kg</b>										
(Ref.)	NASC	NASC	NASC	NASC	NASC	ES	PAAS	Crosta superior	Água do mar	Água do rio
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
La	39,000	32,000	32,000	31,100	31,100	41,100	38,200	30,000	20,800	425,0
Ce	76,000	70,000	73,000	66,700	67,033	81,300	79,600	64,000	9,640	601,0
Pr	10,300	7,900	7,900			10,400	8,830	7,100		
Nd	37,000	31,000	33,000	27,400	30,400	40,100	33,900	26,000	21,100	365,0
Sm	7,000	5,700	5,700	5,590	5,980	7,300	5,550	4,500	4,320	80,4
Eu	2,100	1,240	1,240	1,180	1,253	1,520	1,080	0,880	0,823	20,7
Gd	6,100	5,210	5,200		5,500	6,030	4,660	3,800	5,200	83,5
Tb	1,300	0,850	0,850	0,850	0,850	1,050	0,774	0,640		
Dy					5,540		4,680	3,500	5,610	97,9
Ho	1,400	1,040	1,040			1,200	0,991	0,800		
Er	4,000	3,400	3,400		3,275	3,550	2,850	2,300	4,949	64,6
Tm	0,580	0,500	0,500			0,560	0,405	0,330		
Yb	3,400	3,100	3,100	3,060	3,113	3,290	2,820	2,200	4,660	51,7
Lu	0,600	0,480	0,480	0,456	0,456	0,580	0,433	0,320		
Y		27,000	27,000			31,800	27,000	22,000		

(1) North American shale composite (Haskin and Frey, 1966).  
(2) North American shale composite ( Haskin and Haskin, 1966).  
(3) North American shale composite ( Haskni et al., 1968).  
(4) North American shale composite ( Gromet em al., 1984) - INAA.  
(5) North American shale composite ( Gromet et al., 1984) - recommended.  
(6) Average European Shale ( Haskin and Haskin,1966).  
(7) Post-Archean average Australian sedimentary rock (McLennan, 1981).  
(8) Average upper continental crust (Taylor and McLennan, 1981).  
(9) Elderfield and Greaves (1982), Table 1, 900 m sample.  
(10) Hoyle et al. (1984): River Luce, Scotland; 0,7 µm filter.

Tabela 02: Padrões de normalização para ETRs. Fonte: Boyton in Henderson, 1985.

<b>Normalização de Elementos Terras Raras em mg/L.</b>				
(Ref.)	Média CI	Composição Wakita et al.	Composição Haskin et al.	Condrito recomendado Boyton
	(a)	(b)	(c)	(d)
La	0,2446	0,34	0,330	0,310
Ce	0,6279	0,91	0,88	0,808
Pr	0,09637	0,121	0,122	0,122
Nd	0,4738	0,64	0,60	0,600
Sm	0,154	0,195	0,181	0,195
Eu	0,05802	0,073	0,069	0,0735
Gd	0,2043	0,26	0,249	0,259
Tb	0,03745	0,047	0,047	0,0474
Dy	0,2541	0,30	-	0,322
Ho	0,0567	0,078	0,070	0,0718
Er	0,166	0,20	0,200	0,210
Tm	0,02561	0,032	0,030	0,0324
Yb	0,1651	0,22	0,20	0,209
Lu	0,02539	0,034	0,034	0,0322
(a) Evensen et al. (1978). (b) Wakita et al. (1971). (c) Haskin et al. (1968). (d) Boyton in Henderson (1985).				

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das concentrações de ETRs amostrados no Rio Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna, nos arredores de Três Rios, estão apresentados na Tabela 03. Os gráficos elaborados para apresentação dos dados dos ETRs foram enumerados de 1 a 5 (figuras 11, 12, 13 14 e 15) e normalizados de acordo com a metodologia de PAAS, condrito de Boyton e folhelhos de NASC (tipo 5, tabela 01).

Os gráficos mostram os perfis dos ETRs nos rios Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna caracterizados neste trabalho em comparação com o padrão de concentração das rochas do complexo Juiz de Fora, analisados por André et al. (2009), também para a cidade de Três Rios, e o perfil padrão de ETRs para água de rio (Rollinson, 1993).

De acordo com os gráficos, foi observado que nos perfis das rochas ortogranulitos / ortognaisses predominam ETRs leves com empobrecimento de ETRs intermediários e pesados. Em todos os gráficos, os perfis das amostras dos rios da cidade de Três Rios são divergentes em relação aos perfis das rochas já que entre os ETRs dissolvidos predominam ETRs pesados.

Quando comparado os dados coletados em Três Rios com os dados do padrão para o rio (Rollinson, 1993), percebe-se que as concentrações de ETRs dissolvidos para os rios Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna são maiores que o padrão do Rollinson (1993) com pouca similaridade de perfil (elementos leves: La, Ce, Pr, Nd) para as campanhas 2, 3 e 5 (figuras 11 e 13).

