

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS E PROGNÓSTICO  
GEOQUÍMICO AMBIENTAL DA ZONA ESTUARINA DO RIO  
BOTAFOGO, PERNAMBUCO.**

Tese de doutorado  
2008

ENJÔLRAS DE ALBUQUERQUE MEDEIROS LIMA  
Geólogo, Universidade Federal de Pernambuco, 1968.  
Especialista em Prospecção Geoquímica, Universidade Federal da Bahia, 1974

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS E PROGNÓSTICO  
GEOQUÍMICO AMBIENTAL DA ZONA ESTUARINA DO RIO BOTAFOGO,  
PERNAMBUCO.**

Tese que apresenta à Pós-Graduação em Geociências do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, orientada pelo Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor e co-orientada pela Profa. Dra. Maria Teresa Taboada Castro, como preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Geociências, área de concentração em Geologia Sedimentar e Ambiental.

RECIFE, PE  
2008



Dedico este trabalho  
à minha mãe Iracy, minha luz, religião e vida.  
À memória do meu pai Esmerino e a minha bá Antonia.

Somos feitos da mesma matéria dos nossos sonhos.  
William Shakespeare

Tu e a pedra não sois senão um só.  
A diferença está no ritmo das pulsações do coração.  
Teu coração bate um pouco mais rapidamente.  
Khalil Gibran

## AGRADECIMENTOS

O autor apresenta seus agradecimentos às pessoas e instituições abaixo discriminadas, cuja colaboração foi decisiva para tornar possível a pesquisa que conduziu a tecedura desta tese de doutorado:

Ao Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor, orientador da tese, cujos ensinamentos propiciaram o enfoque acadêmico na condução da linha de pesquisa, bem como pela persistente ajuda na busca da qualidade interpretativa dos resultados.

À Profa. Dra. Maria Teresa Taboada Castro, co-orientadora da Universidad La Coruña, Galícia, Espanha, pelas sugestões e correções do texto da tese.

Ao Prof. Dr. Valdir do Amaral Vaz Manso, pela cessão do laboratório LGGM para os trabalhos de preparação preliminar das amostras de sedimentos de fundo e de perfis testemunhados para análises químicas.

Ao Prof. Dr. Virgínio Henrique Neumann, Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Geociências, pela postura diligente no equacionamento de questões relativas às atividades discentes e pela cessão de dados estratigráficos e mapa estrutural regional atualizado incluindo a área de estudo.

Aos Professores Doutores Geílson Demétrio, Lucia Mafra, Alcides Sial e Valderez Ferreira, ex-Coordenadores do Curso de Pós-Graduação em Geociências, pelas eficientes atuações na administração de assuntos discentes.

Às Professoras Doutoradas Déborah Fávoro e Sandra Damatto, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, São Paulo, pela gentileza da realização de datações geocronológicas e análises químicas em amostras de perfil sedimentar testemunhado.

Ao Prof. Dr. Kevin Telmer, pela viabilização das análises de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio nos laboratórios da Universidade de Victória, British Columbia, Canadá e pelas sugestões sobre alguns temas da tese.

Ao Prof. Dr. Manfred Shwartz, da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, pela presteza nas determinações dos componentes elementares orgânicos dos sedimentos.

Ao Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho, do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela gentileza da cessão de bibliografia especializada em mercúrio e das correções do texto do Seminário de Qualificação.

Aos Professores Doutores: Eldemar de Albuquerque Menor, Maria Teresa Taboada Castro (Universidad La Coruña), Edmilson Santos de Lima, Valdinete Lins da Silva, (Departamento de Engenharia Química) e George Satander Sá Freire, (Universidade Federal do Ceará), componentes da banca examinadora, pela análise crítica e correções.

Aos Professores Doutores da Pós-Graduação em Geociências da UFPE e visitantes: Eldemar Menor, Valdir Manso, Virgínio Neumann, Lúcia Mafra, Margareth Alheiros, João Aduino Neto, Alcina Barretto, Paulo Leite, Maria Helena Hessel, Eugênia Pereira, Nicássio Silva, Germano de Melo Jr. (UFRN), Elírio Toldo Jr. (UFRS), Leonardo Borghi (UFRJ) e Jorge Dinis (Universidade de Coimbra), pelos ensinamentos transmitidos em sala de aula e no campo.

A todos os Professores Doutores e pesquisadores da antiga Escola de Geologia do Recife, do estofo de: Karl Beurlen, Jacques Cassedane, Bhaskara Rao, Helmo Rand, J. M. Mabesoone, Arão Horowitz, Ivan Tinoco, Jaime Gusmão, Mário Lacerda, Gilberto Osório, Mota Barbosa, Sérgio Tavares, Moacyr Vasconcellos, F. das Chagas Coelho, Aldo Rebouças, Benjamin Bley, Luiz Peixoto, Waldir Duarte, Carlos Alberto, Adalberto Canha, Paulo Duarte, Pedro Gomes, Romildo Pessoa, Aroldo Melo, José Seixas, entre outros de igual jaez, não somente pela mestria com que transmitiam seus ensinamentos, mas, sobretudo, por formarem escola da visão acadêmica naturalista que possuíam, condição basilar para um melhor entendimento dos fenômenos naturais relacionados às geociências.

À Diretoria Executiva da CPRM – Serviço Geológico do Brasil, em especial ao Diretor Presidente geólogo Agamenon Sérgio Lucas Dantas, pela autorização concedida em realizar e financiar o programa do curso doutorado.

Ao amigo geólogo Reginaldo Leão Neto, Chefe de Gabinete da Presidência da CPRM, pelo apoio que tornou possível a concretização de um velho ideal acadêmico.

Aos amigos, geólogo José Carlos Gonçalves, ex-Superintendente Regional de Salvador e ao engenheiro de minas Marcelo Soares Bezerra, ex-Superintendente Regional de Recife, pela ajuda solidária nos momentos de reivindicação do pleito acadêmico.

Ao amigo geólogo Cássio Roberto da Silva, chefe do Departamento de Gestão Territorial da CPRM, pela colaboração na viabilização de recursos para custear as etapas de campo e as análises químicas.

Ao engenheiro de minas José Wilson de Castro Temóteo, Superintendente Regional de Recife da CPRM, ao engenheiro de minas José Carlos da Silva, Gerente de Hidrologia e Gestão Territorial, ao geólogo Adeílson Alves Wanderley, Gerente de Geologia e Recursos Minerais, pelo apoio administrativo e logístico.

Ao geólogo Carlos Alberto Lins, Coordenador Nacional de Geoquímica da CPRM, pela colaboração prestada quanto à viabilização das remessas de análises químicas realizadas no Canadá.

Ao geógrafo Rogério Valença Ferreira, pela colaboração no mapeamento e geoprocessamento de áreas de manguezais através de imagens LANDSAT, ao geólogo Pedro Augusto Pfaltzgraff, pela cessão de recentes imagens LANDSAT, e ao engenheiro cartógrafo Alison Galdino de Oliveira Silva no auxílio da cartografia digital dos resultados de krigagem dos teores de mercúrio e arsênio sobre imagens LANDSAT.

Aos amigos, o químico Alex Souza Moraes pelo companheirismo e colaboração solidária em trabalhos de campo e laboratório e a geóloga Marta Maria do Rego Barros Fernandes de Lima, na dialética interpretativa de trabalhos acadêmicos.

Ao amigo Prof. Dr. Fernando Mota, pela da cessão de bibliografia sobre contaminação ambiental.

Aos amigos, geóloga Wanessa Marques, geólogo Miguel Arrais e ao antigo funcionário da UFPE Luiz Gomes, pela cordialidade no convívio dos trabalhos de laboratório no LGGM.

Aos ex-secretários da Secretaria de Pós-Graduação em Geociências, Walmisa Marques e Moisés Silva (*in memorian*) e a secretária Elizabeth Galdino do Nascimento, pelos bons serviços e atenção dispensada.

Ao barqueiro Laércio Silva pela ajuda solícita e proativa na coleta de amostras de sedimentos superficiais de fundo e de perfis testemunhados, no canal de Santa Cruz e no rio Botafogo.

Aos colegas da CPRM e da UFPE que de alguma forma, colaboraram para a concretização deste trabalho.

Finalmente, mas não menos importante, à minha família, pelo apoio e compreensão face à escassa oferta de tempo disponível, quase sempre dirigido às atividades relacionadas ao programa acadêmico.

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Para mim, nasceram à primavera junto com todas as flores, perfumando como sândalos a minha existência e dourando os meus olhos como os ipês e as acácias dão um colorido rutilante à paisagem. Pensaram alguns que os jovens pais tornaram-nas dependentes do avô. Ao contrário, as pequeninas em sua inocência talvez já tivessem a percepção inconsciente que a relação de dependência era inversa e de tal ordem que pouco a pouco, vingou um sentimento crescente que a minha vida sem elas tornar-se-ia sensaborona.

Aprendi com a vida, que as coisas que brotam do coração são melhores guias do que a razão. A percepção dos valores infantis aliado ao avanço da idade e ao sentimento telúrico desenvolvido no exercício da profissão de geólogo, proporcionou-me sensibilidade para perscrutar os rumores da natureza vicejante e sentir como se pudesse ouvir o capim crescer, o farfalhar das asas da coruja ou o lamento de uma pequenina abelha diante de uma flor que murchou. A força dos sentidos e o emocional se superpuseram ao racional.

Ao vê-las incansáveis em suas atividades lúdicas penso que a energia imanente dessas crianças impulsionou-me a materializar velhos sonhos, emprestando-me confiança e determinação.

Imaginava-me enganosamente, que à altura da maturidade, lapidado por imagináveis cinzéis dos tempos e já com a mente reduzida à sua própria essência, tal como pétalas que viram perfume, teria uma consistente compreensão da vida, mas elas mostraram espontaneamente, com a doçura dos seus sorrisos e a ternura dos seus abraços, que melhor seria descer do pedestal, clivar velhos paradigmas e expandir a mente para entendê-las, vivendo com elas o seu melhor mundo de fantasia. Fizeram-me aperceber a pequenez comportamental, a aridez e as superficialidades do plano existencial dos adultos.

Agradeço a vocês pequeninas, que mesmo sem perceber o bem que fizeram, proporcionaram-me um valioso estímulo para poder completar mais uma etapa da vida e um dia servir de exemplo para quando ficarem adultas, que não há idade limite para se aprimorar intelectivamente e de cultivar uma crescente afeição à natureza e à ciência, entendendo como nossos irmãos todas as plantas e animais que tanto me empenho em fazê-las admirar.

Às minhas netas Fernanda, Sophia e Alice.

## RESUMO

A contaminação em metais pesados (MP) no estuário do rio Botafogo, Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil, é avaliada a partir de sedimentos de fundo e testemunhos de sondagens. Determinações geocronológicas  $^{210}\text{Pb}$  permitiram estudar a evolução do nível de contaminação sobre um intervalo de aproximadamente 150 anos. Mercúrio e arsênio são enfatizados em razão de indústria de soda-cloro e cultivos extensivos de cana-de-açúcar, existentes nesta bacia hidrográfica. Análises químicas (51 elementos), determinações C-N-H-S e isotópicas ( $^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) sobre matéria orgânica, e análises estatísticas (matrizes de correlação, ACP), permitiram caracterizar a distribuição espacial e temporal de alguns MP desses sedimentos. O *background* de Hg (126 ppb) em sedimentos totais pelíticos (STP) foi determinado a partir de intervalos sedimentares anteriores a 1910. A produção de soda-cloro (desde 1963) coincide com um drástico aumento das concentrações de mercúrio até valores contemporâneos em torno de 6.000 ppb, sem indicações que permitam inferir interrupção no processo contaminante. A fixação de Hg está fortemente relacionada aos argilominerais (caulinita), cujas concentrações diminuem gradualmente para jusante do foco industrial contaminante. A dessorção foi observada em compartimento restrito do estuário, sob condições mais alcalinas, em presença de íons  $\text{Cl}^-$ . Outros MP mostram-se levemente enriquecidos nos sedimentos, porém sem previsão de maiores efeitos tóxicos. Uma análise crítica dos fundamentos e critérios para avaliação do *status* de contaminação em sedimentos de ambientes aquáticos é feita com base no estudo do estuário investigado. Novos critérios de avaliação são propostos, utilizando-se STP e redefinições para estabelecimento de padrões *background* de MP.

Palavras-Chave: Avaliação da Qualidade dos Sedimentos; Contaminação em mercúrio em sedimentos; Estuário do rio Botafogo (Brasil).

## ABSTRACT

The contamination in heavy metals in the estuary of the Botafogo River, State of Pernambuco (NE Brazil), is evaluated starting from analyses of bottom sediments and cores survey samples. Geochronologic determinations allowed to study the evolution of the level of contamination on an approximately 150 year-old interval. Mercury and Arsenic are emphasized in reason of industry of soda-chlorine and extensive cultivation of sugarcane existent in this watershed. Chemical analyses (51 elements); determinations C-N-H-S and isotopic ( $^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) on organic matter and statistical analyses (correlation head offices, ACP), they allowed to characterize the space and temporary distribution of some MP of those sediments. The background of Hg (126 ppb) in pelitic whole sediments (WS) it was certain being considered sedimentary intervals previous to 1910. The production of soda-chlorine (since 1963) it coincides with a drastic increase of Mercury concentrations to contemporary values around 6.000 ppb, without interruption evidence in the polluting process. The fixation of Hg is strongly related to clay minerals (caulinite), for adsorption, with concentrations decreasing gradually to downstream of the polluting industrial focus. The desorption was characterized in restricted compartment of the estuary, under more alkaline conditions, in ions presence  $\text{Cl}^-$ . Other MP are shown slightly enriched in the sediments, however without forecast of larger poisonous effects. A critical analysis of the foundations and criteria for evaluation of the status of contamination in sediments of aquatic environment are made, with base in the study of the investigated estuary. New evaluation criteria are proposed, being using WS and redefinitions for establishment of patterns background of MP.

Keyword:., Sediments Quality Assessment; Contamination of Hg in Sediments; Botafogo river estuary (Brazil).

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 - OBJETIVOS E HIPÓTESE	1
1.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2.1 - ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS	1
1.2.2 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	2
1.2.3 - GEODISPONIBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE	2
1.2.4 - CICLO GEOQUÍMICO	5
1.2.5 - CICLO BIOGEOQUÍMICO	5
1.2.6 - CICLO DO MERCÚRIO	6
1.2.7 - MATÉRIA ORGÂNICA	11
1.2.7.1 - CONSTITUIÇÃO E PROPRIEDADES	11
1.2.7.2 - PARÂMETROS DE RECONSTITUIÇÃO AMBIENTAL	12
1.2.7.2.1 - RAZÃO C/N	13
1.2.7.2.2 - RAZÃO C/P	14
1.2.7.2.3 - RAZÃO H/C ou C/H	15
1.2.7.2.4 - RAZÃO C/S	16
1.2.7.2.5 - A RAZÃO Si / Al	17
1.2.7.2.6 - ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO	17
1.2.8 – ARGILOMINERAIS	19
1.2.9 - ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS	20
1.2.10 - ASPECTOS GEOQUÍMICOS DO ARSÊNIO	20
1.2.11 - OS METAIS E A CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS	21
1.2.11.1 - ASPECTOS GEOQUÍMICOS	21
1.2.11.2 – ASPECTOS TOXICOLÓGICOS	25
1.2.12 - AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS	27
1.2.12.1 - PADRÕES GEOQUÍMICOS DE QUALIDADE	35
1.2.12.1.1 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO	35
1.2.12.1.2 - ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO	40
1.2.12.1.3 - PADRÕES DE TOXICIDADE	42
<b>CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	45
2.1 – LOCALIZAÇÃO	45
2.2 - CONDIÇÕES CLIMÁTICAS	46
2.3 - ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOMORFOLÓGICOS	47
2.4 - O RIO BOTAFOGO, O CANAL DE SANTA CRUZ E OS METAIS CONTAMINANTES	50
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	58
3.1 - COLETA, DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	58
3.1.1 - PERFIS SEDIMENTARES	58
3.1.2 - SEDIMENTOS DE FUNDO	61
3.2 - ANÁLISES QUÍMICAS	62
3.2.1 - ESPÉCIES QUÍMICAS INORGÂNICAS	62
3.2.2 - ESPÉCIES QUÍMICAS ORGÂNICAS	63
3.2.3 – DATAÇÃO	63
3.2.4 - ISÓTOPOS ESTÁVEIS $^{15}\text{N}$ e $^{13}\text{C}$	63
3.3 - ANÁLISES ESTATÍSTICAS	64
3.3.1 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO	64
3.3.2 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	64

