

Sedimentos marinhos: caracterização química expedita por espectrometria de fluorescência de raios X

Marine sediments: an easy-and-quick chemical characterization through X-ray fluorescence spectrometry

M.O. FIGUEIREDO – ondina.figueiredo@ineti.pt (Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Recursos Minerais e Geofísica)

S. NAVE – silvia.nave@ineti.pt (Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Geologia Marinha)

T.P. SILVA – teresa.pena@ineti.pt (Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Recursos Minerais e Geofísica)

RESUMO: Com o objectivo de obter dados químicos sobre sedimentos marinhos em tempo reduzido e por uma via expedita, desenvolveu-se uma metodologia analítica baseada em espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimentos de onda (FRX-DCO). Descreve-se esta metodologia expedita não destrutiva e apresentam-se os primeiros resultados relativos a uma secção de uma sondagem de sedimentos marinhos, testados com sucesso por comparação com dados obtidos por uma técnica analítica de aplicação corrente.

PALAVRAS-CHAVE: sedimentos marinhos, caracterização química, fluorescência de raios X.

ABSTRACT: A chemical characterization methodology based on X-ray fluorescence wavelength dispersive spectrometry (XRF-WDS) was implemented with the purpose of obtaining chemical data on marine sediments in an easy-and-quick way. The first results obtained with this non-destructive technique are reported after being tested with success by comparing to data from another analytical technique for a sediment piston-core presently under study.

KEYWORDS: marine sediments, chemical characterization, X-ray fluorescence spectrometry.

1. INTRODUÇÃO

A reconstrução da história dos oceanos e das variações do clima no passado tem sido um tema muito estudado nas últimas décadas. Grande parte da investigação desenvolvida nesta área é realizada usando sequências sedimentares marinhas recolhidas em diferentes zonas do Globo.

Dependendo da sua localização, estas sequências de sedimentos depositados ao longo dos tempos são compostas essencialmente por material de origem terrígena e/ou de origem biogénica. Os primeiros são formados pela alteração, desagregação e erosão de zonas terrestres e transportados para os oceanos através dos rios, ventos e glaciares. Os sedimentos de origem biogénica são constituídos essencialmente por restos (carbonatados ou siliciosos) de organismos que habitam os oceanos. O estudo da componente biogénica é muito demorado e dispendioso, o mesmo se podendo dizer da componente terrígena, pelo que a caracterização química expedita

desta última se tornaria muito útil para proporcionar uma visão global das características químicas do sedimento.

Neste trabalho descreve-se a metodologia analítica expedita e não destrutiva para caracterização química e mineralógica de sedimentos marinhos recorrendo apenas à utilização de técnicas laboratoriais baseadas em raios X. Esta metodologia foi testada com sucesso assinalável numa sondagem marinha (MD01-2446) localizada a uma profundidade de 3547 m e a cerca de 300 km a oeste do esporão da Estremadura, na vertente este da Montanha submarina do Tore.

2. METODOLOGIA ANALÍTICA

As amostras de sedimentos marinhos da sondagem MD01-2446, num total de 45 (nº de referência indicativo da profundidade), foram analisadas utilizando fluorescência de raios X por dispersão em comprimentos de onda (FRX-DCO) para caracterização química e difracção de raios X (DRX) para identificação das fases cristalinas e estimativa das respectivas proporções relativas. Tal como acima referido, pretendia-se implementar uma metodologia analítica expedita que proporcionasse dados fiáveis sobre os teores relativos de vários elementos constituintes dos sedimentos, correlacionáveis com a respectiva constituição mineralógica.

O equipamento Philips utilizado consta de um gerador (PW 1730) com potência máxima de 4 kW e voltagem máxima de 100 kV ao qual estão anexos - sendo alimentados em alternativa - um espectrómetro automatizado de fluorescência X (PW 1400, com software X-41) e um pulvero-difratómetro com geometria de Bragg-Brentano (PW 1500) provido de ampola de cobre com ânodo largo e cristal curvo monocromador de grafite.