Não foram identificados valores anômalos de Gd, indicando que a presença desse elemento dissolvido na água teria sua origem associada ao material geológico e não por contaminação antrópica. Os perfis dos ETRs para os rios Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna são similares para as análises nos mesmos períodos de coleta, corroborando que a

origem dos ETRs dissolvidos estaria predominantemente associada ao material geológico e não a fontes antropogênicas.

Tabela 3: Concentração de ETRs dissolvidos no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios. P-01 e P-03 Rio Paraíba do Sul antes e depois de passar por Três Rios

<b>Concentrações de ETRs em µg/L.</b>															
<b>Primeira Campanha - Agosto 2010</b>															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Pontos amostrados	P-01	0,82	2,21	2,42	0,99	0,30	2,79	0,28	1,95	0,22	2,78	4,22	0,04	0,20	0,05
	P-02	0,27	0,69	2,33	0,37	0,19	2,78	0,18	1,95	0,16	2,78	4,21	0,04	0,18	0,05
	P-03	0,35	0,71	2,34	0,42	0,20	2,78	0,19	1,95	0,17	2,78	4,21	0,04	0,18	0,05
	P-04	0,21	0,65	2,33	0,37	0,19	2,78	0,18	1,94	0,16	2,78	4,21	0,04	0,17	0,05
<b>Segunda Campanha - Março 2011</b>															
Pontos amostrados	P-01	17,11	12,72	3,73	7,84	2,92	2,22	2,84	2,03	2,52	2,03	2,23	1,95	2,17	1,95
	P-02	22,54	20,95	5,07	10,64	3,41	2,28	3,40	2,09	2,86	2,09	2,42	1,97	2,33	1,97
	P-03	17,48	13,70	4,19	8,30	3,01	2,24	2,97	2,04	2,59	2,04	2,27	1,95	2,21	1,96
	P-04	8,58	10,92	3,09	5,23	2,46	2,14	2,47	1,98	2,27	1,99	2,11	1,93	2,07	1,94
	P-05	17,31	13,60	3,97	8,18	2,98	2,23	2,91	2,03	2,55	2,04	2,25	1,95	2,19	1,95
	P-06	15,85	13,27	3,80	7,75	2,89	2,22	2,83	2,02	2,50	2,03	2,22	1,95	2,16	1,95
<b>Terceira Campanha - Setembro 2011</b>															
Pontos amostrados	P-01	0,44	0,56	0,31	0,25	0,12	0,24	0,14	0,28	0,08	0,69	0,22	0,23	0,03	0,64
	P-02	0,56	0,92	0,34	0,38	0,13	0,24	0,16	0,28	0,09	0,69	0,23	0,23	0,04	0,64
	P-03	0,52	0,71	0,33	0,32	0,13	0,25	0,15	0,28	0,09	0,69	0,23	0,23	0,03	0,64
	P-04	0,30	0,34	0,28	0,13	0,09	0,24	0,12	0,28	0,07	0,68	0,21	0,22	0,02	0,64
	P-05	0,51	0,70	0,33	0,31	0,12	0,24	0,15	0,28	0,09	0,69	0,22	0,23	0,03	0,64
	P-06	0,54	0,75	0,33	0,33	0,13	0,25	0,15	0,28	0,09	0,69	0,22	0,23	0,03	0,64
<b>Quarta Campanha - Agosto 2012</b>															
Pontos amostrados	P-01	0,01	0,00	0,05	0,84	0,77	0,13	0,43	0,04	0,07	0,05	0,07	0,05	0,01	0,05
	P-02	0,01	0,00	0,05	0,87	0,76	0,12	0,42	0,02	0,06	0,03	0,05	0,03	0,01	0,03
	P-03	0,01	0,00	0,03	0,81	0,75	0,11	0,41	0,02	0,05	0,03	0,05	0,03	0,01	0,03
	P-04	0,01	0,00	0,03	0,79	0,75	0,11	0,40	0,02	0,05	0,03	0,05	0,03	0,01	0,03
	P-05	0,01	0,00	0,03	0,80	0,75	0,11	0,40	0,02	0,05	0,03	0,05	0,03	0,01	0,03
	P-06	0,01	0,00	0,03	0,79	0,75	0,11	0,40	0,02	0,05	0,03	0,05	0,03	0,01	0,03
<b>Quinta Campanha - Junho 2013</b>															
Pontos amostrados	P-01	0,60	0,85	0,52	0,64	0,71	0,49	0,53	0,26	0,13	0,28	0,00	0,29	0,00	0,30
	P-02	0,55	0,86	0,50	0,59	0,70	0,49	0,53	0,26	0,12	0,28	0,00	0,29	0,00	0,30
	P-03	0,66	0,98	0,53	0,67	0,72	0,49	0,54	0,26	0,14	0,28	0,00	0,29	0,00	0,30
	P-04	0,49	0,76	0,49	0,52	0,69	0,48	0,51	0,26	0,12	0,28	0,00	0,29	0,00	0,30
	P-05	0,49	0,63	0,49	0,53	0,69	0,48	0,51	0,26	0,12	0,28	0,00	0,29	0,00	0,30
	P-06	0,55	0,73	0,50	0,57	0,70	0,49	0,52	0,26	0,12	0,28	0,00	0,29	0,00	0,30