<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	66
4.1 - SEDIMENTOS DE FUNDO	66
4.1.1 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO	66
4.1.1.1 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO	66
4.1.1.2 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	68
4.1.2 - DISPERSÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE	72
4.1.3 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO	
4.1.3.1 - ANÁLISE CRÍTICA	76
4.1.3.2 - DISPERSÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE ENRIQUECIMENTO	79
4.1.4 - ESPACIALIZAÇÃO DOS TEORES DE MERCÚRIO E ARSÊNIO	84
4.2 - PERFIL DO RIO BOTAFOGO	87
4.2.1 – DESCRIÇÃO	87
4.2.2 - DATAÇÃO E TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO	88
4.2.3 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO	91
4.2.3.1 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO	91
4.2.3.2 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	93
4.2.4 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS	94
4.2.5 - EVOLUÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS ORGÂNICAS (C-N-H-S)	99
4.2.5.1 - AS RAZÕES C/N, C/H, C/S, C/P e Si/Al	100
4.2.5.2 - ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ ) E NITROGÊNIO ( $\delta^{15}\text{N}$ ).	103
4.2.6 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE	104
4.2.7 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO	107
4.3 - PERFIL DO LANÇO DOS CAÇÕES	111
4.3.1 – DESCRIÇÃO	111
4.3.2 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO	112
4.3.2.1 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO	112
4.3.2.2 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	114
4.3.3 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS	116
4.3.4 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS ORGÂNICAS (C-N-H-S)	122
4.3.4.1 - AS RAZÕES C/N, C/H, C/S, C/P e Si/Al.	123
4.3.4.2 - ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ ) E NITROGÊNIO ( $\delta^{15}\text{N}$ ).	125
4.3.5 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE	127
4.3.6 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO	130
4.4 - COMPARAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE MERCÚRIO NOS PERFIS	133
4.5 - ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE MERCÚRIO	137
4.6 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO	141
4.6.1 - SEDIMENTO DE FUNDO	143
4.6.2 - PERFIL DO RIO BOTAFOGO	146
4.6.3 - PERFIL DO LANÇO DOS CAÇÕES	148
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b>	150
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	155

## LISTA DE FIGURAS

Número	Descrição	Página
<b>Figura 1</b>	Relações entre geodisponibilidade, biodisponibilidade e efeitos tóxicos (Cortecci, 2000).	4
<b>Figura 2</b>	Ciclo biogeoquímico do mercúrio (Barkay & Wagner-Dobler, 2005)	7
<b>Figura 3</b>	Diagrama do ciclo biogeoquímico do mercúrio (Bisinoti & Jardim, 2004)	9
<b>Figura 4</b>	Localização da área de estudos.	45
<b>Figura 5</b>	Imagem de satélite da região da Ilha de Itamaracá adaptada do Google Earth.	46
<b>Figura 6</b>	Mapa geológico (CPRM, 2003) incluindo a área de estudo.	48
<b>Figura 7</b>	Divisão das bacias costeiras entre o Alto de Maragogi e o Alto de Touros (Barbosa & Lima Filho, 2006).	49
<b>Figura 8</b>	Projetos de carcinicultura ladeando a desembocadura do rio Botafogo no Canal de Santa Cruz (Fotografia CPRH, 2003)	52
<b>Figura 9</b>	Canal de Santa Cruz em sua parte rasa, onde se observa vegetação de mangue na sua margem e no plano de fundo, coqueiral na Ilha de Itamaracá.	53
<b>Figura 10</b>	Trecho do rio Botafogo com vegetação de mangue nas margens	54
<b>Figura 11</b>	Ostras de mangue <i>Crassostrea</i> encastoadas em rizóforos de mangue vermelho na pequena enseada de Lanço dos Cações.	56
<b>Figura 12</b>	Mapa de localização dos pontos de amostragem de SF e dos perfis.	58
<b>Figura 13</b>	Amostrador à percussão COSAC <sup>®</sup> .	59
<b>Figura 14</b>	Amostragem à percussão de perfil sedimentar	59
<b>Figura 15</b>	Perfil sedimentar, em invólucros de plástico	60
<b>Figura 16</b>	Seccionamento de testemunho de perfil sedimentar em laboratório.	60
<b>Figura 17</b>	Draga Van-Veen.	61
<b>Figura 18</b>	Matriz de Correlação – Sedimento de Fundo	67
<b>Figura 19</b>	Gráfico de ACP dos elementos químicos agrupados segundo o PC1.	69
<b>Figura 20</b>	Gráfico de ACP das amostras de sedimento de fundo agrupadas segundo o PC1.	70
<b>Figura 21</b>	Mapa de associações geoquímicas agrupadas por variância (PC1)	71
<b>Figura 22</b>	Mapa de dispersão geoquímica do arsênio, agrupada segundo o PC2.	71
<b>Figura 23</b>	Dispersão geoquímica do mercúrio segundo o PC1.	72
<b>Figura 24</b>	Dispersão geoquímica do arsênio segundo o PC2.	73
<b>Figura 25</b>	Dispersão geoquímica do cromo segundo o PC1.	73
<b>Figura 26</b>	Dispersão geoquímica do cobre segundo o PC1.	74
<b>Figura 27</b>	Dispersão geoquímica do chumbo segundo o PC1.	74
<b>Figura 28</b>	Dispersão geoquímica do cádmio segundo o PC1.	75
<b>Figura 29</b>	Dispersão geoquímica do níquel segundo o PC1.	75
<b>Figura 30</b>	Dispersão geoquímica do zinco segundo o PC1.	76
<b>Figura 31</b>	FE da dispersão geoquímica do mercúrio, segundo o PC1.	79
<b>Figura 32</b>	FE da dispersão geoquímica do arsênio, segundo o PC2.	80

<b>Figura 33</b>	FE da dispersão geoquímica do cromo, segundo o PC1.	<b>80</b>
<b>Figura 34</b>	FE da dispersão geoquímica do cobre, segundo o PC1.	<b>81</b>
<b>Figura 35</b>	FE da dispersão geoquímica do chumbo, segundo o PC1.	<b>81</b>
<b>Figura 36</b>	FE da dispersão geoquímica do cádmio, segundo o PC1.	<b>82</b>
<b>Figura 37</b>	FE da dispersão geoquímica do níquel, segundo o PC1	<b>82</b>
<b>Figura 38</b>	FE da dispersão geoquímica do zinco, segundo o PC1.	<b>83</b>
<b>Figura 39</b>	Mapa de zoneamento de teores de mercúrio no rio Botafogo, canal de Santa Cruz e tributários.	<b>84</b>
<b>Figura 40</b>	Mapa de zoneamento de teores de arsênio no rio Botafogo, canal de Santa Cruz e tributários	<b>86</b>
<b>Figura 41</b>	Esquema descritivo do perfil no rio Botafogo	<b>87</b>
<b>Figura 42</b>	Gráfico dos dados geocronológicos ( $^{210}\text{Pb}$ ), adaptado de Fávoro <i>et al.</i> (2007), com indicação dos estágios de sedimentação.	<b>88</b>
<b>Figura 43</b>	Gráfico das concentrações de mercúrio comparados aos dados geocronológicos. Adaptado de Fávoro <i>et al.</i> (2007).	<b>90</b>
<b>Figura 44</b>	Matriz de Correlação – Perfil rio Botafogo	<b>92</b>
<b>Figura 45</b>	Gráfico de ACP mostrando grupamentos segundo o PC1	<b>93</b>
<b>Figura 46</b>	Gráfico de ACP mostrando elementos químicos agrupados segundo o PC1.	<b>94</b>
<b>Figura 47</b>	Gráficos da distribuição da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e das concentrações de $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{P}_2\text{O}_5$	<b>95</b>
<b>Figura 48</b>	Gráficos da distribuição dos teores de As, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cu e suas relações com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .	<b>96</b>
<b>Figura 49</b>	Gráficos da distribuição das concentrações de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3$	<b>97</b>
<b>Figura 50</b>	Gráficos das distribuições geoquímicas do Hg com $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TOTS e $\text{P}_2\text{O}_5$	<b>97</b>
<b>Figura 51</b>	Gráfico das distribuições geoquímicas do As com TOTC, TOTS e $\text{Al}_2\text{O}_3$ no PRB.	<b>98</b>
<b>Figura 52</b>	Distribuição geoquímica do cobre, chumbo, zinco e níquel e suas relações com os argilominerais no PRB	<b>98</b>
<b>Figura 53</b>	Gráficos da distribuição dos componentes orgânicos C, N, H, S.	<b>99</b>
<b>Figura 54</b>	Gráficos da distribuição das razões C/N, C/H, C/S e C/P	<b>100</b>
<b>Figura 55</b>	Comparação da distribuição das razões Si/Al, C/N e C/P.	<b>102</b>
<b>Figura 56</b>	Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ .	<b>103</b>
<b>Figura 57</b>	Distribuição dos valores percentuais de C e N.	<b>103</b>
<b>Figura 58</b>	Gráfico das distribuições dos teores de mercúrio e arsênio em relação ao ERL	<b>104</b>
<b>Figura 59</b>	Gráficos da distribuição das concentrações de cromo e cádmio em relação ao ERL.	<b>105</b>
<b>Figura 60</b>	Gráficos das concentrações de cobre e chumbo com indicações de ERL	<b>105</b>
<b>Figura 61</b>	Gráficos das concentrações de zinco e níquel com indicações de ERL.	<b>106</b>
<b>Figura 62</b>	Fator de Enriquecimento do mercúrio e cromo ao longo do perfil	<b>107</b>
<b>Figura 63</b>	Fator de Enriquecimento do arsênio de cádmio ao longo do perfil.	<b>108</b>
<b>Figura 64</b>	Fator de Enriquecimento do Cu e Zn ao longo do perfil	<b>109</b>
<b>Figura 65</b>	Fator de Enriquecimento do níquel e chumbo ao longo do perfil.	<b>109</b>
<b>Figura 66</b>	Descrição do perfil de Lanço dos Cações	<b>111</b>
<b>Figura 67</b>	Matriz de Correlação – Perfil Lanço dos Cações	<b>113</b>

<b>Figura 68</b>	Gráfico de PCA exibindo as amostras agrupadas por variância segundo o PC1.	<b>115</b>
<b>Figura 69</b>	Gráfico de ACP exibindo os elementos agrupados segundo o PC1, destacando as espécies não identificáveis devido as elevadas intercorrelações.	<b>116</b>
<b>Figura 70</b>	Concentrações de SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no PLC	<b>117</b>
<b>Figura 71</b>	Concentrações de TOTC, LOI, U e Na <sub>2</sub> O no PLC.	<b>117</b>
<b>Figura 72</b>	Concentrações de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TOTC no PLC.	<b>118</b>
<b>Figura 73</b>	Concentrações do CaO com o Sr, LOI e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no PLC.	<b>119</b>
<b>Figura 74</b>	Concentrações de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com o As, TOTC, TOTS e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no PLC.	<b>119</b>
<b>Figura 75</b>	Concentrações de Hg e TOTC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e CaO no PLC.	<b>120</b>
<b>Figura 76</b>	Concentrações de LOI com HG e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no PLC.	<b>121</b>
<b>Figura 77</b>	Concentrações de cobre, chumbo, níquel, zinco e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no PLC.	<b>121</b>
<b>Figura 78</b>	Gráfico dos componentes orgânicos C-N-H-S no PLC.	<b>122</b>
<b>Figura 79</b>	Gráfico das razões C/N, C/H, C/S e C/P no PLC.	<b>124</b>
<b>Figura 80</b>	Gráfico comparativo das distribuições das razões C/N, C/P e Si/Al.	<b>125</b>
<b>Figura 81</b>	Gráfico da distribuição percentual de C e N.	<b>126</b>
<b>Figura 82</b>	Gráfico da distribuição isotópica do δ <sup>15</sup> N e δ <sup>13</sup> C	<b>126</b>
<b>Figura 83</b>	Concentrações de mercúrio e cromo no perfil, com indicações de ERL.	<b>127</b>
<b>Figura 84</b>	Concentrações de arsênio e cádmio no perfil, com indicações de ERL.	<b>128</b>
<b>Figura 85</b>	Concentrações de níquel e chumbo no perfil, com indicações de ERL.	<b>128</b>
<b>Figura 86</b>	Concentrações de zinco e cobre no perfil, com indicações de ERL.	<b>129</b>
<b>Figura 87</b>	Gráficos do FE do mercúrio e cromo no PLC.	<b>130</b>
<b>Figura 88</b>	Gráficos do FE do arsênio e chumbo e no PLC.	<b>131</b>
<b>Figura 89</b>	Gráficos do FE do níquel e cádmio no PLC.	<b>131</b>
<b>Figura 90</b>	Gráficos do FE do zinco e cobre no PLC.	<b>132</b>
<b>Figura 91</b>	Variações das concentrações de Hg nos perfis do rio Botafogo (PRB) e Lanço dos Cações (PLC)	<b>133</b>
<b>Figura 92</b>	Histogramas das concentrações de Hg dos perfis PRB e PLC	<b>134</b>
<b>Figura 93</b>	<i>Box-plot</i> das concentrações de Hg dos perfis PRB e PLC	<b>135</b>
<b>Figura 94</b>	Mapa de balizamento de áreas de manguezais no rio Botafogo, canal de Santa Cruz e tributários.	<b>138</b>
<b>Figura 95</b>	Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento adaptado de Birch (2003), USEPA (1989) e Macdonald <i>et al.</i> (2000).	<b>141</b>
<b>Figura 96</b>	Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do mercúrio para SF.	<b>144</b>
<b>Figura 97</b>	Mapa da qualidade dos sedimentos para mercúrio segundo o FEQS, ao longo do rio Botafogo e canal de Santa Cruz. com indicação da FEQS para o Hg..	<b>144</b>
<b>Figura 98</b>	Qualidade dos sedimentos para o arsênio, segundo os níveis de FEQS ao longo do estuário.	<b>145</b>
<b>Figura 99</b>	Mapa de qualidade dos sedimentos segundo níveis de FEQS para o arsênio no rio Botafogo e canal de Santa Cruz.	<b>146</b>
<b>Figura 100</b>	Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do mercúrio no PRB.	<b>147</b>

<b>Figura 101</b>	Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do arsênio no PRB.	<b>147</b>
<b>Figura 102</b>	Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do mercúrio no PLC.	<b>148</b>
<b>Figura 103</b>	Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do arsênio no PLC.	<b>148</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Número</b>	<b>Descrição</b>	<b>Página</b>
<b>Tabela 1</b>	Valores do Índice Clake.	<b>3</b>
<b>Tabela 2</b>	Classificação dos Igeo de Müller (1979) <i>apud</i> Soares <i>et al.</i> (2004).	<b>41</b>
<b>Tabela 3</b>	Valores limites de ERL e ERM (USEPA, 1998).	<b>43</b>
<b>Tabela 4</b>	GQS Interino (ANZECC/ARMCANZ) de Simpsom <i>et al.</i> (2005)	<b>44</b>

## LISTA DE ANEXOS

<b>Número</b>	<b>Descrição</b>	<b>Página</b>
<b>Anexo 1</b>	Análise Química – Sedimento de Fundo	<b>174</b>
<b>Anexo 2</b>	Análise Química – Perfil rio Botafogo	<b>175</b>
<b>Anexo 3</b>	Análise Química – Perfil Lanço dos Cações	<b>178</b>
<b>Anexo 4</b>	Dados - IPEN	<b>182</b>

## **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO**

### **1.1 – OBJETIVOS E HIPÓTESE**

A pesquisa teve como objetivo investigar a geoquímica ambiental holocênica mais contemporânea do ambiente estuarino do rio Botafogo e parte do canal de Santa Cruz, com base em sedimentos de fundo do leito fluvial. Em particular, enfoca-se como vem historicamente reagindo esse meio ambiente face ao assédio antrópico. Pretende-se destacar como ficaram os registros, nos processos sedimentar e geoquímico, através do período de tempo considerado, face aos vetores de cultivo de cana-de-açúcar, industrialização e adensamento urbano, que afetam a bacia hidrográfica do rio Botafogo. Como hipótese de trabalho, objetiva-se evidenciar as assinaturas geoquímicas correspondentes a esses diferentes impactos antrópicos regionais, em sedimentos de fundo do leito estuarino, em um período que cobre aproximadamente os últimos 150 anos.

Do ponto de vista prático, tais informações caracterizam o estágio evolutivo da qualidade dos sedimentos superficiais de fundo de canal e indicam se nível atual pode representar perigo para a biota local. Nesse sentido, o diagnóstico geoquímico ambiental incluiu:

- O estudo da distribuição e comportamento das espécies químicas que podem causar toxicidade no ambiente natural;
- A avaliação a qualidade dos sedimentos no ecossistema estuarino e o seu possível nível de toxicidade, compondo um quadro evolutivo dos contaminantes através de um período de tempo superior a um século, possibilitando desta forma, configurar predições ambientais para curto prazo.

### **1.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS**

#### **1.2.1 - ASSOCIAÇÕES GEOQUÍMICAS**

As associações dos elementos, sob condições naturais, agrupam-se segundo regras de comportamento e de afinidade que possibilitam predizer a presença de um ou mais elementos quando é constatada a presença de outro. No entanto, tal conceituação sofre restrições quando os processos geoquímicos sofrem interferência humana. Desta forma, podem ocorrer associações de elementos, totalmente improváveis e imprevisíveis, à luz das regras

geoquímicas estabelecidas, em áreas poluídas, quer seja pela atividade agrícola, industrial, ou mesmo pelas modificações das condições naturais, impostas pela ação antrópica, aí incluída a aglomeração urbana, com despejo de dejetos, águas servidas e disposição de resíduos sólidos com geração de chorume (Licht, 2001).