2.1. Caracterização mineralógica

Seleccionaram-se para caracterização mineralógica dos sedimentos 14 amostras representativas da secção em estudo. As amostras foram adequadamente cominuídas para montagem no porta-amostras do difratómetro e registo do espectro DRX.

Os difractogramas foram recolhidos por varrimento da região angular 2θ entre 5 e 29° na qual ocorrem as reflexões de diagnose dos principais minerais expectavelmente presentes em sedimentos marinhos: quartzo-Q (duas riscas a 3.33 Å e 4.26 Å, respectivamente com intensidade relativa 100 e 35, ficha JCPDF 5-490); calcite-C (risca a 3.86 Å com intensidade relativa de ~12, ficha JCPDF 5-586); feldspatos-F (risca mais intensa a 3.22 Å) / plagioclases-P (risca dupla a 3.20-3.25 Å); minerais das argilas, destacando-se a ilite (riscas de base alargada a 10 Å, mais intensa, e a 5 Å), a esmectite ou montmorilonite (a 14 Å, geralmente fraca, e a 7 Å, mais intensa e coincidente com a reflexão de diagnose da caulinite/haloisite) e minerais interestratificados (~14-16 Å, ocasionalmente presentes).

A análise comparativa da região angular 5-19° (2 θ) permite inferir a natureza dos minerais de argila presentes, tal como se assinala na figura 1; assim, a amostra 395 contém esmectite (ausente nas amostras nºs 351 e 453) e ilite, sendo dubitativa a ocorrência de caulinite/haloisite, enquanto nas amostras 503 e 531 se assinala a ocorrência de um mineral interestratificado.

Os teores relativos de quartzo e calcite foram estimados por comparação de intensidades das riscas a 4.26 Å (Q₃₅) e a 3.86 Å (C₁₂). A figura 1 ilustra três situações relativas distintas: similitude de intensidades (amostra 395) e predomínio do quartzo (amostra 351) ou da calcite (figura 1b).