P-01: RPS antes da cidade de Três Rios

P-02: Rio Piabanha

P-03: RPS depois da cidade de Três Rios

P-04: Rio Paraibuna

P-05: Rio Paraíba do Sul, perímetro urbano de Três Rios.

P-06: Rio Paraíba do Sul – Ponte das Garças

#### 4.1. NORMALIZAÇÃO.

Como descrito em Materiais e Métodos os dados obtidos e apresentados na Tabela 3 foram normalizados em três metodologias diferentes NASC, PAAS e Meteoritos Condritos de Boyton.

##### 4.1.1 Normalização por NASC.

Gráficos normalizados pelo padrão NASC.



Figura 11: Padrão da água do Rio normalizado por NASC. Fonte: Rollinson, 1993.

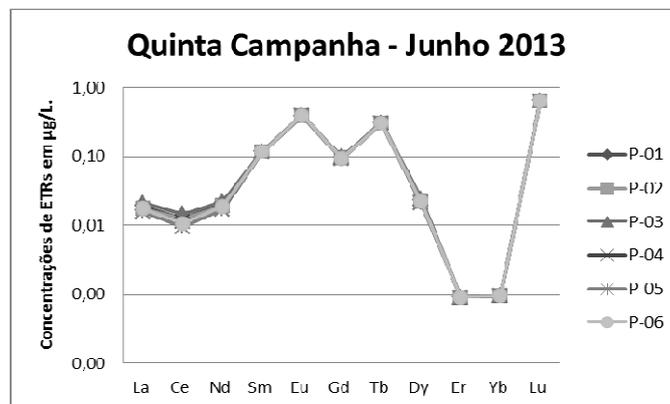
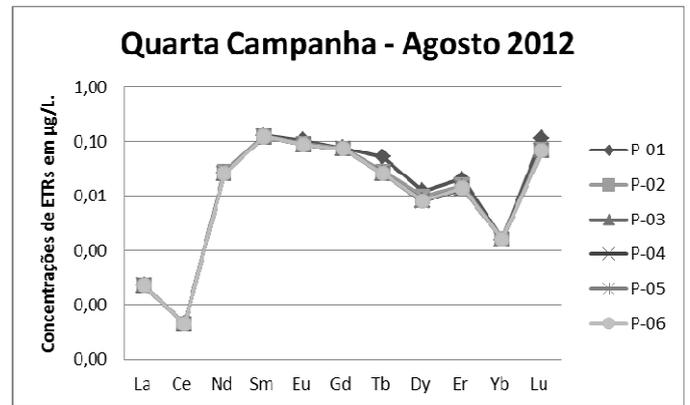
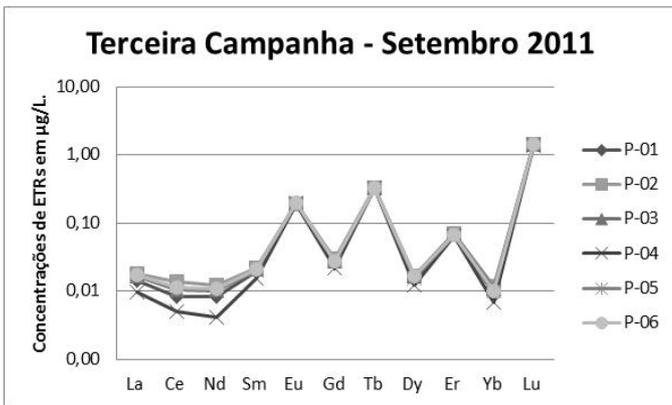
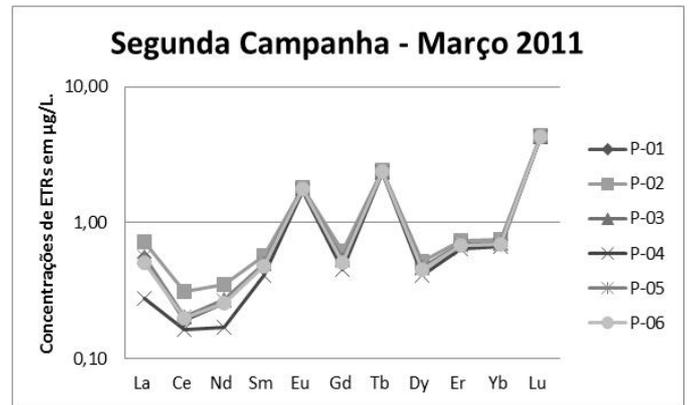
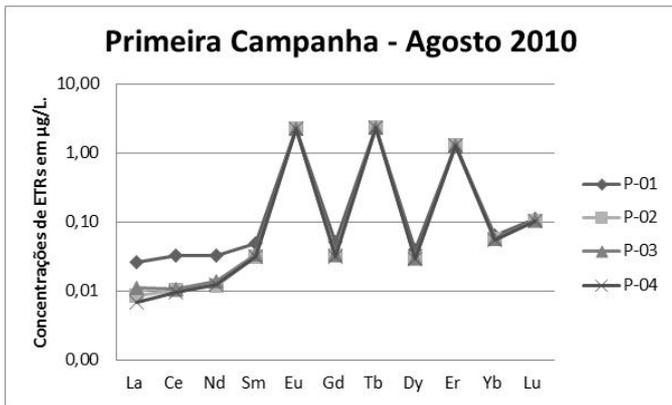