Estas associações geoquímicas aparentemente absurdas ficam registradas nos sedimentos mais modernos e podem tipificar que tipo de atividade gerou tais poluentes. A verificação dessas assinaturas geoquímicas em perfis caracteriza a evolução do impacto sofrido pelo ecossistema, permitindo avaliar a tendência da degradação ambiental, gerando informações consistentes para gestão de áreas impactadas. Obtendo-se a taxa de sedimentação, ou adotando a estabelecida pela bibliografia vigente, é possível reconstruir a época histórica em que foi iniciada a poluição bem como identificar seus episódios de maior intensidade de agressão ambiental, possibilitando ainda inferir se é possível ter havido a atuação de uma ação sinérgica exterior que potencializou um maior impacto ao ecossistema.

### 1.2.2 – ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Segundo Mason (1971) e Krauskopf (1972), das rochas crustais, 95% são ígneas e 5% sedimentares, sendo que destas últimas, 80% são folhelhos, 15% são arenitos e 5% calcários. Naturalmente, como composição mineralógica de cada litotipo é variável, a abundância dos elementos estará condicionada a tal variação.

Tanto em condições superficiais ou em ambiente profundo da crosta, a distribuição das espécies químicas está condicionada aos processos geoquímicos de migração, dispersão e redistribuição dos elementos. Assim, dados de abundância média foram elaborados, inicialmente propostos por Fersman (1883-1945), definindo a unidade Clarke de concentração. Fortescue em 1985 *apud* Licht (2001), apresentou o Índice-1 Clarke, baseado nos dados de abundância crustal de Ronov e Yaroshevsky (1972) e Bowen (1979), (Tabela 1).

### 1.2.3 – GEODISPONIBILIDADE E BIODISPONIBILIDADE

Geodisponibilidade ou disponibilidade geológica é entendida como um conteúdo total ou parcial de uma espécie química integrante de um material geológico que é passível de ser liberada na superfície terrestre por processos físicos, químicos ou biológicos.

Tabela 1 – Valores do Índice Clarke.

ELEMENTO	SÍMBOLO	CLARKE	ELEMENTO	SÍMBOLO	CLARKE	ELEMENTO	SÍMBOLO	CLARKE
Alumínio	Al	83600	Flúor	F	544	Platina	Pt	0,0005
Antimônio	Sb	0,2	Fósforo	P	1120	Potássio	K	18400
Arsênio	As	1,8	Gadolínio	Gd	6,14	Praseodímio	Pr	9,1
Bário	Ba	390	Gálio	Ga	19	Prata	Ag	0,08
Berílio	Be	2	Germânio	Ge	1,5	Rênio	Rh	0,0007
Bismuto	Bi	0,0082	Háfnio	Hf	2,8	Ródio	Ro	0,0002
Boro	B	9	Hólmio	Ho	1,26	Rubídio	Rb	78
Bromo	Br	2,5	Índio	In	0,24	Rutênio	Ru	0,001
Cádmio	Cd	0,16	Iodo	I	0,46	Samário	Sm	7,02
Cálcio	Ca	46600	Írídio	Ir	0,000002	Selênio	Se	0,05
Carbono	C	180	Ítrio	Y	31	Silício	Si	27,30%
Cério	Ce	66,4	Lantânio	La	34,6	Sódio	Na	22700
Césio	Cs	2,6	Lítio	Li	18	Tântalo	Ta	1,7
Chumbo	Pb	13	Lutécio	Lu	0,54	Tálio	Tl	0,72
Cloro	Cl	126	Magnésio	Mg	27640	Telúrio	Te	0,004
Cobalto	Co	29	Manganês	Mn	1060	Térbio	Tb	1,18
Cobre	Cu	68	Mercúrio	Hg	0,086	Titânio	Ti	6320
Cromo	Cr	122	Molibdênio	Mo	1,2	Tório	Th	8,1
Disprósio	Dy	5	Neodímio	Nd	39,6	Túlio	Tm	0,5
Enxofre	S	340	Nióbio	Nb	20	Urânio	U	2,3
Érbio	Er	3,46	Níquel	Ni	99	Vanádio	V	136
Escândio	Sc	25	Nitrogênio	N	19	Wolfrâmio	W	1,2
Estanho	Sn	2,1	Ósmio	Os	0,00002	Ytérbio	Yb	3,1
Estrôncio	Sr	384	Ouro	Au	0,004	Zinco	Zn	76
Európio	Eu	2,14	Oxigênio	O	45,60%	Zircônio	Zr	162
Ferro	Fe	62200	Paládio	Pd	0,015			

Fonte: Ronov e Yaroshevsky (1972), Bowen (1979), Fortescue (1985) *apud* Licht (2201) Teores em ppm, exceto quando indicado.

Assim, o nível de geodisponibilidade de uma espécie química depende da susceptibilidade do material litológico à ação intempérica, além de outros fatores relacionados às condições geoquímicas ambientais, topografia, clima e estrutura geológica. Dependendo da geodisponibilidade os elementos químicos também se dispersam na superfície terrestre através dos agentes físicos de transporte, mecanismo conhecido como difusibilidade dos elementos químicos (Cortecci, 2000). Por outro lado, a mobilidade de uma espécie química é a sua capacidade de permanecer em solução aquosa após a sua liberação por dissolução, que é controlada por fatores químicos, físicos e bioquímicos (Mahan & Myers, 1994).

Do ponto de vista biogeoquímico, a biodisponibilidade de uma espécie química é entendida como a porção elementar que está disponível para ingestão, inalação ou assimilação por um organismo vivo (Cortecci, 2000; Figura 1). O termo biodisponibilidade ainda suscita

controvérsias para uma correta avaliação de riscos ambientais em áreas contaminadas. Para Peijnenburg *et al.* (1997) o termo deve ser entendido como um processo composto por uma fase de dessorção e outra de adsorção, bioquimicamente controladas. De certa forma, porém, a adsorção de metais costuma ocorrer em superfícies de argilominerais e óxidos de ferro, sendo um fenômeno que desempenha um importante papel no controle da geodisponibilidade, mobilidade e biodisponibilidade no ambiente aquático. Diante dessas alternativas, Soares (2004) considera como vago o conceito de biodisponibilidade, destacando a complexidade de identificação das rotas de absorção/exposição pelos diversos organismos, sugerindo como mais adequado o termo “biodisponibilidade toxicológica”, relacionado à assimilação de um contaminante por organismos vivos e seus conseqüentes efeitos toxicológicos.

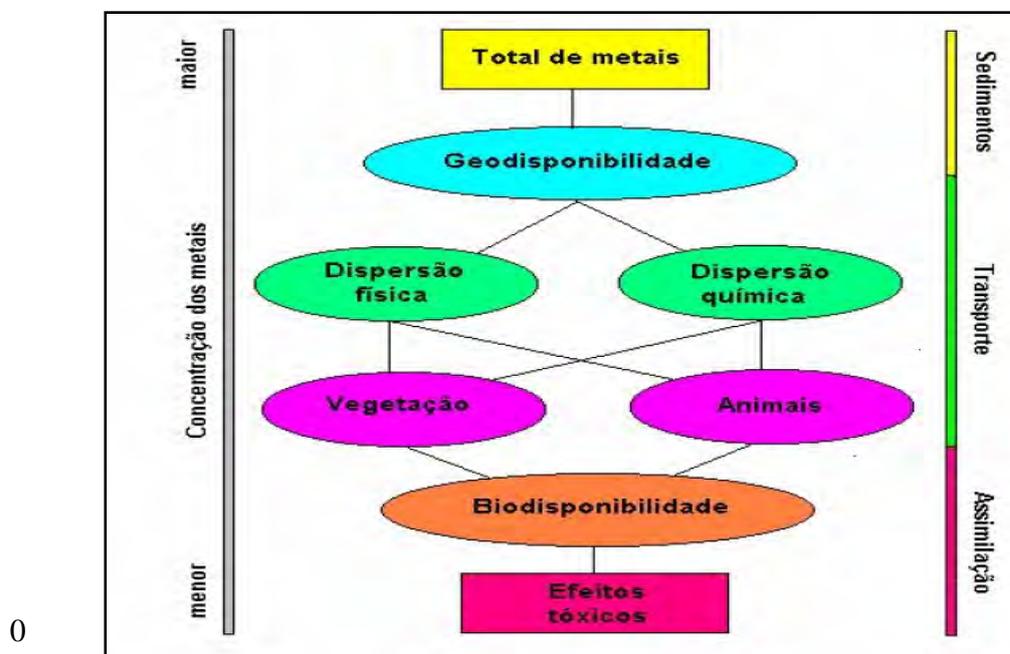


Figura 1 - Relações entre geodisponibilidade, biodisponibilidade e efeitos tóxicos (Cortecci, 2000).

Basílio *et al.* (2005) verificaram sob que condições os metais estão associados no meio ambiente, através de fracionamento por extração seqüencial e posterior interpretação das isotermas de adsorção (que permitem avaliar a força com as quais os metais são ligados aos adsorventes) além da adsorção de metais seguida de extração dos sedimentos. Desta forma, avaliaram a proporção em que os metais adsorvidos nos sedimentos podem ser remobilizados ou biodisponibilizados para o meio aquático.

Nesta pesquisa será considerada biodisponível a espécie química que, em meio aquoso ou na interface água/sedimento, pode ser capturada do meio onde se encontra e assimilada pelos organismos do ecossistema em estudo, independente da sua especiação.

#### 1.2.4 - CICLO GEOQUÍMICO

Sob o aspecto físico-químico, a Terra pode ser considerada um sistema fechado, mesmo levando-se em conta as contínuas perdas de gases para o espaço cósmico, e a chegada de meteoritos e poeira cósmica, consideradas por Mason (1971) como insignificantes quando comparadas com o sistema como um todo. Assim, os constituintes geoquímicos dos materiais de natureza pétreo, através dos processos de disponibilidade e mobilidade migrariam de um ambiente para outro sob a forma de um ciclo.

Forstecue (1992; *apud* Licht, 2001) amplia a concepção do ciclo, incluindo os componentes biológicos e antrópicos como capazes de interferir na mobilização, distribuição e fixação dos elementos na superfície terrestre. Assim, o entendimento da interação dos processos geogênicos com os biogênicos e antropogênicos fundamentaram o estabelecimento das atuais diretrizes que regem a geoquímica ambiental. Sendo a Terra concebida como um conjunto ou agregado de elementos químicos, o ciclo geoquímico pode ser compreendido como as interações existentes entre as diversas esferas geoquímicas do planeta, ou seja, como um movimento migratório de espécies químicas, devido aos processos geológicos, tomando-se como ponto de partida o interior da Terra, suas camadas intermediárias até a superfície crustal, e retorno ao ponto de partida

#### 1.2.5 – CICLO BIOGEOQUÍMICO

A Biogeoquímica é uma ciência que estuda a troca de materiais entre os componentes bióticos e abióticos da biosfera. A produção orgânica (nutrientes, carbono, etc.), a atividade antrópica (poluentes), os sedimentos, seu transporte e transformação, estão intimamente relacionados com a interação entre a Terra, oceano e atmosfera, mantendo uma constante troca de matéria, formando um ciclo. Por envolverem os seres vivos, considera-se que os componentes geológicos e as substâncias químicas dos ecossistemas formam *ciclos biogeoquímicos* (Pinto-Coelho, 2000). Atividades humanas geralmente interferem nesses ciclos, tornando-os imperfeitos ou acíclicos. Por exemplo, os fosfatos solúveis (fertilizantes), aplicados nos solos, podem ser transportados por lixiviação para os corpos d'água

circunvizinhos, eutrofizando-os, e carreando conjuntamente para estes sítios outras espécies químicas associadas.

Braga *et al.* (2002) assinalam que graças aos ciclos biogeoquímicos é possível a reciclagem de espécies químicas, inclusive por organismos, permitindo a continuidade da vida. Assim, esses elementos circulam através do ar, solos, águas e dos seres vivos. O término de um ciclo biogeoquímico se deriva do movimento cíclico dessas espécies químicas, que integram os organismos biológicos e o ambiente geológico, através de trocas químicas, sendo possível individualizar três tipos de ciclos, interconectados:

1 – Os gasosos: como os do carbono, oxigênio e nitrogênio, onde os nutrientes circulam principalmente na atmosfera e nos seres vivos, sendo secundária a componente geológica.

2 – Os sedimentares: dentre eles o do enxofre e do fósforo, onde os nutrientes circulam principalmente no solo, rochas e sedimentos, na hidrosfera, e nos seres vivos.

3 – Os hidrológicos: cujos elementos circulam na água dos oceanos, nos rios, no ar e nos seres vivos, e tal ciclagem permite distribuir o calor solar sobre a superfície do planeta.

#### 1.2.6 - CICLO DO MERCÚRIO

O ciclo biogeoquímico do mercúrio (Figura 2) se caracteriza pelas diversas rotas que o elemento e seus compostos podem migrar no meio ambiente. Após a precipitação do metal da atmosfera para os solos, sedimentos e o meio aquático pode ocorrer a sorção do mercúrio na forma insolúvel, seguindo-se a metilação e a desmetilação. O ciclo é completado pela bioconversão em compostos solúveis ou voláteis, reintegrando-o na atmosfera ou sendo acumulado na cadeia alimentar aquática e terrestre (Azevedo, 2003).

O mercúrio é um dos elementos mais perigosos à saúde humana (WHO, 1991), com características toxicológicas capazes de proporcionar doenças neurológicas, mutagênese e teratogênese. Por essas razões, tem induzido pesquisadores a se aprofundar na investigação do seu ciclo biogeoquímico, verificando-se a resistência e as transformações sofridas pelos organismos em vários ambientes, tais como as áreas de contaminação industrial, ou locais com atividades geotérmicas, que contêm altas concentrações naturais desse metal.

Assim, a biogeoquímica do mercúrio tem recebido considerável atenção devido à elevada toxicidade de algumas de suas formas, principalmente a de metilmercúrio na biota e sua biomagnificação na cadeia alimentar dos sistemas aquáticos. O conhecimento da concentração, transporte e dinâmica do Hg, em suas diversas formas, se faz necessário para prever seu impacto potencial para os seres humanos. (Harrison & De Mora, 1996).

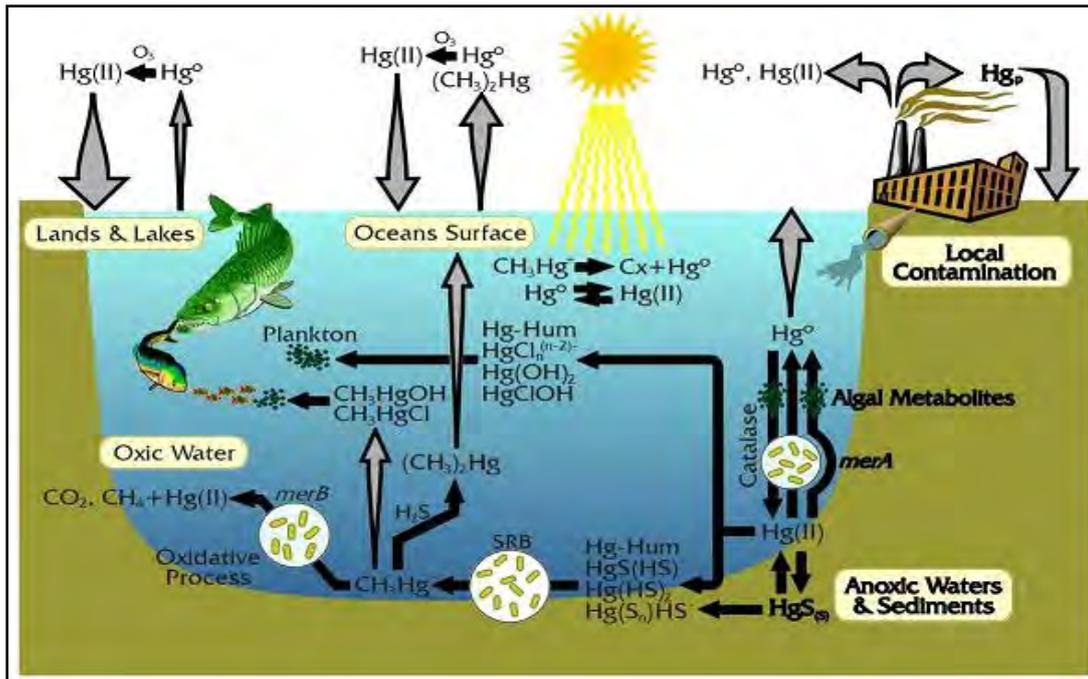


Figura 2 - Ciclo biogeoquímico do mercúrio (Barkay & Wagner-Dobler, 2005)

O interesse pelo ciclo do mercúrio advém do incidente de Minamata - Japão, ocorrido entre 1953 a 1968, onde 48 pessoas morreram e gerações posteriores sofreram graves conseqüências, causadas pela elevada toxicidade do metilmercúrio, em conseqüência da ingestão de peixes contendo entre 5 a 20ppm de Hg (Cossa *et al.*, 1996). Outro incidente grave ocorreu também no Iraque em 1997, onde 6.530 pessoas foram internadas com intoxicação e, destas, 459 morreram em decorrência do consumo de pão preparado com sementes de trigo tratadas com fungicidas metil-mercuriais.