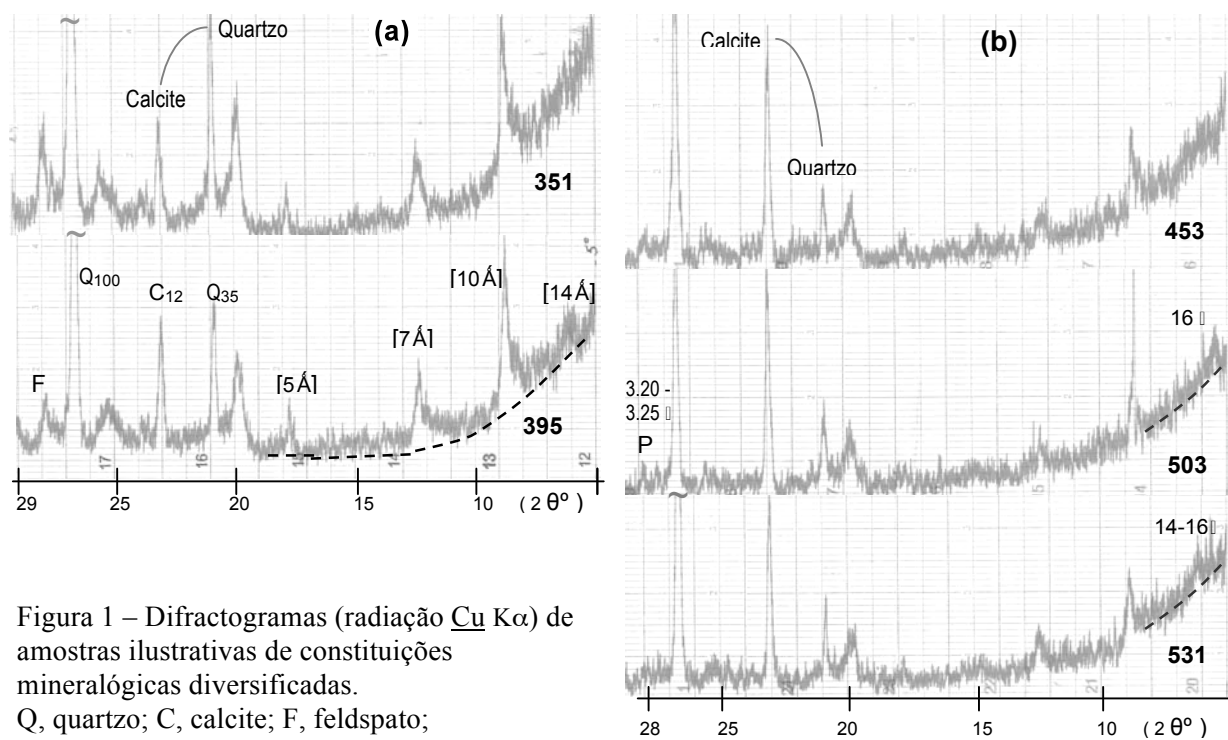


Figura 1 – Difractogramas (radiação $\text{Cu K}\alpha$) de amostras ilustrativas de constituições mineralógicas diversificadas. Q, quartzo; C, calcite; F, feldspato; P, plagioclase.

2.2. Caracterização química

De cada amostra tal-qual recebida coligiu-se uma fracção de 200 mg que se colocou no porta-amostras, devidamente dispersa entre duas folhas de *mylar*, para irradiação no espectrómetro FRX-DCO operando a 50 kV e 45 mA com ampola de ródio.

Efectuaram-se cinco contagens de 30 segundos sobre a risca de diagnose $K\alpha$ (ou $L\alpha$) de cada um dos elementos seleccionados para estudo e sobre o fundo espectral respectivo. À média das contagens para cada elemento descontou-se a média do fundo correspondente e tomou-se o valor obtido como representativo do teor do elemento em causa, tornando assim possível visualizar a sua evolução em função da profundidade a que foi recolhido o sedimento.

Utilizaram-se as seguintes condições instrumentais para efectuar as contagens:

- cristal analisador PX-1 ($2d = 50.00 \text{ \AA}$) com colimador fino para o magnésio ($2\theta = 22.8^\circ$) e o sódio (27.56°);

- cristal PET ($2d = 8.742 \text{ \AA}$) com colimador largo para o fósforo (89.6°), o silício (109.2°) e o alumínio (145.1°);

- cristal LiF200 ($2d = 4.028 \text{ \AA}$) com colimador fino para ângulos baixos a médios - estrôncio (25.15°), bromo (29.97°), ferro (57.52°), manganês (62.97°), titânio (86.14°), bário (risca $L\alpha$, $2\theta = 87.2^\circ$) - e com colimador largo para ângulos elevados - cálcio (113.1°) e potássio (136.7°).

Com o objectivo de testar a fiabilidade da tendência evolutiva do teor em cada elemento, proporcionada pelos dados FRX-DCO, foram analisadas 11 amostras por uma metodologia reconhecida mas destrutiva. A figura 2 representa comparativamente os resultados obtidos para alguns elementos (Si, Al, Fe, Ti, Ba), evidenciando um assinalável ajuste da tendência distributiva em função da profundidade do sedimento.