Figura 12: Distribuição das concentrações de ETRs Normalizadas por NASC no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios.

#### 4.1.2 Normalização por Meteoritos Condritos de Boyton.

Gráficos normalizados pelo padrão Meteoritos Condritos de Boyton.

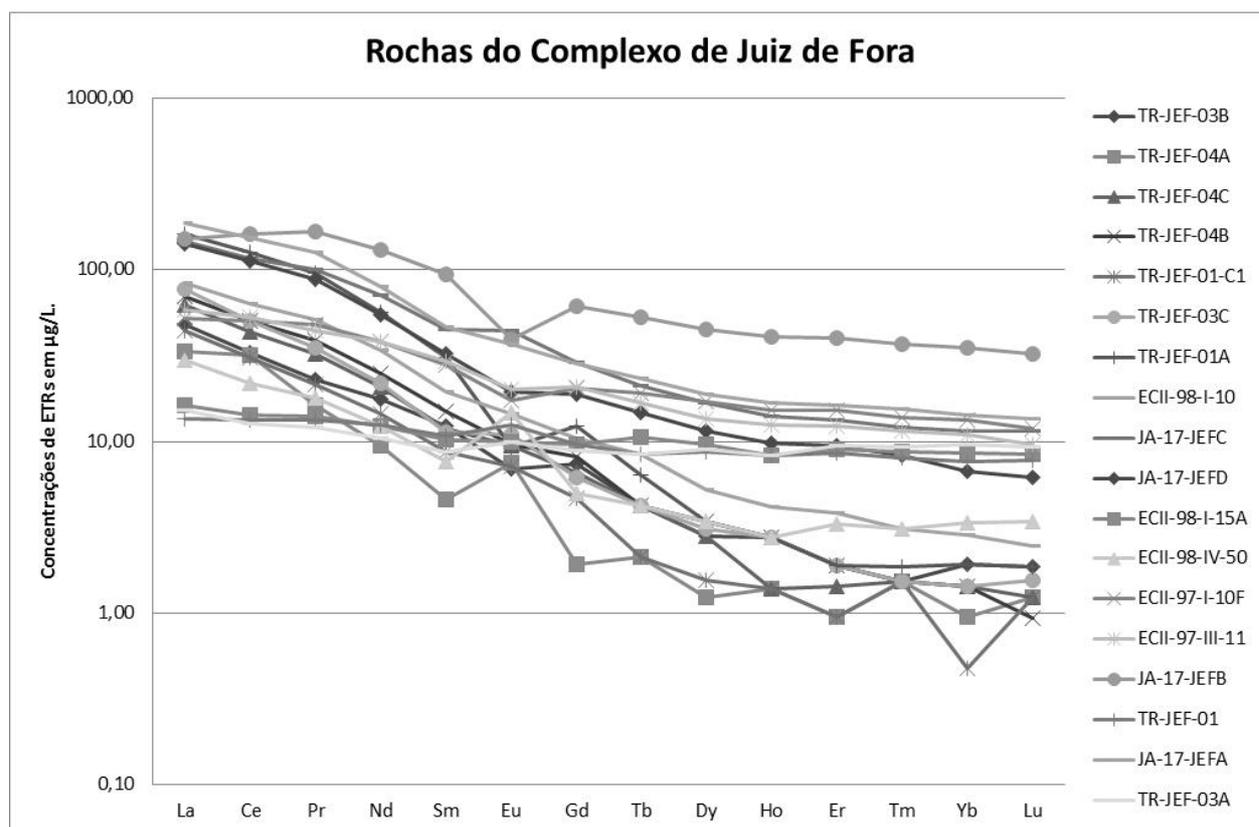


Figura 13: Distribuição da concentração das rochas no Complexo Juiz de Fora. Fonte: André et al., 2012.