Além das contaminações geogênicas de Hg, suas principais fontes de contaminação são as antropogênicas, sobretudo aquelas decorrentes de atividades industriais. A produção de lâmpadas fluorescentes, biocidas, monitores de microcomputadores, aparelhos de TV, e sobretudo as unidades fabris de soda-cloro, constituem os principais consumidores do metal e fontes de poluição, ao lado das atividades de refinarias de petróleo e da queima de combustíveis fósseis (Rosa *et al.*, 2003).

Estima-se que as atividades antrópicas proporcionem a liberação de 4.000 t/ano de Hg para o meio ambiente, enquanto as geogênicas atingem cerca de 40.000 t/ano (Cossa *et al.*, 1994). Dentro desses parâmetros, como o consumo médio em garimpos brasileiros é de 2Kg Hg:Kg Au, estima-se que sejam lançados anualmente no meio ambiente cerca de 50 a 70 t de Hg metálico (Azevedo & Chasin, 2003).

O Hg é um elemento pesado muito volátil, com uma baixa pressão de vapor (0,16 Pa). Sob a forma de vapor tem um tempo de residência na atmosfera que varia de poucos dias a anos. A oxidação do metal de  $\text{Hg}^0$  para  $\text{Hg}^{+2}$ , por diversos processos, o torna altamente solúvel, o que facilita sua migração e posterior deposição pela gravidade ou pelas chuvas. O mercúrio inorgânico liberado no ambiente sob forma metálica ou gasosa pode ser sintetizado por microorganismos, formando compostos organometálicos como o íon metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e o dimetilmercúrio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), que são as formas mais danosas de contaminação ambiental (Rosa *et al.*, 2003).

Do ponto de vista da preservação da saúde, a *World Health Organization* -WHO (1991), recomenda um consumo inferior a 0,5  $\mu\text{g}$  de Hg/g de peixe/dia e uma exposição a vapores de mercúrio inferior a 0,05 mg de Hg/ $\text{m}^3$ , valores também adotados pela legislação brasileira vigente. Para a *United States Environmental Protection Agency* -USEPA (1999), o padrão para água potável é de 2  $\mu\text{g}$  Hg/L (2 ppb Hg/L), e para solos e sedimentos, o padrão limiar de qualidade é 0,15 ppm (150 ppb) de Hg. No Brasil, segundo a Portaria MS 518 de 25.03.2004, o Valor Máximo Permitido (VMP) de Hg nas águas para consumo humano é de 0,001 mg Hg/L ou 1 ppb Hg/L (MS, 2005).

Os sedimentos de rios, estuários, lagos e oceanos poluídos com mercúrio são perigosos porque o metal confinado permanece disponível para metilação, mesmo quando a fonte é eliminada. Sua repartição nos sedimentos é frequentemente associada ao conteúdo de carbono orgânico, argilas, fósforo, ferro, enxofre e outros. Humatos e fulvatos podem complexar ou quelar o mercúrio no meio aquático armazenando-os nos sedimentos (Bisinoti & Jardim, 2004).

O ciclo das especiações de Hg nos compartimentos atmosférico e aquático, assim como nos sedimentos (Figura 3), resulta basicamente de dois mecanismos de metilação:

- 1 – através de processos biológicos, por microorganismos e fungos;
- 2 – pela reação com ácidos húmico e fúlvico, doadores do grupo metila ou por transmetilação, ou seja, pela doação do grupo metila por outros compostos organometálicos caso estejam presentes no meio aquático (Azevedo & Chasin, 2003).

O mercúrio emitido para o meio ambiente, quer seja de forma natural ou antropogênica, encontra-se sob a forma inorgânica, principalmente como vapor metálico, embora exista outros compostos inorgânicos ou orgânicos como o metilmercúrio e dimetilmercúrio.

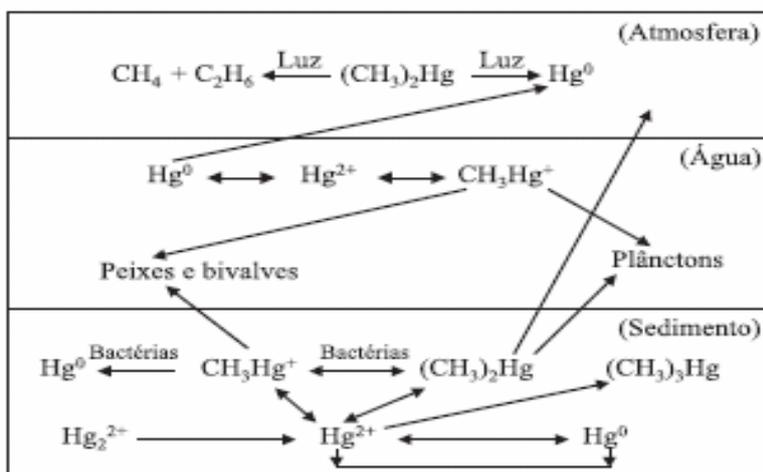


Figura 3 – Diagrama do ciclo biogeoquímico do mercúrio (Bisinoti & Jardim, 2004)

O ciclo de transporte e distribuição do mercúrio envolve uma parte global, que compreende a circulação atmosférica de seus vapores e sua precipitação na superfície da Terra, e um ciclo local, que varia em função da emissão de fontes antropogênicas e depende da metilação do Hg inorgânico. Assim, os níveis ambientais do mercúrio dependem do balanço entre a metilação e a desmetilação bacterianas (Azevedo, 2003).

O mercúrio contido na atmosfera pode se incorporar às partículas de aerossol (solução coloidal em que a fase dispersora é gasosa e a fase dispersa é sólida ou líquida), apresentando-se sob a forma de HgO, HgS, HgCl<sub>2</sub>, HgSO<sub>4</sub> e Hg(NO<sub>3</sub>), sendo que os compostos oxidados como o HgO e HgCl<sub>2</sub> são mais solúveis, não voláteis, e têm maior velocidade de deposição (Azevedo, 2003). As concentrações de mercúrio nos rios e lagos são bastante variáveis, de 0,1 ng/L a 100 ng/L, e no fundo dos sedimentos é relativamente baixa, em torno de 0,02 ppm. Nas águas oceânicas situa-se por volta de 0,2 ng/L a 2,4 ng/L (Azevedo, 2003). Este autor salienta ainda que o solo é o maior acumulador de mercúrio na superfície terrestre, e é nele onde se encontra a maior quantidade de mercúrio antropogênico (90% a 95%), quer seja na forma elementar ou como compostos organometálicos, mas só se tornam voláteis quando na forma metálica ou metilado. Atualmente se considera que o *runoff* dos solos para os rios é de 220 t/ano e em épocas anteriores a intervenção humana era de 60 t/ano.

Em sedimentos recentes de lagos eutrofizados em Alberta, Canadá, foi observado que o carbono orgânico total (COT) nos sedimentos representa a soma de vários compostos e tem um processo de acumulação bem diferente do mercúrio, em face de sua alta labilidade, embora se verifique habitualmente uma forte correlação entre ambos. A matéria orgânica solúvel (MOS) preservada nos sedimentos é comumente capturada das paredes celulares do

fitoplâncton e aparece como uma película envolvendo partículas de sedimentos. A forte afinidade do Hg com a MOS não é só devido a sua alta reatividade, mas também pelas suas características físicas. A MOS dá ao substrato uma enorme área superficial junto às finas partículas dos sedimentos, funcionando potencialmente como um concentrador de Hg e outras substâncias orgânicas associadas a diversos elementos. Desta forma, a MOS é a porção da matéria orgânica (MO) identificada como um concentrador elementar importante na distribuição de Hg nos sedimentos (Sanei & Goodarzi, 2006).

Hissler & Probst (2006), realizaram pesquisa envolvendo um balanço de massa do Hg total dissolvido e Hg total particulado na bacia do rio Thur, França, poluído por uma planta industrial de cloro-soda (PCS). Em termos mundiais, a contaminação de mercúrio, por esse tipo de atividade antrópica, é extremamente impactante, porque permanece por longo tempo no ecossistema, estocado nos sedimentos. No alto vale do rio Thur, na primavera, a partição do Hg entre as fases dissolvida e particulada foi principalmente controlada pela fração dissolvida e carregada pelas águas egressas do derretimento da neve. Em contraposição, no verão, o Hg carregado foi adsorvido em partículas. No baixo curso, a partição mostrou-se controlada pela concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos e pelos sedimentos em suspensão; contudo, o fluxo de particulados revelou-se maior do que a fração dissolvida. A jusante da PCS, os sedimentos de fundo compõem-se principalmente de material grosso e MO depletada, com uma fraca capacidade de reter o Hg no canal do rio. Dessa forma, o estoque de Hg nos sedimentos é baixo e, conseqüentemente, seu tempo de residência é curto.

Segundo Tomiyasu *et al.* (2006), sedimentos contaminados da Baía de Minamata (25 ppm Hg) foram dragados em 1977, e colocados em uma outra área (Baía de Fukuro), para estudos comparativos. Em 2002 foi realizada uma avaliação vertical e horizontal da distribuição desse metal, através da amostragem de sedimentos superficiais e em perfis de sedimentos de fundo. As concentrações de Hg total em sedimentos superficiais foram semelhantes (1,4 a 4,8 mg.Kg<sup>-1</sup>) em ambos os casos, decrescendo com a profundidade, até atingir um *background* de 0,068 mg.Kg<sup>-1</sup> (68 ppb). Entretanto, as concentrações de metilmercúrio apresentaram-se mais altas nos sedimentos da Baía de Fukuro. Como a concentração de mercúrio na Baía de Minamata não mudou significativamente na parte mais superior dos sedimentos, conclui-se que houve mistura e redeposição durante a operação de dragagem uniformizando as concentrações e, como o sedimento foi remobilizado na operação de dragagem, o metilmercúrio foi disseminado na coluna da água.

## 1.2.7 - MATÉRIA ORGÂNICA

### 1.2.7.1 – CONSTITUIÇÃO E PROPRIEDADES

O termo matéria orgânica (MO) é usado para se referir coletivamente a todo e qualquer composto orgânico. Geralmente tem grande estrutura e peso molecular e contém primariamente os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre.

Em ambiente marinho, a MO é identificada como a mais importante substância doadora de elétrons, proporcionando a energia necessária para mediar a maioria das reações biológicas (Libes, 1992).

Em áreas estuarinas, a MO desempenha um importante papel, quer seja em compartimento aquático ou sedimentar. Ela apresenta propriedades singulares como a complexação ou adsorção de íons traço, resultando na imobilização e redução de seus estados de valência, com mudanças nas suas propriedades químicas. Compostos organometálicos aí têm uma considerável importância na geoquímica ambiental, pois geralmente se associam aos argilominerais e atuam como registros dos níveis de poluição (Licht, 2001).

Kruskopf (1972) assinala que existem três posições que podem ser ocupadas por íons metálicos numa molécula orgânica: 1 – substituindo o hidrogênio de um grupo carboxila, formando um sal. São geralmente solúveis, formando cátions metálicos e ânions orgânicos. 2 – ligando-se diretamente a um átomo de carbono, formando um composto organo-metálico. 3 – constituindo o centro de uma de complexa estrutura anelar, ligando-se aos átomos de carbono do anel através de elementos intermediários N, O ou S, sendo denominados quelatos, dos quais os exemplos mais típicos são a clorofila e a hemoglobina.

A MO dos solos, de águas e sedimentos, é constituída basicamente por substâncias húmicas (SH), que são formadas pela degradação química e enzimática de restos de plantas e animais e pela ação sintética dos microorganismos. Dividem-se em três grupos: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina (Schnitzer & Khuan, 1972).

As SH formam misturas complexas de compostos, cujas propriedades físico-químicas são aquelas da mistura, ao invés daquelas de um simples composto. A quantidade dos radicais COOH<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup>, dissolvidos na água, dá aos compostos húmicos e fúlvicos suas características ácidas e a capacidade de adsorver, complexar e quelar os metais (Rose *et al.*, 1979 apud Licht 2001).

A MO sofre um processo de decomposição até chegar ao estado de húmus estável, passando pelo estágio de húmus jovem, em que o produto recente, em vias de humificação ou

de mineralização, ainda não está fixado ou ligado às partículas de sedimento. O húmus estável constitui a MO ligada ao sedimento, ou fixada aos agregados sedimentares argilosos de cor escura (López *et al.*, 1999).

As maiores quantidades de compostos orgânicos situam-se logo abaixo da superfície dos sedimentos, provavelmente relacionadas com o metabolismo microbiano mais intenso da interface água/sedimento e com os fenômenos de adsorção dependentes do potencial redox. As variações paleoambientais sofridas pelo ecossistema, dentre elas o influxo de águas marinhas, salobras ou dulcícolas, são registradas pelo conteúdo da MO preservada nos sedimentos, cuja composição se inicia por uma mistura complexa de lipídios, carboidratos, proteínas e outros compostos bioquímicos contidos nos tecidos de organismos bentônicos (Meyers & Eadie, 1993).

#### 1.2.7.2 – PARÂMETROS DE RECONSTITUIÇÃO AMBIENTAL

Os elementos orgânicos contidos nos sedimentos marinhos, estuarinos e de águas doces, são capazes de fornecer informações sobre a reconstrução histórica das mudanças que se verificaram ao longo da sedimentação, e têm sido muito usados na interpretação da evolução dos paleoambientes por diversos autores entre os quais Berner (1969), Meyers & Ishiwatari (1993), Tornton & McManus (1994), Meyers (1997), Andrews *et al.* (1998), Dean (1999), Menor *et al.* (2001), Meyers & Teranes (2001), Vandecasteele *et al.* (2002) e Meyers & Eadie (2003), entre outros.

Jönsson *et al.* (2005) destacam que a assinatura geoquímica representada pela MO preservada nos sedimentos é um registro capaz de proporcionar modelos de evolução ambiental de sistemas sedimentares. A deposição do carbono orgânico ( $C_{org}$ ) nos sedimentos estuarinos e costeiros tem grande importância geoquímica quanto à visualização dessas condições evolutivas. A quantidade, tipologia, composição elementar, isotópica e molecular da MO contida nos sedimentos, fornece evidências sob quais condições ambientais viveu a biota e quais os impactos sofridos pelo ecossistema em diferentes épocas de sedimentação. Para essa reconstituição, é preciso considerar se a MO é autóctone ou alóctone, se os processos de degradação ocorreram durante e após a sedimentação, e ponderar que as condições de preservação variam temporalmente no interior do sedimento. Muitos dos compostos orgânicos iniciais não são estáveis e tendem a sofrer degradação enzimática ou química, resultando em um registro final que corresponde apenas a uma parcela da composição da MO original (Engel & Macko, 1993).

São utilizadas para se avaliar a evolução das condições ambientais pretéritas nos sedimentos com constituintes orgânicos preservados, as razões:  $C_{org}/N$  total (C/N),  $C_{org}/S$  (C/S) e  $C_{org}/P$  (C/P).

#### 1.2.7.2.1 - RAZÃO C/N

A razão C/N é utilizada na avaliação da influência relativa da MO de origem marinha ou terrestre, contida nos sedimentos de ecossistemas aquáticos (Bordovski, 1965). Entretanto, diversos autores têm indicado valores relativamente diferentes quanto à origem da MO, havendo flexibilidade na interpretação desses parâmetros. Para Lerman (1979), a razão  $C/N > 30$  corresponderia a ambientes de águas doces, podendo alcançar até  $C/N = 100$ , caso haja uma baixa concentração de sais dissolvidos ou um acentuado aporte de MO de vegetais superiores. De fato, Saito *et al.* (1989) interpretam razões  $C/N > 20$  como resultado da degradação da MO de vegetais superiores (de origem terrestre) e  $C/N < 7$  para os de origem marinha. Stein (1991) estende valores de  $C/N \leq 10$  para MO de vegetais marinhos, considerando os de  $C/N > 10$  como de mistura de fontes de MO. Concordantemente, diversos autores, entre os quais Meyers & Ishiwatary (1993), Meyers (1997), (Kendall *et al.* 2001), Usui *et al.* (2006), Hu *et al.* (2006), registraram pelitos marinhos com valores de  $C/N \leq 10$ . Entretanto, esta razão pode apresentar valores maiores, acima de 20, caso ocorram fortes influxos de MO continental em mares restritos (Tolun *et al.* 2002).

Meyers & Ishiwatari (1993) indicam que a MO de vegetais superiores terrestres alcançam valor de  $C/N > 100$ , enquanto que para vegetais lacustrinos esta razão exibe valores entre 4 a 10. Efetivamente, a razão C/N de sedimentos lacustres pode ser usada para distinguir MO originária de algas e fitoplâncton (sem estrutura celulósica), com padrões entre 4 a 10, daquela proveniente de vegetais terrestres superiores (estruturas celulósicas), com padrões  $C/N > 20$  (Meyers & Ishiwatari, 1993; Meyers, 2003).