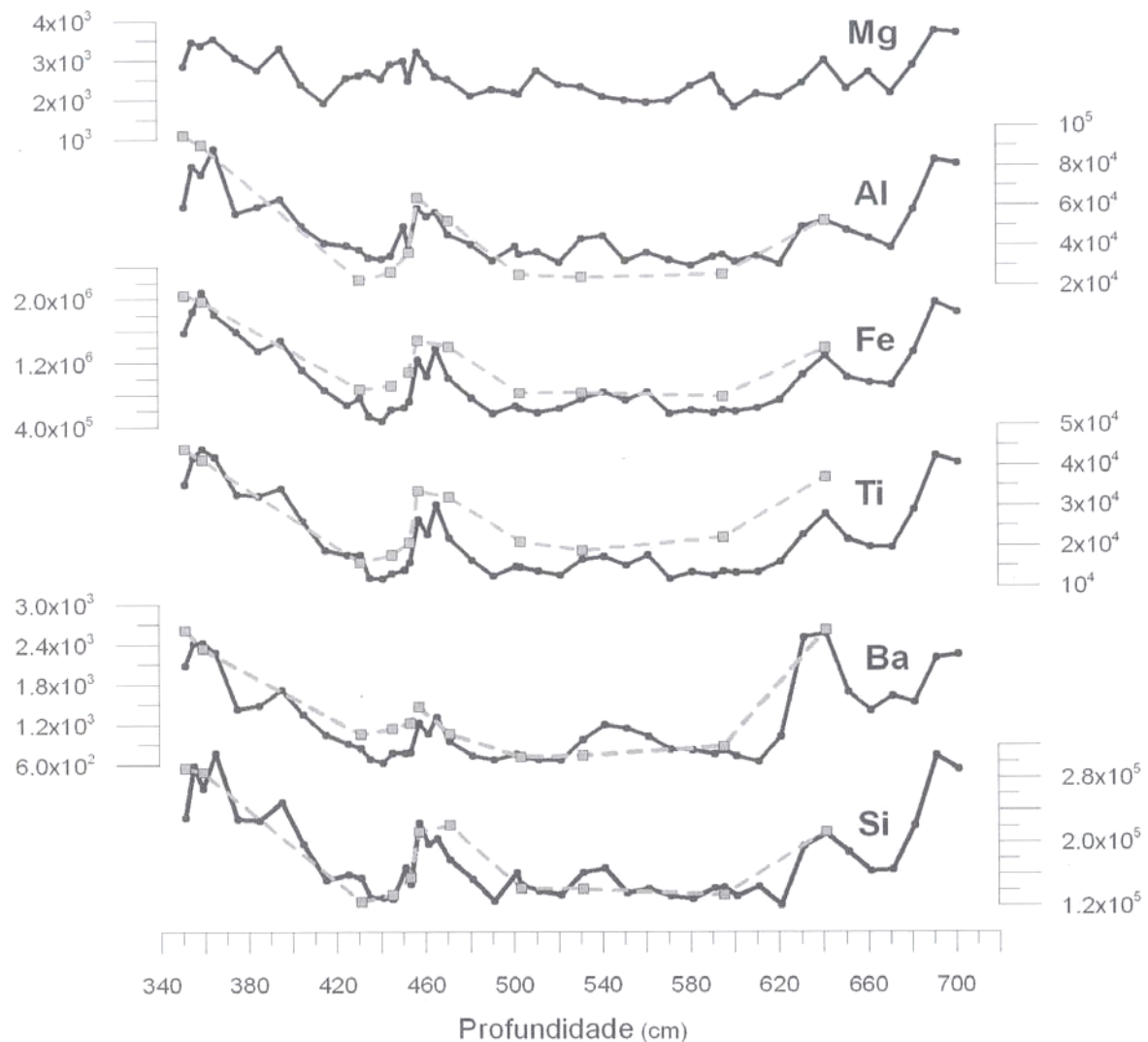


Figura 2 – Evolução da constituição elementar dos sedimentos em função da profundidade: a negro, dados FRX-DCO correspondentes às 45 amostras analisadas; a cinzento, teores obtidos por *ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)** para 11 amostras seleccionadas. Incluem-se as escalas de contagens, à esquerda, para Mg, Fe, Ba, e à direita, para Al, Ti, Si.

* Análise realizada no âmbito do Projecto *AMOCINT (Atlantic Meridional Overturning Circulation During Interglacials)*, programa ESF-EUROCORES (06-EuroMARC-FP-008).

3. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as amostras de sedimentos marinhos da sondagem MD01-2446 atestam a fiabilidade da metodologia analítica expedita que se descreve no presente trabalho. De facto, a comparação com dados obtidos por uma técnica analítica reconhecida mas destrutiva evidenciou um assinalável ajuste da tendência distributiva do teor em vários elementos em função da profundidade do sedimento. Será, pois, legítimo esperar que se verifique uma coincidência similar para os demais elementos analisados por FRX-DCO – Mg (fig.2), Na, P, Sr, Br, Mn, Ca e K – legitimando assim o método rápido e não destrutivo implementado para a análise elementar comparativa de sedimentos marinhos.