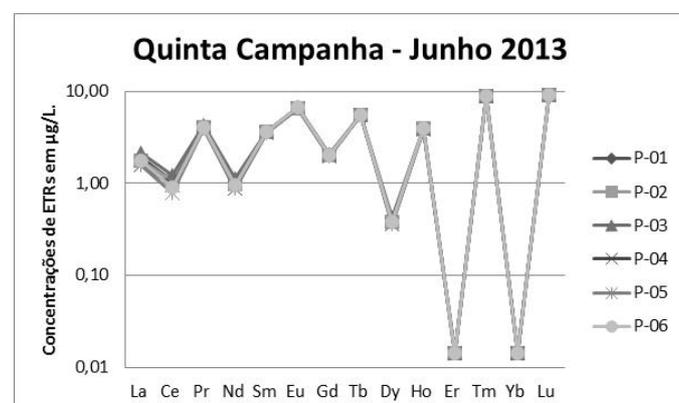
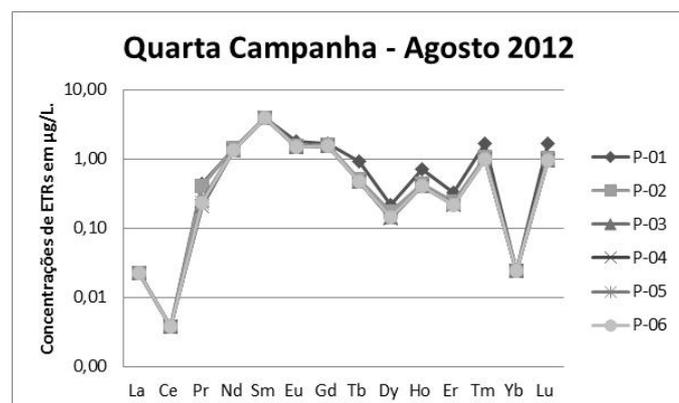
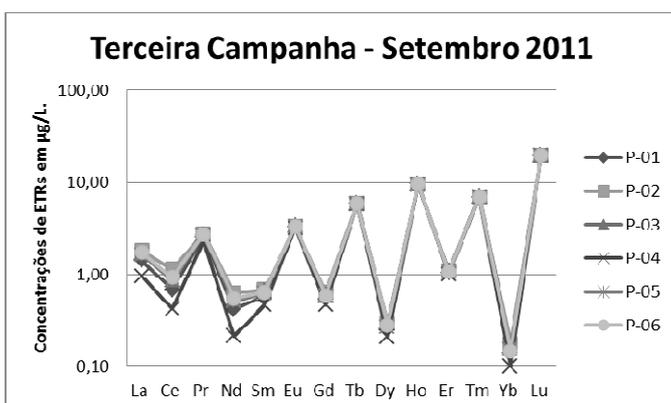
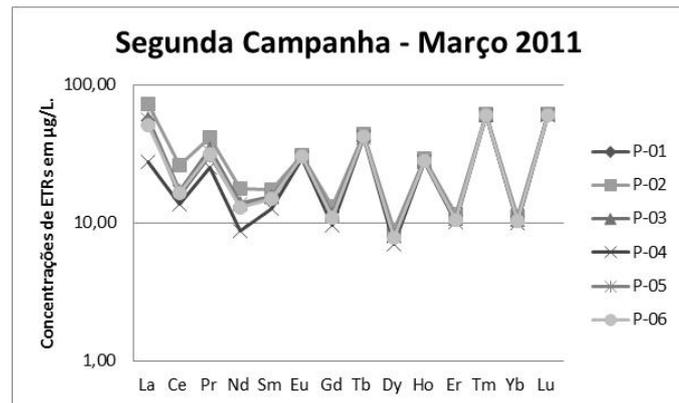
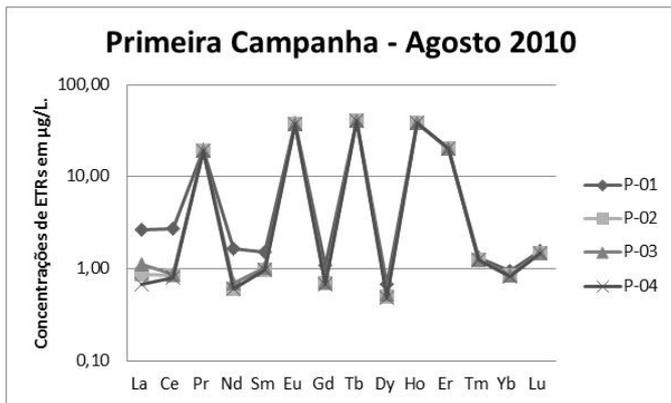


Figura 14: Distribuição das concentrações de ETRs Normalizadas por Condritos de Boyton no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios.