Gupta (2001) assinala que a razão C/N é capaz de avaliar o *status* físico-químico da MO preservada nos sedimentos e Usui *et al.* (2006) a utilizam para verificação das variações da ingressão da MO ao longo da história de sedimentação. Nesse sentido, Menor *et al.* (2001) assinalaram que os valores elevados da razão C/N em sedimentos correspondem a períodos de maior influxo de MO continental, enquanto valores mais baixos estariam relacionados a uma maior contribuição de MO de origem marinha, ou mesmo devido a melhores condições de preservação do nitrogênio. Precedentemente, Meyers (1997) e Andrews *et al.* (1998) já haviam indicado  $C/N=15$  como padrão médio de ambientes estuarinos e, quando um tanto

mais elevado, seria resultante de uma maior ingressão de MO de origem continental. Na realidade, em ambientes estuarinos, a variação desta razão está condicionada à distância em relação à foz, à morfologia do estuário, à amplitude das marés, e à extensão da área estuarina no canal de drenagem.

Ocorrem, no entanto, valores que nem sempre seguem os padrões acima estabelecidos, pois Kemp (1971) registra o valor de  $C/N = 8$  a 14 em ambiência de águas doces e Silva *et al.* (1999) assinalaram  $C/N = 15$  em sedimentos da Lagoa de Cima – RJ, onde nenhuma influência marinha é reconhecida, mas onde se registrou fontes antropogênicas de MO, difusas ou pontuais. Neste sentido, Bordovskiy (1965) argumenta que a entrada de material de esgoto doméstico rico em nitrogênio, perto das fozes de rios, mascara com valores bastante altos a razão  $C/N$ , sugerindo a inexistência de uma boa diluição da MO apesar da alteração das condições físico-químicas nestes ecossistemas. Por essas possibilidades, dentre outros autores, Menor *et al.* (2001) ponderam que deve ser observada a combinação dos diversos fatores geoquímicos que intervêm em um ecossistema, influenciando os padrões  $C/N$  naturais e afetando as interpretações, de modo que devem ser consideradas suas variações relativas.

#### 1.2.7.2.2 – RAZÃO C/P

Vandecasteele *et al.* (2002) assinalam que as razões  $C/N$  e  $C/P$  refletem a composição química do substrato orgânico, o tipo de MO decomposta e a regeneração dos nutrientes. Assim, consideram que para valores máximos de  $C/P$  e  $C/N$  (respectivamente 200 e 19,7) ocorre difusão do  $C_{org}$  (em  $CO_2$ ) e um bom nível de nutrientes ( $C/P < 200$  e  $C/N < 20$ ). Em áreas impactadas pelo uso de fertilizantes ocorrem baixos valores de  $C/P$ , enquanto que as concentrações de N permanecem idênticas, inclusive em áreas onde não há aplicação de fertilizantes. Tal fato explica-se pela maior persistência do P em solos e sedimentos do que o N. Em amostras provenientes de solos cultivados, estudados pelos autores, foram registrados altos valores de P, S e C e baixos valores nas razões  $C/P$  e  $C/S$ , diferenciando-se bastante de sedimentos aluviais não impactados.

As quantidades de C-P-S na MO vegetal (algas e plantas macrófitas) são traçadores para visualização do aumento da produtividade biológica. Estes organismos apresentam geralmente as proporções  $P:N:C = 1:7:40$  por 100g de peso seco ou 500g em peso úmido, indicando-se que, teoricamente, essa proporção se mantém, se ocorrer aumento de concentração para um dos nutrientes (Wetzel, 1993). Em condições naturais, a difusão do  $CO_2$

atmosférico é adequada para sustentar em carbono inorgânico o desenvolvimento normal requerido pelo fitoplâncton Grobbelaar & House (1995).

Desde o início de século passado, a eutrofização antropogênica tem sido identificada como o principal fator afetando os ecossistemas aquáticos, e tanto o P quanto o N estão ligados ao processo (Grobbelaar & House, 1995). Nesse sentido, as proporções P:N:C têm servido de base para vários modelos de predição da eutrofização, onde os mais simples são aqueles mostrando a relação P:clorofila em um corpo aquático. Experimentos em lagos indicaram o papel chave do P na eutrofização, porquanto nos ambientes onde ocorreram influxos com P-N-C ocorreu a eutrofização, com um rápido crescimento algálico, enquanto na área onde os aportes foram apenas de C-N, apareceram apenas indícios de condições de pré-fertilização. Assim, o controle da concentração do P em sistemas aquáticos tem sido a melhor maneira de monitorar a eutrofização, porque o N não tem um controle apropriado, uma vez que se fixa tanto às algas quanto às bactérias. Conseqüentemente, o carbono seria mais importante para a aceleração da fixação do P na eutrofização.

Os ciclos biogeoquímicos do C, N e P, são interligados devido as suas características dinâmicas interativas nos reservatórios biológicos intermediários de produção primária, nos domínios terrestres, nas costas e nos oceanos, assim como nos solos e nos sedimentos orgânicos (Lerman *et al.*, 2004).

#### 1.2.7.2.3 – RAZÃO H/C ou C/H

A decomposição da MO gera as SH e os ambientes marinhos e continentais são reflexos das condições sob as quais a MO pode ser incorporada aos sedimentos. Sob condições unicamente marinhas, a fonte dessa MO seria o plâncton, que forneceria principalmente proteínas, carboidratos e lipídios. Tais compostos são caracterizados por altas razões H/C e são mais parafínicos. Sob condições puramente continentais, a MO, é resultante da decomposição de plantas superiores, compostas principalmente por lignina, celulose e proteínas onde a razão H/C diminui devido a uma maior abundância de componentes aromáticos em relação às plantas marinhas (Fritz & Fontes, 1980, *apud* Costa, 2006).

Gomes & Azevedo (2003) registraram alta razão de C/H em sedimentos recentes de lagoas, devido a uma elevada percentagem de hidrocarbonetos aromáticos, embora a razão C/N tenha variado de padrões entre 4 e 10 (maior aporte de plantas não-vasculares) a padrões em torno de 20 (aporte predominante de plantas superiores), e inclusive padrões entre 13 e 14 nos sedimentos superficiais, devido a uma mistura de contribuições vegetais não vasculares e

vasculares, estas últimas esperadas para a maioria das lagoas.. Em outro local estudado, foram encontrados valores de C/N = 4, creditado como devido à ação microbiana na degradação da MO (imobilização do nitrogênio e difusão carbono).

#### 1.2.7.2.4 – RAZÃO C/S

Diversos autores usaram a razão C/S como indicativa de condições deposicionais anóxicas ou oxidantes, em ambientes marinhos. Loventhal (1983) e Berner (1989; *apud* Costa, 2006) estabeleceram que valores C/S =  $2,8 \pm 0,8$  são indicativos de sedimentação com tendência anóxica. Sob condições redutoras, a disponibilidade de MO metabolizável controla a fixação de S nos sedimentos e um aumento na concentração dessa espécie química é atribuída a uma maior ação das bactérias redutoras de sulfato, comuns nesses ambientes não oxigenados. Burone *et al.* (2003) indicam que valores C/S entre 4,35 a 18,8 são indicativos de sedimentação sob condições predominantemente oxidantes, podendo abrigar oscilações com padrões redutores.

Morse & Berner (1995) apresentaram um modelo para explicar a razão carbono orgânico por enxofre reduzido depositados em ambientes marinhos normais, no qual o ferro proporciona a formação de pirita. A principal utilidade seria o entendimento do processo de trocas biogeoquímicas onde a razão C/S no modelo, depende de três fatores que controlam a deposição do CO e do S reduzido, conforme a equação:

$$fM = \frac{2}{R \cdot fcs \cdot fsp + 2}$$

Onde,

$fM$  = fração de  $C_{org}$  contido no sedimento que foi metabolizado;

$fcs$  = fração de  $C_{org}$  oxidada via redução de sulfato;

$fsp$  = fração de  $H_2S$  produzida via redução do sulfato, e depositada como enxofre na pirita.

R = razão molar C/S de deposição, que objetiva calcular a fração de MO que sofreu metabolismo heterotrófico.

#### 1.2.7.2.5 – A RAZÃO Si / Al

A razão Si/Al é descrita como um bom índice de aferição da sílica presente nos sedimentos, pois fornece indicações quanto ao conteúdo e dimensão dos grãos (Pettijohn, 1957). Essa consideração indica que um sedimento com maior quantidade de argila (baixa razão Si/Al) tem maior capacidade de reter espécies químicas, e, inversamente, com maior conteúdo de sílica a capacidade de retenção é substancialmente reduzida (alta razão Si/Al).

A razão Si/Al, que não envolve necessariamente componentes orgânicos, relaciona-se com a fixação do C orgânico e com contaminantes abrigados nos sedimentos pelíticos. Quando comparadas as razões Si/Al com razões de metais/Al, coloca-se em evidência as concentrações ou diluições de espécies químicas metálicas de ambientes sedimentares com as variações das condições hidrodinâmicas e, conseqüentemente, de suas associações com partículas argilosas. Assim, em perfis de fundo do rio Guadiana (Portugal), Ferreira *et al.* (2003) observaram um decréscimo das razões Cu/Al e Pb/Al relacionadas às altas razões de Si/Al, ou seja, correspondendo aos sedimentos mais grosseiros. Em perfis de fundo, na zona estuarina desse mesmo rio, Martins *et al.* (2005) verificaram variações pronunciadas da relação Si/Al e C<sub>org</sub>, refletindo lamina alternadas de sedimentos finos e grossos. Baixos conteúdos de C coincidem com aumentos da razão Si/Al, indicando incompatibilidade da MO com sedimentos mais grosseiros. Em condições de estabilidade ou valores baixos do padrão Si/Al, ocorrem elevações nas concentrações de C<sub>org</sub> e nas razões dos contaminantes orgânicos (PCB, PC hexaclorados e PC triclorados).

A concentração de silício biogênico em sedimentos lacustres pode ser calculada através da normalização da concentração de Si total pela concentração de Al (Peinerud, 2000). Este procedimento é baseado na premissa que o Al esteja relacionado predominantemente com argilominerais e o silício basicamente com frústulas de diatomáceas. Os processos de controle das concentrações detríticas e biogênicas precisam, nesse caso, serem previamente avaliados através de estudos sedimentológicos e mineralógicos.

#### 1.2.7.2.6 – ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO

Para reconstrução das condições paleoambientais a partir da MO contida em sedimentos, é fundamental se verificar o registro de alteração do sinal isotópico primário do carbono e nitrogênio, através da degradação bacteriana na coluna de água e posterior preservação nos sedimentos (Hu *et al.*, 2006).

As fontes de MO contidas nos sedimentos provêm geralmente de organismos aquáticos ou de restos de vegetais que se desenvolviam nas adjacências da bacia ou no meio aquático propriamente dito. Em ambientes lacustres é possível existir mais do que 90% de degradação da MO entre a superfície do lago e a interface água/sedimento. Em contraposição, a razão C/N e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da MO prístina aí se mantêm relativamente invariáveis, de forma independente da idade (Meyers & Ishiwatari, 1993 e Meyers, 1997). As variações isotópicas de N também podem auxiliar a identificar essas fontes de MO, principalmente em associação com os valores de C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  (Saia *et al.*, 2005).

O uso de isótopos estáveis de carbono para fins ecológicos foi intensificado a partir de 1980, baseando-se na determinação da relação  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  do material em estudo. Na Natureza, aproximadamente 98,89% de todo carbono é  $^{12}\text{C}$  e 1,11% é  $^{13}\text{C}$ , sendo que a taxa destes dois isótopos pode variar com o fracionamento durante processos físicos, químicos e biológicos. Como resultado de processos de fracionamento cinético bem como de equilíbrio, a sua razão isotópica mostra uma variação natural em torno de 100‰ (Boutton, 1991)

As modificações e os efeitos da mudança do uso da terra no ciclo do C e N podem ser estudados com a utilização de isótopos estáveis como o  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ . O  $^{13}\text{C}$  tem sido empregado para caracterizar áreas que continham florestas naturais e foram convertidas em pastagens ou plantio de cana-de-açúcar. Com a implementação de cultivos, ocorre uma mudança da vegetação original (floresta = C-3) para C-4 (cana-de-açúcar), ou seja, de valores médios de  $\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰}$  de C-3 para  $-12\text{‰}$  de C-4. Assim, a origem da vegetação pode ser identificada utilizando o  $^{13}\text{C}$  como traçador. Por outro lado, a abundância natural do  $^{15}\text{N}$  também pode ser usada para indicação de modificações de ocupação dos solos. Tais modificações resultam em diferentes fontes e fracionamentos durante as reações do ciclo do N (mineralização, nitrificação, desnitrificação, etc.). Devido ao fato que os níveis de concentração de  $^{15}\text{N}$  serem diferentes na MO dos solos e na atmosfera, as plantas que retiram o N derivado da decomposição da MO do solo têm uma abundância maior em  $^{15}\text{N}$  que as plantas que o retiram da atmosfera. Assim, os valores de  $^{15}\text{N}$  podem ser usados como indicadores da importância da fixação de N no solo. No material vegetal natural, o valor de  $^{15}\text{N}$  é variável, e as plantas fixadoras de N geralmente apresentam valores de  $\delta^{15}\text{N}$  mais baixos que as plantas não fixadoras sobre um mesmo solo (Cerri *et al.*, 2001)

O carbono dos vegetais tem menos  $^{13}\text{C}$  que o carbono da atmosfera, a partir do qual se originou. O fracionamento isotópico depende do tipo fotossintético da planta, das condições climáticas e ecológicas, e diferentes tipos de ciclos apresentam grandes diferenças no grau de fracionamento. O ciclo de plantas tipo C-4 (gramíneas, cana-de-açúcar, milho) resulta em um

$\delta^{13}\text{C}$  de -10 a -15‰, enquanto as plantas superiores C-3 produzem valores na faixa de -26‰ (Mook & Vries, 2001).

Em pesquisas limnológicas para petróleo, Gonçalves (2001) assinalou sedimentos com valores de  $\delta^{13}\text{C}$  situados entre -30‰ e -22‰, correspondentes a plantas superiores, e aqueles valores marcadamente mais negativos (-29‰, - 30‰) foram imputados à incorporação de bactérias autotróficas e metanotróficas, que consomem o metano depletado em  $\delta^{13}\text{C}$  produzido por organismos metanogênicos. A alta produtividade primária é apontada como responsável por valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ , encontrados em sedimentos marinhos e lacustres, uma vez que o aumento no consumo de carbono diminui a concentração de  $\text{CO}_2$  contido nas águas e o grau de fracionamento isotópico, resultando em uma biomassa progressivamente enriquecida em  $^{13}\text{C}$ .

#### 1.2.8 - ARGILOMINERAIS

Argilomineral é um termo mineralógico que se refere aos filossilicatos secundários, geralmente resultantes da hidrólise de aluminossilicatos primários, através de processos hidrotérmicos de baixa temperatura (Krauskopf, 1972). Difere do termo sedimentológico “argila”, referente à granulometria (<0,004mm) de materiais sedimentares.

Argilominerais possuem capacidade sortiva ou capacidade de troca catiônica, conforme a constituição de suas camadas cristalográficas. Assim, as caulinitas, que possuem estrutura 1:1, apresentam uma capacidade sortiva menor, pois só uma camada carregada eletricamente está exposta aos processos de sorção e as posições de troca já estão ocupadas por íons de hidrogênio. Por outro lado, esmectitas (estruturas do tipo 2:1), têm maior capacidade de troca catiônica, já que tem duas camadas disponíveis e maior deficiência de carga elétrica (Licht, 2001).

Uma proporção > 50% da MO nos solos e sedimentos é constituída pelas SH (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina), integrando a fração argila sob a forma de complexos argilo-orgânicos. As SH são quimicamente complexas, heterogêneas, polidispersas, coloidais, poliméricas, formam micelas em solução e, enfim, isoladamente ou em associação com argilominerais, são altamente reativas, podendo complexar compostos orgânicos e não-iônicos (Theng, 2006).

Arnarson & Keil (2001) registram que o domínio físico da maior parte da MO se apresenta como agregados argilo-orgânicos, contendo não somente componentes com capacidade sortiva, como também MO amorfa. Sugerem que a MO atua como “uma cola”,

envolvendo agregados minerais. Desta forma, tais agregados constituem a forma física preliminar da MO em sistemas sedimentares.

### 1.2.9 - ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

Incluem essencialmente os sesquióxidos de ferro, manganês e alumínio, geralmente derivados do intemperismo químico dos minerais ou de resíduos de atividades antrópicas. Quantidades importantes de metais podem ser co-precipitadas, oclusas ou adsorvidas, e o metal complexado sob estas formas pode ser residual, ou adquirido a partir da lixiviação dos solos (Licht, 2001). Tais óxidos hidratados podem ainda incorporar por co-precipitação, outros íons que não seriam afetados por modificações do potencial hidrogeniônico (pH) e potencial de oxirredução (Eh). Uma vez formados, têm a tendência de capturar ou adsorver espécies químicas com as quais entrem em contato.

Os óxidos de Fe e Mn têm capacidade de sorção mais elevadas que os de Al e Si, pois se dissolvem à medida que o potencial redox decresce e reprecipitam quando o sistema se torna mais oxidante. Jenne (1968; *apud* Licht, 2001), concluiu que os óxidos hidratados de Fe e Mn em solos, sedimentos e água, são os principais controladores da fixação de metais pesados em sistemas geoquímicos.

### 1.2.10 - ASPECTOS GEOQUÍMICOS DO ARSÊNIO

O As é um elemento calcófilo, cuja concentração média na crosta é de 1,5 ppm e de 6,23 ppm para sedimentos estuarinos (Davis *et al.*, 2003). A estreita relação entre o As e Fe em solos e sedimentos é habitualmente evidenciada por forte correlação entre si.

Alguns estudos mostraram um comportamento conservativo para o As em ambientes estuarinos, observando-se aumento de seus teores com a elevação da salinidade. Outros estudos, entretanto, indicam que a floculação de óxidos de ferro e manganês na interface de misturas de águas no estuário, resultando em aumento no pH e salinidade, inibe o fluxo de As para os oceanos. A adsorção de As por óxidos e argilominerais é habitualmente importante na diminuição de sua solubilidade no ambiente aquático. As espécies orgânicas tendem a ser menos fortemente sorvidas por minerais do que as espécies inorgânicas. Hidróxidos de ferro e manganês finamente granulados têm alta capacidade de adsorção, em razão da grande superfície específica nesses casos, mas pode haver dessorção para o  $As^{+5}$  em  $pH > 8$  (Davis *et al.*, 2003).

## 1.2.11 - OS METAIS E A CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS

### 1.2.11.1 - ASPECTOS GEOQUÍMICOS

A deterioração ambiental e a rápida depleção dos produtos naturais não renováveis, despertaram no mundo civilizado acentuadas preocupações com a qualidade ambiental (Bohrer, 1995). Os contaminantes podem ser de origem natural ou antrópica, entretanto, independente da fonte, são capazes de gerar danos ambientais (Förstner & Wittmann, 1981). De fato, esgotos domésticos, a aplicação de biocidas e fertilizantes nos solos, além dos efluentes industriais, têm causado importantes danos à biota e aos seres humanos, além de afetar severamente a qualidade da água para consumo doméstico. Tais influxos e insumos antrópicos trazem consigo consideráveis concentrações de espécies químicas patogênicas, sobretudo metais pesados (MP), que são acrescentadas às concentrações geogênicas, já contidas no meio ambiente.

As principais fontes naturais de MP são: o intemperismo sobre o material crustal, que os libera nas formas dissolvida e/ou particulada e a atividade vulcânica (80% das concentrações naturais), além da queima de florestas e a atividade biogênica (com 10%, cada uma).

As emissões antropogênicas para o meio ambiente são múltiplas, mas decorrem principalmente da mineração e da atividade industrial (Davis *et al.*, 2003). Essas atividades antrópicas proporcionam influxos de um grande número de metais contaminantes nos ambientes naturais, em adição às liberações geogênicas (litogênicas, pedogenéticas e vulcanogênicas), podendo provocar danos à saúde humana. Jackson (1991) destaca que tais atividades resultam na deposição de elevadas concentrações de Pb, Cd, Hg, Zn, Ni e Cr e outros elementos, que seriam transportados para os corpos d'água e posteriormente acumulados nos sedimentos. Nessas condições, os íons metálicos podem ser adsorvidos ou complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos e ser assimilados pela biota (Förstner & Wittmann, 1981).

As espécies químicas comumente classificadas como MP: Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, constituem um extenso grupo de elementos traço que ocorrem em baixas concentrações (<0,5%) na crosta terrestre. O termo MP também continua a ser usado para designar qualquer metal com número atômico superior a 20, mas ainda não há uma definição precisa e consensual a respeito. São também chamados metais de transição por possuírem a propriedade de se ligarem a compostos orgânicos e inorgânicos (Phipps, 1991). De acordo com Förstner &

Wittmann (1981), cerca de 65 dos elementos até então conhecidos, à exceção da série transurânio, apresentam características metálicas, tais como: bom condutor de eletricidade, alta condutividade térmica, alta densidade, maleabilidade e ductibilidade. Modernamente, os MP são conceituados como elementos com densidade superior a 5, o que amplia significativamente o número dessas espécies químicas. Os termos *metais pesados*, *metais tóxicos*, *metais traço*, *elementos traço ou constituintes traço*, são costumeiramente usados na literatura internacional com referencia aos metais nos sistemas aquáticos (Ward, 1989; Hawkes, 1997; Darnley, *et al.*, 1995).

As espécies metálicas consideradas contaminantes, compreendem metais e metalóides (B, Si, Ge, As, Sb, Te, At) encontrados em concentrações que excedem valores acima daqueles estabelecidos ou adotados por organismos de proteção ambiental de diversos países (Förstner & Wittmann, *op. cit*)

A abundância normal de um elemento sem influência antrópica é denominada *background*, enquanto o limiar (*threshold*) é o valor superior da sua oscilação. Já o nível de base (*baseline*) é a menor concentração de um determinado elemento em determinada área, tendo ou não influência de atividades antropogênicas (Rohde, 2004). É considerado contaminante um elemento ou substância que apresente concentrações acima dos valores de *background*, podendo ser potencialmente nocivas à biota (Gough, 1993).

Para obtenção dos valores de *background* se faz necessário encontrar sedimentos isentos ou com poluição negligenciável, devendo-se obter amostras mais profundas nos perfis de fundo, preferencialmente alcançando pelo menos o período pré-industrial. Nas áreas estuarinas, um cuidado adicional deve ser tomado, devido à dinâmica promovida pela ação das marés e o fluxo dos rios, onde os sedimentos estão sempre submetidos aos processos de ressuspensão e deposição (Näf *et al.*, 1996).

As concentrações de MP em nível de *background* nos sistemas aquáticos continentais são controladas pelas características geológicas da bacia de drenagem. Alguns desses MP são naturalmente abundantes e podem ter seus valores de base bem elevados tais como o Al e o Fe. Outros, tais como o Hg, Cd, Ag e Se, apresentam baixos valores de *background*. As concentrações de alguns destes elementos no corpo humano são essenciais à vida (micronutrientes), entretanto, muitos metais ou metalóides podem ser tóxicos mesmo em baixas concentrações e ainda não foram identificadas funções biológicas para alguns deles, tais como o Hg, As e Pb. (Ward, 1989; Hawkes, 1997; Darnley, *et al.*, 1995).

Nos sistemas aquáticos, os metais podem se apresentar na fase solúvel, ou associados com sedimentos particulados em suspensão ou de fundo, ou ainda podem ser assimilados pela

biota. As formas como se associam e migram nesses ambientes incluem a adsorção, complexação, precipitação e assimilação biológica. Como a adsorção é o processo predominante, seja com hidróxidos de Fe e Mn, com a MO particulada, ou com argilominerais, eles tendem a se acumular nos sedimentos de fundo. A fase solúvel representa a principal fonte de metais biodisponíveis, sendo a fração dissolvida favorecida em condições de baixo pH, e baixa carga de particulados. Condições mais ácidas de pH aumentam a solubilidade dos metais complexados nos hidróxidos, fazem decrescer a capacidade de adsorção das superfícies sólidas, e os íons  $H^+$  passam a competir com os MP na MO. Por outro lado, a solubilidade desses MP aumenta com a dureza das águas ( $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), embora o aumento da salinidade possa reduzir suas concentrações porque a MO particulada floclula, aumentando a velocidade de precipitação. Assim, valores altos de pH e Eh, com MO particulada associada, favorecem a partição de MP, seja por precipitação no fundo dos sedimentos ou sob a forma de particulados em suspensão, caso a energia hidráulica seja suficiente para carrear a MO (Chenall *et al.*, 1992; Carroll *et al.*, 2002).

A biodisponibilidade dos metais está associada ao seu comportamento de partição com a MO nos sistemas aquáticos, além da adsorção desses metais a partículas de sedimentos finos. Metais com fraca ligação química com o material sedimentar podem ser liberados e assimilados pelos organismos circunstantes (Förstner & Wittmann, 1981; Wetzel, 1983).

Para avaliação do nível de contaminação são utilizadas as águas, materiais particulados e organismos aquáticos, mas os sedimentos têm sido preferidos por constituírem um compartimento de acumulação ou repositório de espécies poluentes, em caráter permanente, onde as concentrações apresentam ordens de grandeza que os tornam bons indicadores de poluição ambiental, atual ou pretérita, possibilitando ainda se reconhecer as fontes poluidoras (Förstner & Wittmann, 1981; Bevilacqua, 1996). Entretanto, Leite (2002) assinalou que a contaminação metálica em sedimentos é potencialmente vulnerável, considerando-se que sua imobilização é relativamente instável, podendo ocorrer sua remobilização para o sistema (água e biota), sob determinadas modificações nas condições ambientais. Destaca-se ainda que diversos processos bióticos e abióticos podem ser responsáveis por esse fenômeno, tornando biodisponíveis os metais e possibilitando sua bioacumulação e transferências na trama trófica (Jesus *et al.*, 2004). Estes autores salientam que em ambientes redutores com altas taxas de sedimentação, tais como os de sedimentos de manguezais, os metais costumam estar fortemente ligados às partículas argilo-orgânicas tornando-os, nessas condições, não disponíveis para incorporação biológica.

Reconhece-se que os metais têm grande afinidade com sedimentos finos e suas concentrações são controladas por processos que regem o transporte e deposição dos sedimentos. Ambientes influenciados por marés, como deltas e estuários, são favoráveis à sedimentação desses particulados finos. Modificações nas condições químicas, distúrbios e ameaças à integridade desses ecossistemas, podem remobilizar os metais dos sedimentos para a coluna d'água (Lee & Cundy, 2001).

Um dos mais importantes fatores que influenciam a capacidade de adsorção dos metais contaminantes nas partículas inorgânicas é a dimensão da partícula, pois a fração fina (< 63 µm) é eletricamente ativa e possui uma grande superfície específica para adsorver os metais. Nas frações > 63 µm (a partir da fração areia), constata-se que o conteúdo de metais decresce drasticamente (Förstner & Wittmann, 1981; Liu *et al.*, 1999). Contaminantes como os MP, hidrocarbonetos, pesticidas, organofosfatos, solventes, organoclorados, organotins (TBT), bifenilas policlorinadas (PCB's) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's), tendem a se associar com as partículas finas devido à grande área superficial para ligações geoquímicas (McLaren & Bowles, 1985). Assim sendo, Macknight (1994) propõe que os pontos de amostragem em sedimentos, para avaliação ambiental, devem ser localizados em áreas de sedimentação fina, pois nelas geralmente ocorrem as contaminações metálicas e orgânicas.

Considerando-se que os sedimentos são capazes de acumular poluentes orgânicos e inorgânicos, considera-se que estão contaminados quando seus níveis de concentração ultrapassam valores que podem causar danos à biota (Burton, 2002; USEPA, 1997). Por essa via, a ingestão de sedimentos contaminados é possivelmente uma rota de exposição aos poluentes pelos organismos bentônicos (Chapman *et al.*, 2002) como, por exemplo, os moluscos.

Novotny (1995) registra que várias agências ambientais têm destacado treze contaminantes potencialmente perigosos à qualidade ambiental, listados em uma *Black List*, denominada *Priority Pollutants List*, que inclui: Zn, Tl, Ag, Se, Ni, Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb e Hg, sendo que tais espécies seriam principalmente provenientes de fontes pontuais de poluição. Pequenas fontes pontuais de efluentes e esgotos domésticos contêm elevados níveis de Cu, Pb, Zn e Cd (Förstner & Wittmann, 1981).

Efluentes industriais constituem fontes pontuais de contaminação, sendo mais fáceis de identificar nos sedimentos que os provocados por descartes domésticos, porque estes últimos costumam se apresentar como fontes difusas. Despejos de esgotos nos ecossistemas podem causar toxicidade aguda (curto prazo de exposição) ou crônica (longo prazo de

exposição), conforme tipo, intensidade e frequência das cargas de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Gagné *et al.*, 2002; Riba *et al.*, 2004).

Näf *et al.* (1996) assinalam que, na atualidade, é virtualmente impossível haver alguma área no mundo com sedimentos de fundo totalmente livres de contaminantes, mesmo considerando-se áreas rurais de baixos padrões de contaminação. Pesquisas envolvendo métodos de descontaminação ou remoção de sedimentos poluídos, objetivando a restauração de ecossistemas, estão sendo empreendidas por alguns países industrializados. Existem diversos processos de remediação, inclusive químicos e biológicos, entretanto, processos mecânicos são mais usuais e a cobertura dos sedimentos contaminados por sedimentos limpos é um dos mais expressivos (Mccauley *et al.*, 2000). A dragagem dos sedimentos poluídos, incluindo a posterior incineração desse material, seguida da cobertura com materiais despoluídos e impermeáveis da área dragada, tem sido considerado um procedimento oneroso (Birch & Taylor, 2002; Vandecasteele *et al.*, 2002).

#### 1.2.11.2 – ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Toxicidade é definida como a propriedade dos agentes tóxicos de promoverem efeitos nocivos à biota, através de interações físico-químicas, e naturalmente, depende da quantidade assimilada e do tempo de exposição (Azevedo & Chasin, 2003). Foi por intermédio de Paracelsus (1493-1541) que surgiu o primeiro esboço de conhecimento da atual Toxicologia, quando observou que a toxicidade de qualquer substância estava relacionada à dose.

As indústrias estão cada vez mais utilizando um grande número de novos compostos, assim como aumentando a concentração de certos metais e substâncias inorgânicas no meio ambiente. Uma das conseqüências é que alguns contaminantes se acumulam em níveis tóxicos, ampliando os efeitos toxicológicos nos ecossistemas (Lemes, 2001).

(Förstner & Wittmann, 1981) assinalam que a abundância relativa das espécies químicas se restringe àquelas de números atômicos  $\leq 40$ , algumas das quais quase não ocorrem na Natureza devido à baixa solubilidade de seus hidróxidos. Em termos ambientais, tais poluentes estão classificados como:

- 1 - não tóxicos: Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fé, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si;
- 2 - tóxicos, muito insolúveis, ou muito raros: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Yr, Ru, Ba;
- 3 - muito tóxicos e relativamente acessíveis: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi.

A concentração em MP é balizadora da toxicidade, ou seja, as substâncias em excesso se tornam perigosas. Por outro lado, algumas espécies químicas são altamente tóxicas para a biota, mesmo em baixas concentrações, como: As, Hg e Pb (Förstner & Wittmann, 1981).

A associação química de espécies metálicas em sedimentos fornece indicações acerca da possibilidade de liberação dos MP por processos metabólicos, com efeitos tóxicos sob determinadas condições ambientais. O conhecimento das formas de suas ligações químicas, nos sedimentos, serve para reconhecer as fontes específicas de poluição no sistema aquático (Förstner, 1977).

De acordo com Förstner & Wittmann (1981) a especiação ou estado de valência de um metal no meio ambiente e as reações envolvidas nas transformações das espécies químicas, são importantes fatores que afetam os ecossistemas aquáticos. Ross & Vermette (1995) registram que o termo especiação identifica a forma específica como um metal é encontrado em um meio amostrado. A especiação dos metais tem significado importante quanto à sua biodisponibilidade e toxicidade, pois diferentes espécies químicas de um mesmo elemento podem ter efeitos biológicos diferentes (Jackson, 1991).

Os processos que norteiam a especiação dos metais são: a adsorção, as reações de oxir-redução, a diluição e o equilíbrio precipitação/dissolução. Em geral, com valores de pH baixos os metais tendem a ficar solubilizados e poucos são adsorvidos, enquanto com pH alto a maioria dos cátions é adsorvida. Com a MO dissolvida, complexos organo-metálicos podem ser formados, aumentando a fração dissolvida do metal (Novotny, 1995). Nessas condições, as SH são consideradas o principal fator responsável pela essa especiação nos sistemas aquáticos (Raspor *et al.*, 1984)

Como os efluentes industriais constituem fontes pontuais de contaminação, eles são mais fáceis de identificar nos sedimentos que os provocados por despejos domésticos, que por vezes se comportam como fontes difusas de contaminação. O descarte de esgotos nos ecossistemas pode causar toxicidade aguda (curto prazo de exposição) e crônica (longo prazo de exposição) devido a sua carga de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Gagné *et al.*, 2002; Riba *et al.*, 2004).