#### 4.1.3 Normalização por PAAS.

Gráficos normalizados pelo padrão PAAS.

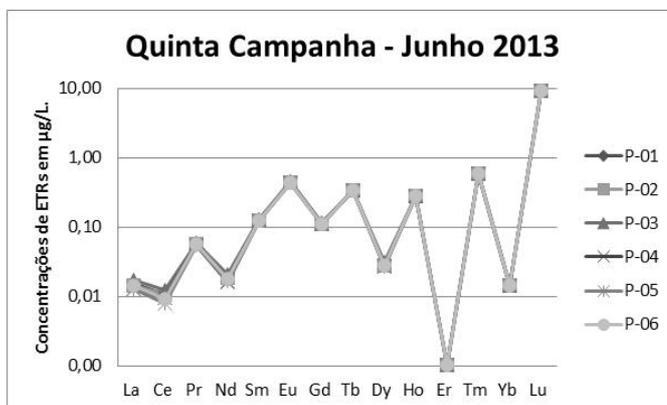
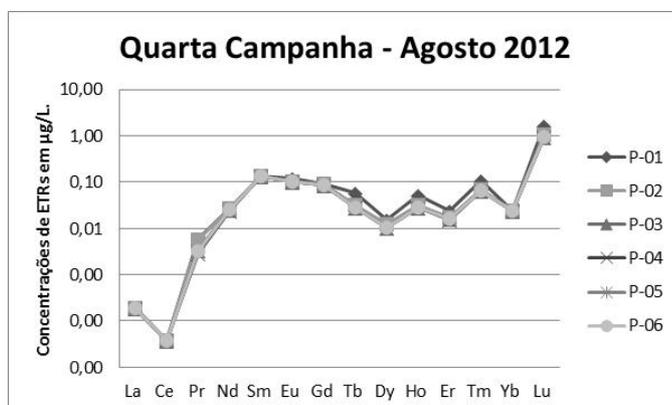
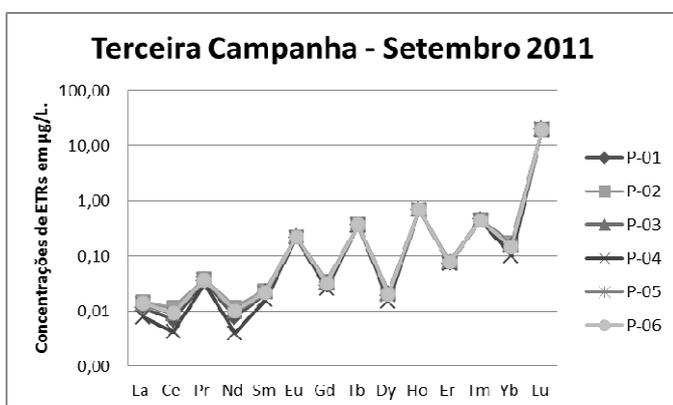
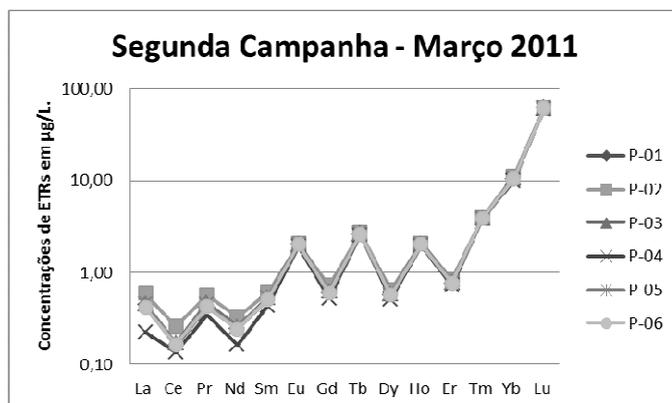
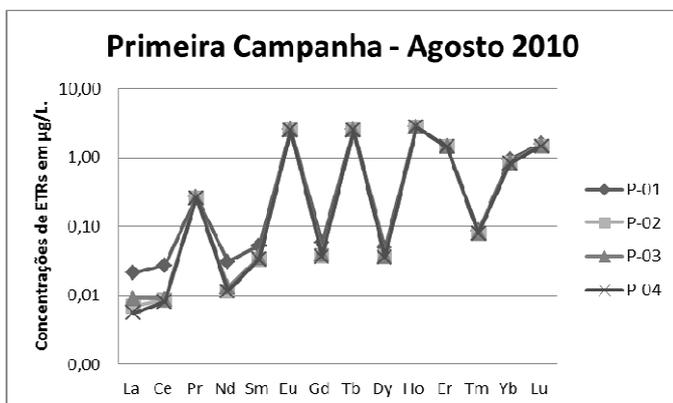


Figura 15: Distribuição das concentrações de ETRs Normalizadas por PAAS no Rio Paraíba do Sul, trecho Três Rios.