As concentrações de metais nos sedimentos referem-se apenas aos níveis de estocagem, sendo necessário determinar suas especiações, ou seja, suas formas de ligação a compostos ou tipos de partícula, para ser possível identificar se essas concentrações são passíveis de ser removidas por processos biológicos ou abióticos, tornando-se biodisponíveis. Dessa forma, em sedimentos contaminados, pode ocorrer que apenas uma fração do conteúdo metálico total esteja biodisponível, de modo que a toxicidade dos sedimentos varia não em

função da concentração dos metais, mas da forma como eles estão fixados no sedimento. Como consequência, um metal pode apresentar a mesma concentração em diferentes sedimentos e exibir toxicidade em apenas um deles, porquanto a toxicidade depende da biodisponibilidade do contaminante. (Bevilacqua, 1996).

A toxicidade dos metais depende principalmente de suas concentrações e especiações, no entanto, são as condições físico-químicas da água que irão condicionar o nível de absorção pelos organismos. Assim, o Cd é mais tóxico para algas em águas moles (20 mg/L de CaCO<sub>3</sub>) do que em águas duras (330 mg/L de CaCO<sub>3</sub>) em face da competição antagônica entre o Ca e Mg com o Cd. Os efeitos toxicológicos são refletidos no tamanho e composição das espécies algálicas, na reprodutibilidade e fisiologia (Jackson, 1991).

Salomons & Förstner (1984), com base em estudo de sedimentos de rios contaminados de diferentes regiões do mundo, verificaram que mesmo nos rios com excesso de metais contaminantes, é pouca a liberação dos mesmos para o sistema aquático e, com exceção do Cd e Mn, a quantidade de metais em posições trocáveis é geralmente baixa, uma vez as associações desses metais são relativamente estáveis.

#### 1.2.12 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

Em sistemas estuarinos, torna-se difícil distinguir fontes geogênicas das antropogênicas, em relação aos metais traço contidos em sedimentos, devido à alta variabilidade de suas concentrações na coluna de água. Todavia, estudos têm demonstrado que os sedimentos são úteis para entender o tipo de contribuição dos metais nestes ambientes. Assim, as concentrações de espécies metálicas em perfis sedimentares, comparadas com os teores de abundância crustal (Wedepohl, 1971), afiguram-se como importantes para caracterizar o aporte das espécies antropogênicas, possibilitando compor a história dos influxos desses contaminantes (Powell & Alexander, 2003).

Contaminantes em sedimentos podem causar efeitos adversos diretamente em organismos bentônicos através de bioacumulação e transferência ao longo da cadeia alimentar, atingindo finalmente seu topo: os seres humanos. Dados de campo indicam que testes de toxicidade em sedimentos são capazes de prever prejuízos na comunidade bentônica. Análises efetuadas em amostragem regional nos USA indicaram que a redução na sobrevivência de anfípodos possibilitou antever a degradação de toda comunidade bentônica (Scott, 1998).

A avaliação da qualidade dos sedimentos é melhor formulada utilizando-se as evidências das concentrações nos sedimentos e estudos de laboratório sobre toxicidade e bioacumulação nos organismos, bem como a avaliação de comunidades bentônicas nos ambientes naturais, ou ainda estudos de resíduos de espécies metálicas em tecidos de peixes. Tais linhas de evidencia compõem a estrutura para a avaliação de sedimentos através de guias de qualidade (Long & Chapman, 1985).

Na última década se tem observado uma busca incessante na busca do entendimento dos contaminantes em sistemas aquáticos (Simpson *et al.*, 2005). De fato, têm sido construídas muitas aproximações de Guias de Qualidade de Sedimentos (GQS), na tentativa de se estabelecer uma relação empírica entre a concentração de um contaminante no sedimento e as conseqüências sobre algum indicador biológico, ou seja, comparando-se valores das concentrações contaminantes sobre uma comunidade bentônica do local avaliado (Stackelberg & Menzie, 2002).

Os GQS ajudam a determinar se os contaminantes estão presentes em concentrações que possam causar efeitos adversos à biota. Um guia baseado no equilíbrio de partição entre a biodisponibilidade e níveis específicos de contaminantes foi elaborado por Di Toro *et al.* (1991), onde são descritas as bases teóricas para se aplicar o equilíbrio dessa partição. Esses autores destacam um equilíbrio entre a concentração de contaminantes (ligada à MO ou sulfetos) na água intersticial e a biota.

De uma forma geral, os GQS fazem uma ligação entre os efeitos adversos na biota, especificamente através do índice de mortalidade de anfípodas, e o correspondente intervalo de concentração de um determinado poluente, onde a toxicidade poderá ou não ocorrer, dependendo da ordem de magnitude desse poluente. Dentro destes intervalos, os testes de toxicidade podem ajudar a determinar se os efeitos adversos à biota estão ocorrendo e se os padrões adotados estão adequados. Assim sendo, esses testes nos sedimentos podem relacionar diretamente os efeitos adversos à biodisponibilidade, e serem padronizados para uso em outras regiões.

Krantzberg *et al.* (1999) assinalam que os testes de toxidade empregados nos GQS podem não ser representativos para todas as espécies dos ecossistemas, da mesma forma como não diferenciam as contaminações causas antrópicas daquelas naturais. De toda forma, os dados químicos dos sedimentos não demonstram o quanto os contaminantes estão biodisponíveis. Testes toxicológicos laboratoriais podem indicar essa biodisponibilidade, mas tais avaliações não refletem necessariamente as condições do campo. Além disso, os organismos testados não refletem a sensibilidade de toda comunidade bentônica, de modo que

somente a aplicação *in situ*, pode ajudar a mitigar esta limitação. Assim, a confiança de um desses parâmetros, isoladamente para avaliar os efeitos adversos torna problemática a caracterização dos riscos ambientais. Ainda assim, o conjunto das informações, além dos testes na avaliação, fornecem dados necessários para boas conclusões.

Na Europa, são utilizados os padrões da holandesa (IADC/CEDA) e o Padrão Canadense de Qualidade -CCME (McLaren, 1993; Turner & Millward, 2002). Esses padrões são baseados em efeitos biológicos sobre um leque de organismos em um determinado tipo de sedimento, mas é improvável a extrapolação desses dados para diferentes tipos de sedimento, por questões de representatividade. A ressuspensão e biodisponibilidade de contaminantes, ligados aos sedimentos na coluna de água, são importantes fatores considerados pelas agências normatizadoras de guias de qualidade.

O método da *United States Environment Protection Agency* - USEPA inclui testes de longa e curta duração de exposição para avaliação de sobrevivência, desenvolvimento e reprodução de anfípodas, os bioindicadores adotados, melhorando a acurácia e precisão da avaliação, através da comparação entre as concentrações dos metais e os resultados observados nos testes biológicos. Essa instituição vem incentivando o uso de testes biológicos em sedimentos para interpretar também os padrões de contaminantes “não tóxicos em quantidades tóxicas” (USEPA, 1998). Como consequência, elevados níveis de contaminação no sedimento, derivados de testes *in situ* ou no laboratório, são provavelmente suficientes para agir no sentido de prevenir a degradação da comunidade bentônica não analisada.

Através do Programa Nacional de Níveis e Tendências (NS&T) da norte-americana *National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA foi desenvolvido um GQS informal, devido às dificuldades para estimar a significância toxicológica de concentrações químicas em sedimentos. Desenvolvendo trabalhos regionais em toda América do Norte, a NOAA tem utilizado seu GQS para comparar os graus de contaminação associados às constatações de efeitos adversos sobre bioindicador. Todavia, a NOAA destaca que seu guia em vigência não é usado como norma regulatória ou padrão, mas como indicação informal para interpretar dados químicos de análises de sedimentos, para predição de efeitos tóxicos (NOAA, 2006). No GQS da NOAA os dados foram ordenados em concentrações ascendentes de espécies metálicas associadas aos efeitos adversos observados em bioindicador escolhido e os níveis médios de 10% e 50% de casos de efeitos adversos foram identificados para cada espécie química (Long & MacDonald, 1998). Na USEPA (1998), a percentagem de casos denominada *Effects Range-Low* - ERL, (Intervalo de Efeito - Baixo), corresponde às concentrações metálicas abaixo das quais efeitos adversos raramente ocorrem. A percentagem

de 50% designa *Effects Range–Median* - ERM (Intervalo de Efeito – Médio) correspondendo às concentrações metálicas acima das quais efeitos adversos frequentemente ocorrem. A NOAA usa a designação ERL para Efeitos Possíveis e ERM como Efeitos Prováveis.

No GQS adotado no Canadá, através Guia de Qualidade de Sedimentos Nacional ou Provincial (Stackelberg & Menzie, 2002), é estabelecido um limiar biológico referente a organismos invertebrados, relativo às concentrações dos contaminantes. Para sua validação foram realizadas simulações objetivando demonstrar se a metodologia apresentava falhas na amostragem ou nos métodos estatísticos empregados. Portanto, essa metodologia baseia-se exclusivamente em relações estatísticas e matemáticas, interessando o comportamento de organismos invertebrados em relação às concentrações dos contaminantes.

Simpson *et al.* (2005) propuseram um GQS para Austrália e Nova Zelândia (*Handbook for Sediment Quality Assessment*), que consideraram como *Guia Interino*, argumentando que o detalhamento, interpretação, e aplicação de guias, são geralmente inadequados.

Na Noruega, o “*Marine Habitat Committee - ICES CM 2003/E:04 Ref. ACME – 2003, Report of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution*”, chama a atenção para as dificuldade de visualização entre os dados químicos e os efeitos biológicos. A Rede Européia de Pesquisa em Sedimentos - SEDNET, que objetiva produzir um guia integrado para gerenciamento de sedimentos em bases sustentáveis, apresenta uma revisão sobre os principais pontos discutíveis relacionados às vantagens e desvantagens dos métodos e técnicas até então utilizadas, baseadas principalmente nas observações de Ingersoll *et al.* (1997) e Burton (2002). Esses autores destacam que as diversas metodologias empregadas para compor um GQS não permitem uma análise crítica definitiva dos principais guias e métodos relacionados à confiabilidade, sendo necessário exibir quais as ferramentas e critérios que foram usados para predizer a toxicidade e outros efeitos relacionados à concentração de contaminantes, tais como:

#### 1 – Dados químicos de *background*

Essas avaliações baseiam-se na comparação de concentrações de espécies químicas metálicas em sedimentos contaminados com uma referência padronizada de sedimentos isentos de contaminação antropogênica. Dentre as vantagens podem ser consideradas a existência e simplicidade das referências disponíveis, sem necessidade de testes de toxicidade. Dentre as desvantagens contam-se a dificuldade de definir o sedimento de referência a ser

adotado e seu local específico, a não inclusão de dados sobre a biodisponibilidade na avaliação, e as dificuldades para definir o *background* dos sedimentos.

## 2 – Critérios de Qualidade de Água

Estes critérios utilizam medidas de concentrações de metais em águas intersticiais de sedimentos que são comparadas a padrões de qualidade. Como vantagem é indicada a utilização de dados toxicológicos localmente estabelecidos, e como desvantagens a dificuldades envolvendo a amostragem e análises de águas intersticiais, e a suposição de que os organismos locais tenham a mesma sensibilidade dos padrões comparados.

## 3 – Equilíbrio de partição sedimento/água

É recomendada a combinação de dados USEPA de qualidade de águas junto com cálculos de equilíbrio de partição, para se obter concentrações de contaminantes nos sedimentos, que forneçam dados de concentração equivalente na água. Apresenta como vantagens o uso de dados toxicológicos estabelecidos, medição do  $C_{org}$ , utilização de dados conhecidos de equilíbrio químico, e a eficiência para determinar que contaminantes contribuem para toxicidade. As desvantagens são muitas e se iniciam pela compreensão da rota de contaminação água intersticial, se por alimentação ou por via particulada. Alguns coeficientes são considerados não bem definidos, e a presença de misturas não é contemplada.

## 4 – Ensaio biológicos em sedimentos

Esses ensaios são feitos com animais bentônicos, expostos em diferentes situações desde sedimentos considerados não contaminados a fortemente contaminados. A resposta do bioindicador é relacionada à composição do sedimento escolhido como padrão, e desta forma é construída uma curva de dose-resposta. Essa metodologia tem como vantagem fundamental o fato de ser tecnicamente aceitável e legalmente defensável, pois identifica os problemas dos sedimentos e não requer prévio conhecimento dos mecanismos de sobrevivência dos organismos bentônicos. As desvantagens incluem as dificuldades de relacionar causas com efeitos e, dessa forma, testar efeitos crônicos, a dosagem dos sedimentos, e a grande quantidade de trabalho para examinar misturas e dosagens que podem ocorrer no meio ambiente.

## 5 – Faixas e níveis de efeito (ERL/ERM e PEL/TEL)

Análises estatísticas, dados químicos e biológicos têm sido usados para determinar a concentração abaixo da qual os efeitos são raramente observados (ERL) e as concentrações acima das quais a incidência de efeitos são elevadas (ERM). A vantagem dessa metodologia é que pode ser empregada com constituintes químicos, dispondo-se de uma base de dados, sem necessidade de conhecimentos prévios. As desvantagens incluem a necessidade de uma boa quantidade de dados, e não se podem discriminar todos os efeitos contaminantes.

## 6 - Os Efeitos Limiares Aparentes (Apparent Effects Thrshold –AET)

Este método usa dados de campo, concentrações químicas em sedimentos e um bioindicador, relacionando estatisticamente a concentração de um particular contaminante com um efeito biológico significativo. Por essa via, é possível desenvolver critérios para contaminantes usando medidas de efeitos que podem ser estatisticamente avaliadas, uma vez que os efeitos biológicos sempre ocorrem acima do AET. As desvantagens incluem a dificuldade de se dispor uma consistente base de dados, o fato que os resultados podem ser fortemente influenciados por compostos tóxicos não conhecidos, os métodos de ensaios biológicos podem não refletir efeitos crônicos, impedindo o estabelecimento de níveis de efeito bem definidos e seguros, até porque os mecanismos de contaminação não separam efeitos individualizados sobre a biota.

## 7 – Tríade da Qualidade dos Sedimentos

Esta metodologia é baseada em correspondências entre as medidas dos contaminantes nos sedimentos em ensaios biológicos, para determinar a toxicidade *in situ* e a alteração ou efeitos sobre as comunidades residentes. A vantagem metodológica é a utilização de três diferentes medidas, não requerendo conhecimento prévio sobre o ambiente em investigação, podendo ser considerado qualquer contaminante, permitindo avaliar os efeitos agudos e crônicos sobre a biota. Dentre as desvantagens é indicada a necessidade de se dispor de uma extensa base de dados, e o fato de que os critérios estatísticos e metodológicos ainda não foram bem desenvolvidos.

## 8 – Métodos ecotoxicológicos para estabelecimento de critérios de qualidade de sedimentos.

Ingersoll *et al.* (1997) e Burton (2002) chegaram à conclusão que esses métodos são os mais adequados para avaliação da qualidade geoquímica de sedimentos e que, dentre eles, a melhor aproximação de avaliação foi desenvolvida por Long *et al.* (1995) e Long &

MacDonald (1998). Nesse caso, foram utilizados critérios químicos e biológicos para modelagem em laboratório e estudos de campo, não só na América do Norte, mas em outros países. As concentrações químicas foram utilizadas para estabelecer o ERL e ERM. Os cálculos do Nível de Efeitos Limiar (*Threshold Effects Levels* – TEL) e Nível de Efeito Provável (*Probable Effects Levels* - PEL) incorporam valores de concentração dos poluentes associados a níveis de efeito adverso biota. Valores de ERL e ERM, que se referem a efeitos adversos constatados sobre o bioindicador adotado, são usados para correlacionar com faixas de concentrações dos contaminantes, nos níveis: Raro (< 10%); Ocasionalmente (> 25%); Frequentemente (> 70%).

Testes comprovaram que 40 – 60% das amostras com valores acima do ERM ou do PEL revelaram-se muito tóxicas para a sobrevivência de anfípodas. A probabilidade de sobrevivência de anfípodas revelou 74-88% de mortalidade, em amostras com valores >10 ERM ou >25 PEL. Onde concentrações de contaminantes se situaram abaixo do ERL ou do TEL, a incidência de efeitos adversos é geralmente <16% dos casos. Desta forma, Ingersoll *et al.* (1997) e Burton (2002) consideram os padrões ERL/ERM e TEL/PEL, que são assemelhados, eficientes e conservativos, mostrando-se confiáveis para utilização. O ERL/ERM, sendo mais simples para ser operacionalizado, recebeu a melhor avaliação e foi considerado o mais promissor de todos os métodos.

Simpson *et al.* (2005) reconheceram que com a utilização de múltiplas e consistentes linhas de evidência, e com uma avaliação integrada e revisada, um GQS pode corresponder a uma melhor aproximação na avaliação da qualidade dos sedimentos. Tal integração incluiria dados de avaliação ecológica, dados geoquímicos (concentração de espécies químicas, contaminantes solúveis, concentração de contaminantes nas águas intersticiais, determinação de substâncias orgânicas poluentes, determinação de compostos voláteis de enxofre), testes de toxicidade, bioacumulação, biomagnificação e estrutura da comunidade bentônica. Finalmente, Burton (2002) e Chapman *et al.* (2002). enfatizam que um GQS deve ser usado como parte de uma avaliação holística. O balanço de múltiplas linhas de evidência relacionadas a uma avaliação ecológica serve para ajudar o gerenciamento ambiental dos ecossistemas através da análise de qualidade de seus sedimentos.