O comportamento do Lu dissolvido encontra-se mais elevado que os outros ETRs, independente da sazonalidade e conseqüentemente das taxas de erosão, o fato de não ocorrer essa elevação no perfil dos ETRs das rochas da região desperta o interesse no aprofundamento do comportamento geoquímico desse elemento para a área de estudos.

As concentrações de ETRs medidas nas campanhas em época de seca são inferiores às concentrações encontradas na campanha em época de chuva (figura 12), estando os valores mínimo e máximo encontrados para campanha em épocas de seca entre 0,007 µg/L – 4,222 µg/L e valores de mínimo e máximo para campanha na época de chuva entre 1,933µg/L – 22,54 µg/L.

A campanha de março/2011, única campanha em período de chuva, apresentou as maiores concentrações de ETRs, demonstrando que no período chuvoso, os valores desses elementos dissolvidos aumentam progressivamente nos rios da cidade de Três Rios, reflexo do processo erosivo intenso nas margens dos rios de Três Rios, muito degradadas por pastagens.

As campanhas de época de seca (Figuras 11, 13, 14 e 15) apresentaram concentrações e comportamentos distintos, sendo que a coleta realizada em Agosto/2012 apresentou as menores concentrações de ETRs. Neste caso, percebe-se que os ETRs leves estão em menores concentrações ainda. Em época de seca, a contribuição da água subterrânea é maior nos rios, talvez a redução dos ETRs leves neste caso reflita essa influência.

Na época de chuva, genericamente, o efeito zigue-zague entre as concentrações de ETRs é suavizado em relação às épocas de seca. Tal diferença pode ser atribuída a processos erosivos das margens do Rio Paraíba do Sul, pois, os sedimentos das margens são mais transportados para coluna d'água, aumentando a turbidez, a quantidade de ETR, metais pesados e material particulado.

## 5. CONCLUSÕES

Pela similaridade dos perfis analisados nos mesmos períodos, a origem é geológica para os ETRs dissolvidos na água dos rios de Três Rios (Rio Paraíba do Sul, Piabanha e Paraibuna).

Nos perfis de ETRs para as rochas da região predominam ETRs leves, com decaimento de ETRs intermediários e pesados, já nos perfis das amostras dos rios da cidade de Três Rios predominam entre os ETRs pesados dissolvidos.

Quando comparadas as concentrações de ETRs na área de estudo com a média mundial para água do rio pode-se perceber que na maioria dos períodos amostrados há uma tendência de reprodução do comportamento dos ETRs leves para os rios da bacia Paraíba do Sul, mas essa tendência de similaridade de comportamentos não ocorre para os ETRs intermediários e pesados.

Pode-se considerar que o processo de transporte de sedimentos das margens dos rios, principalmente em época de chuva, são os principais responsáveis pelas elevações das concentrações de ETRs na área de estudo.

Considerou-se que na época de seca, com a maior variação do efeito zigue-zague e com as concentrações de ETRs reduzidas, que esses fatores poderiam refletir uma maior contribuição de ETRs provenientes da água subterrânea e menor influência da erosão das margens dos rios.

Foi verificada uma anomalia para o Lu dissolvido nas águas dos rios e recomenda-se um aprofundamento do comportamento geoquímico desse elemento para a região.

Recomenda-se a continuidade do monitoramento dos ETRs nos rios da cidade de Três Rios, principalmente em período chuvoso, além de análises das concentrações desses elementos nos sedimentos dos rios e no solo para uma compreensão detalhada da origem e processos condicionantes dos ETRs na região.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEVAP - Associação pró-gestão das águas da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, 2006. Plano de recursos hídricos da bacia do Rio Paraíba do Sul: diagnóstico dos recursos hídricos - relatório final (PSR-010-R0). Rio de Janeiro, 201pp. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/downloads/PSR-010-R0.pdf>>. Acesso em 10 jan. 2014.

ANDRÉ, J. L. F.; Valladares, C. S.; Duarte, B. P. O Complexo Juiz de Fora na região de Três Rios (RJ): litogeoquímica, geocronologia U-Pb (LA-ICPMS) e geoquímica isotópica de Nd e Sr. *Revista Brasileira de Geociências*. 39(4):773-793, dezembro de 2009.

BOYTON, WILLIAM V. . Cosmochemistry of The Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In: Henderson P. (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*: Amsterdam: Elsevier, 1985. p. 63-114.

CAMPOS, F. F., ENZWEILER, J. Ocorrência de gadolínio antrópico nas águas do Rio Atibaia e tributário, estado de São Paulo. XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica. Diamantina, MG. 2013.

CORVAL, A.; MIRANDA, A. W. A.; TAPAJÓS, T. Modelos geodinâmicos para o segmento central da Faixa Ribeira e de reativação da porção meridional da Plataforma Sul-Americana no Cretáceo Inferior. 2013. Revisão geológica não publicada.

DUARTE B.P. 1998. Evolução tectônica dos ortognaisses do Complexo Juiz de Fora e Mantiqueira na região de Juiz de Fora, M.G.: Geologia, petrologica e geoquímica. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 284 p.

FIGUEIREDO, M.C.H. 1985. Introdução a geoquímica dos Elementos Terras Raras. Boi. IG. USP, 16:15-31. (Série Científica).

FONSECA, A. C.; Geoquímica dos Elementos Terras Raras (ETR). São Paulo. Terra Brasilis. 2002. Disponível em: < <http://www.geobrasil.net/geoinfo/docs%5Cgeoquimica.pdf>>. Acesso em 05 dez. 2013.

GOMES, O. V. de O. Hidrogeoquímica dos aquíferos da bacia sedimentar do Macacu – Itaboraí, RJ. Niterói: UFF. Programa de Geoquímica, 2012.

GOMES, O.V.O.; MARQUES, E.D.; SOUZA, M.D.C.; SILVA-FILHO, E.V. Influência Antropica nas Aguas Superficiais de Três Rios., (RJ). Geochimica Brasiliensis, v.27, n.1. p.77-86, 2013.

HENDERSON, P. Rare Earth Element Geochemistry. Chichester: Elsevier, Developments in Geochemistry, 1984. Cap. 1. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements, p. 1-32.

HU, X.; DING, Z.; CHEN, Y.; WANG, X.; DAI, L. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. Chemosphere, v. 48, n. 6, p. 621-629, ago. 2002.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. Environment International, v. 37, n. 5, p. 973–979, jul. 2011.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. Applied Geochemistry, v. 26, n. 11, p. 1877–1885, nov. 2011.

LEPSCH, I. F. Formação e Conservação dos Solos. 2ª Edição. Oficina de Textos. 2010

MACHADO FILHO L., Ribeiro M.W., Gonzalez S.R., Schenini C.A., Santos Neto A., Palmeira R.G.B., Pires J.L., Teixeira W., Castro H.E.F. de. 1983. In: RADAMBRASIL. Folhas SF-23/24, Rio de Janeiro/Vitória, 1.Geologia. Rio de Janeiro, MME, 27-304.

MA, L.; JIN, L.; BRANTLEY, S. L. How mineralogy and slope aspect affect REE release and fractionation during shale weathering in the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. Chemical Geology, v. 290, n. 1-2, p. 31-49, nov. 2011.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, jun. 2004.

NEVES, M. C. O. S. N. Efeitos da transposição de águas sobre a distribuição e fracionamento de Elementos Terras Raras (ETR) do Rio Paraíba do Sul para a Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. 148 f. Dissertação (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geoquímica, Departamento de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

NOGUEIRA J.R., Choudhuri A., Bello R.M. 2004. Inclusões fluidas e caminhos P-T retrometamórficos em granulitos do Complexo Juiz de Fora. *Rev. Bras. Geoc.*, 34(4):509-520.

OLIVEIRA, F. A.; ABREU, A. T.; LENA, J. C.; ANTONINI, Y., NALINI JR, H. A. Uso de Elementos Terras Raras em Pólen de Abelha Nativa Brasileira como Bioindicador de Origem Geográfica. XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica. Diamantina, MG. 2013.

OLIVEIRA M.A.F. 1982. Bulk geochemistry of the Paraíba do Sul Granulitic Belt. *Rev. Bras. Geoc.*, 12(1-3):369-374.

PRESS, F; SIEVER, R.; GROTZINGER, J.; JORDAN, T. H.. *Para Entender a Terra*. 4a Edição. Bookman. EUA. 2006.

RAILSBACK, B. Uma Tabela Periódica dos Elementos e seus Íons para Cientistas da Terra Versão 4.8d © 2008 L. Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia, 30602-2501 U.S.A. (rlsbk@gly.uga.edu). <<http://www.gly.uga.edu/railsback/PT.html>>

ROLLINSON, H. R. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. Chichester: Pearson Prentice Hall, 1993. Cap. 4. Using trace element data, p. 102-171.