No Brasil, Silvério *et al.* (2006), após uma análise crítica sobre padrões de GQS, colocam em evidência que a aplicação dos valores-guia da qualidade dos sedimentos (VGQS) apresenta limitações quanto a predição de toxicidade para a saúde humana, e indicam que esses valores servem como orientadores da toxicidade de sedimentos, devendo entretanto ser empregados juntamente com outras linhas de evidência, em etapas integradas e hierárquicas.

Para a avaliação das contaminações antropogênicas em ecossistemas, Mozeto *et al.* (2006) classificam os VGQS em dois tipos:

- Os que se apóiam no equilíbrio de partição de contaminantes;
- Os que estão embasados, empiricamente, em dados de concentração química dos contaminantes e dos efeitos biológicos observados. Nesse segundo tipo, os modelos são similares e envolvem valores limiares como: TEL (Nível Limiar de Efeitos) e PEL (Nível Limiar de efeito provável); ERL e ERM; TEC (*threshold effect concentration* - concentração de efeito limiar) e PEC (*probable effect concentration* - concentração de efeito provável), assinalados por diversos autores (Long & Morgan, 1991; Buchmann, 1999; MacDonald *et al.*, 2000; Burton, 2002; Wenning *et al.*, 2004).

De uma forma geral, nos VGQS de limiar de efeitos, são feitas previsões de toxicidade para a fauna dos sedimentos, porém sem especificação sobre as variações de biodisponibilidade dos contaminantes. Dessa forma, Mozeto *et al.* (2006) avaliam que esses VGQS, embora adequados para caracterizar o potencial tóxico da carga de contaminantes nos sedimentos, sofrem limitações se aplicados para avaliação de qualidade dos sedimentos objetivando a saúde humana e dos ecossistemas. Por essa razão, esses autores propõem abordagens integradas e hierarquizadas, combinando várias linhas de evidência, para avaliação da qualidade dos sedimentos, seguindo sistemas similares divulgados pela rede europeia *European Sediment Research Network* - SedNet, com base em proposições inicialmente fundamentadas por Chapman *et al.* (1999), Calmano (2001), e Ahlf *et al.* (2002).

O modelo proposto Mozeto *et al.* (2006), faz uso das linhas de evidência físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas, sendo denominado Avaliação Integrada e Hierárquica da Qualidade dos Sedimentos – AIHQS, e o Projeto QualiSed, conforme procedimentos hierarquizados, culminando no estabelecimento de classes de qualidade, através da definição dos sedimentos em: ótimo, bom, regular, ruim e péssimo.

Em síntese, nos GQS usados para fins regulatórios ou de definição de qualidade de sedimentos em reservatórios de água para consumo público, os procedimentos metodológicos devem ser realizados com todas as ferramentas de evidências de qualidade, por etapas consecutivas e hierarquizadas. Os critérios propostos nesta pesquisa visam compor um GQS particularizado, comparando-se as concentrações de espécies químicas inorgânicas, a partir de amostras de assoalho sedimentar e de perfis sedimentares de fundo do rio Botafogo e Canal de Santa Cruz. A metodologia, acompanhadas de dados geocronológicos e de isótopos de carbono e nitrogênio, permitirão traçar um quadro evolutivo da carga de contaminantes, para

predição de seu potencial tóxico para o ecossistema, fazendo-se uso de comparações com padrões e guias de qualidade de sedimentos internacionais mais recomendados.

#### 1.2.12.1 – PADRÕES GEOQUÍMICOS DE QUALIDADE

##### 1.2.12.1.1 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O compartimento sedimentar representa o maior reservatório de concentração de MP nos sistemas aquáticos sendo assim, o maior vetor natural de acumulação de contaminações passivas. Esse enriquecimento em contaminantes tem sido amplamente estudado, uma vez que essas espécies químicas metálicas podem ser liberadas para as águas por processos bioquímicos, bioturbação, ou por dragagem, podendo resultar em efeitos adversos à saúde ambiental (Daskalakis & O'Connor, 1995; Long *et al.*, 1995). Nesse contexto, o enriquecimento de MP em sedimentos constitui uma ameaça ambiental exigindo, para avaliações dos riscos para a biota, o estabelecimento de padrões comparativos em termos de concentrações relativas. Nesse sentido, Gresens (1967) *apud* Silva (2006) estabeleceu a relação entre os contaminantes e o valores de *background* as concentrações médias de espécies químicas nas seções mais inferiores.

O conceito de Fator de Enriquecimento nos Sedimentos – FES foi introduzido por Kemp & Thomas (1976), sendo considerado um exemplo de aproximação na avaliação de concentração de elementos químicos em sedimentos, e é calculado pela expressão:

$$FES = \frac{(Cz / Alz - Cb / Alb)}{Cb / Alb}$$

onde:

$Cz$  = concentração do elemento na amostra;

$Cb$  = concentração de *background* do elemento considerado (correspondente à época pré-industrial);

$Alz$  = concentração do Al na amostra;

$Alb$  = concentração de Al nas camadas mais inferiores de perfis (*background*).

Kehrig *et al.* (2003) realizaram pesquisas sobre os contaminantes Hg, Cr, Cu, Pb, Zn, Cd em sedimentos utilizando o *background* local como referência comparativa, conforme a expressão:

$$FES = \frac{(Metal)_i - (Metal)_n}{(Metal)_n}$$

Onde:

(Metal)<sub>i</sub> = concentração do metal na amostra;

(Metal)<sub>n</sub> = concentração de *background* do metal da referência, da área estuarina.

Dentro dessa temática, entretanto, o Comitê Moscovita para a Proteção do Meio Ambiente e Recursos Naturais - MOSKONPRIRODA (Ilyinsky *et al.*,1998), consideram amostras de solos em seu monitoramento. Para determinação dos níveis de poluição, utilizam o critério de *concentração química* (K<sub>c</sub>), conforme a relação:

$$K_c = C / C_o$$

Onde:

C = teor da espécie química no solo

C<sub>o</sub> = valor de *background* regional dessa mesma espécie química.

Os valores de K<sub>c</sub> definem o *Índice de Poluição* (Z<sub>c</sub>). Para uma área considerada, o índice geral de poluição é obtido pela soma dos coeficientes de concentração dos elementos químicos, sumarizada pela equação:

$$K_c = \sum_{j=1}^N Z_c$$

Onde:

N = número de elementos químicos considerados.

J = 1, número inicial de elementos químicos.

Cholakova (2004) estabeleceu um *Coefficiente de Concentração* (K<sub>c</sub>) para avaliação dos níveis de poluição nos sedimentos de fundo na bacia do rio Iskar (Bulgária). O K<sub>c</sub> corresponde à razão entre o teor médio de um determinado elemento químico e o *background* deste mesmo elemento em outros rios da Bulgária.

Hakanson (1980), de forma mais específica, estabeleceu o Fator de Contaminação – CF para estimar o nível da poluição antrópica causada por MP em sedimentos fluviais, calculado através da razão entre as concentrações do elemento considerado no sedimento em relação àquelas deste mesmo elemento em seu nível de base natural ou *background*, no sentido do conceito de Gresens, segundo a expressão:

$$CF = C_{metal} / C_{background}$$

Onde:

C<sub>metal</sub> = concentração do MP no sedimento analisado

C<sub>background</sub> = concentração do MP em período pré-industrial

Este método permite visualizar se a concentração do metal excede ou não seu valor no padrão de background, conforme as seguintes interpretações:

$CF < 1 \Rightarrow$  inexistência de poluição

$CF = (1-3) \Rightarrow$  contaminação moderada

$CF = (3-6) \Rightarrow$  contaminação considerável

$CF > 6 \Rightarrow$  alta contaminação

Na proposição de Ray *et al.* (2006) o CF é similar ao de Hakanson (*op. cit.*), porém o *background* adotado corresponde à concentração média dos metais em folhelhos, conforme dados de Turekian & Wedepohl (1961), e o nível de poluição (PLI) baseia-se no método de Tomlinson *et al.* (2006), de acordo com a expressão:

$$PLI = \sqrt[N]{(CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_N)}$$

Onde:

*PLI (Pollution Load Index)* = Índice de Carga de Poluição;

*N* = número de metais considerados;

*C<sub>metal</sub>* = concentração do metal no sedimento;

*C<sub>background value</sub>* = concentração do metal, conforme valor da referência.

*CF* = fator de contaminação

Por essa metodologia, conclui-se:

$PLI < 1 \Rightarrow$  ambiente não poluído

$PLI > 1 \Rightarrow$  ambiente contaminado.

As evidências de que os elementos-traço costumam estar associados aos argilominerais, Fe ou MO, culminaram na necessidade de normalização para equalizar a influência dessas frações constituintes dos ST em relação à concentração dos MP.

O Fe é utilizado por muitos autores como normalizador geoquímico (Liu *et al.*, 1999), porque está associado às partículas finas, tem comportamento geoquimicamente similar a outros metais traço, e sua concentração natural nos sedimentos tende a ser uniforme (Daskalakis & O'Connor, 1995).

Birch (2003) adotou o Fe como normalizante na avaliação de ambientes sedimentares, estabelecendo também um conceito de Fator de Enriquecimento (FE), através da seguinte expressão:

$$FE = \frac{(Me/Fe)_{amostra}}{(Me/Fe)_{valores.médios.folhelho}}$$

Onde:

*Me* = concentração do metal

*Fe* = concentração de Ferro

*Valores médios, folhelho* = padrões de Krauskopf & Bird (1995)

O FE indica quando a concentração do metal contaminante está ou não enriquecida em relação aos valores considerados de *background* geoquímico da crosta. Por esse conceito, foram indicados os seguintes intervalos de valores para avaliação do enriquecimento (FE) dos contaminantes:

- $\leq 1 \Rightarrow$  não enriquecimento
- 1 a 3  $\Rightarrow$  pouco enriquecimento
- $> 3$  a 5  $\Rightarrow$  moderado enriquecimento
- $> 5$  a 10  $\Rightarrow$  enriquecimento moderadamente severo
- $> 10$  a 25  $\Rightarrow$  enriquecimento severo
- $> 25$  a 50  $\Rightarrow$  enriquecimento muito severo
- $> 50 \Rightarrow$  enriquecimento extremamente severo

Santos *et al.* (2004) aplicaram o conceito de Fator de Enriquecimento (FE) de Birch (*op. cit*) para a avaliação da contaminação em sedimentos estuarinos da Laguna dos Patos, utilizando como padrão de *background* a concentração média crustal de espécies químicas como referenciadas em Wedepohl (1971). Empregam o Fe como normalizante, tal como usado por Daskalakis & O'Connor (1995) e Liu *et al.*, (2000).

Acevedo-Figueroa *et al.* (2006) também adotam o Fe como normalizador em estudos sobre sedimentos de lagunas estuarinas de Porto Rico, considerando para avaliação da contaminação o FE (Fator de Enriquecimento), utilizando como padrão de *background*, a média das concentrações indicadas por Krauskopf & Bird (1995), através da equação:

$$FE = \frac{\frac{Me}{Fe}(amostra)}{\frac{Me}{Fe}(folhelho)}$$

Silva *et al.* (2006), na avaliação de sedimentos estuarinos do sistema Santos-Cubatão, utilizam a mesma metodologia de Birch (*op. cit.*), porém adotando o Li como elemento normalizador, porque sua distribuição se mostrou uniforme na área estudada.

Thomas & Meybeck (1996) propuseram a normalização pelo Al, considerando a importância da fração argila nos ST. O Al, habitualmente inerte nos sistemas aquáticos, está principalmente associado aos argilominerais, ainda que possa fazer parte, eventualmente, da composição de outros aluminossilicatos. Esses autores assinalaram que essa correção somente é válida para elementos-traço que tenham forte correlação linear com o Al. No cálculo do Fator de Enriquecimento do Sedimento – FES é utilizada a mesma expressão de Kemp & Thomas (1976), ou seja:

$$SEF = \frac{(C_z / Al_z - C_b / Al_b)}{C_b / Al_b}$$

onde:

$C_z$  = concentração do elemento na amostra  $z$

$Al_z$  = concentração do Al na amostra  $z$

$C_b$  e  $Al_b$  = concentração do elemento e do Al em sedimentos mais profundos, correspondentes a idades pré-industriais.

Estes autores assinalam ainda que na impossibilidade da utilização de valores de *background* locais ou regionais, podem ser utilizados os padrões de médias crustais.

Yau & Gray (2005) avaliaram um FES sem utilização do Fe como normalizante, pois este metal na área investigada era um poluente. Porém, os valores de *background* foram determinados a partir de dados regionais, empregando como referência os valores germânicos de qualidade de sedimentos (*German Sediment Quality Target Values*).

A USEPA, dentro do *Monitoring and Assessment Program* – MAP, após significativa e extensa pesquisa nos sedimentos dos estuários do Golfo do México, escolheu como normalizador o Al, com base na hipótese, posteriormente confirmada, que a concentração deste metal é muito consistente e uniforme (Summers *et al.*, 1996).

Fávaro *et al.* (2006) utilizou o FE para verificar se sedimentos de uma lagoa ficaram mais enriquecidos em metais do que as rochas fonte circundantes, obtendo os valores através da razão da concentração do metal analisado nos sedimentos e o teor dos elementos na rocha, sendo ambos normalizados pelo teor de Al. Estabeleceram intervalos onde se verificam para cada elemento analisado, se houve perda ou ganho em relação ao conteúdo da rocha. Justificam o uso do Al como normalizador por se tratar de um elemento praticamente imóvel durante o intemperismo.

Mil-Homens *et al.* (2006) fazendo um levantamento sobre a história da poluição na plataforma marinha portuguesa, provenientes de influxos industriais dos rios Ave-Douro, Lis e Mira sobre a costa, utilizaram o FE como um indicador para refletir o grau de contaminação ambiental comparativamente aos valores de *background* considerados representativos para sedimentos não contaminados conforme critérios definidos em Feng *et al.* (2004) para um rio chinês. A fórmula utilizada foi:  $FE = (Met/Al)_{amostra} / (Met/Al)_{background}$  destacando que o Al foi empregado elemento como normalizador.

Silva *et al.*, (2006) citam e utilizaram o FE baseado na relação de Gresens, empregando o valor de *background* geoquímico regional, calculado a partir dos valores médios das concentrações dos sedimentos das camadas mais inferiores de perfil testemunhado, como sugerido por Thomas & Meybeck (1996), segundo a expressão:

$$FE = (Ci/Cr)_{amostra} / (Ci/Cr)_{background}$$

Onde:

Ci = concentração do elemento de interesse na amostra

Cr = concentração de *background* do elemento normalizador (Li).

#### 1.2.12.1.2 - ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO

Silvério *et al.* (2006) destacam que a partição dos elementos metálicos entre a água (fase dissolvida) e as partículas dos sedimentos favorece estas últimas, sendo este efeito mais conspícuo quanto mais fina a fração detrítica, havendo assim acumulação de espécies químicas na superfície dessas partículas, fenômeno denominado de geoacumulação.

Diversos autores, dentre os quais Cardoso (2000), Moreira (2002), Silva *et al.* (2002) e Soares *et al.* (2004), utilizam o Índice de Geoacumulação - Igeo (definido por Muller, 1979 *apud* Soares *et al.*, *op cit*), para avaliar a intensidade de contaminação em sedimentos. Este índice estabelece uma razão entre as concentrações dos metais contidos nos sedimentos locais e um valor referencial de base tomado como padrão (Turekian & Wedephol, 1961), equivalente a valores médios globais, sendo calculado pela expressão:

$$I_{GEO} = \log_2 C_n / (1,5 \times C_b)$$

Onde:

Cn = concentração do elemento na fração < 0,062 mm do sedimento

Cb = concentração média padrão de *background* da espécie química

1,5 = fator para suavização das flutuações do *background* causadas pelas variações litogênicas.

Os valores são classificados em 7 níveis ascendentes de contaminação em intervalos que variam de 0 a 6 (Tabela 2), onde o nível mais alto corresponde a um enriquecimento de 100x em relação ao valor padrão de *background*.

Tabela 2 - Classificação dos Igeo de Müller (1979) *apud* Soares *et al.* (2004).

INTENSIDADE DE POLUIÇÃO	I <sub>geo</sub>	CLASSE
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 - 5	5
Fortemente poluído	3 - 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 - 3	3
Moderadamente poluído	1 - 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 - 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Marins *et al.* (2004) destacaram que o I<sub>GEO</sub> conferiu maior comparabilidade aos estudos de poluição de sistemas aquáticos por metais pesados, onde a poluição foi estimada através da relação entre as concentrações de espécies metálicas nesses ambientes em relação à média de concentração dessas mesmas espécies em período pré-industrial. Tal relação foi denominada de Fator de Enriquecimento do Metal. Os padrões do período pré-industrial correspondem ao *background* regional, e são obtidos a partir de amostras provenientes de perfis sedimentares testemunhados. Reformulando a conceituação original do I<sub>geo</sub>, esses autores consideraram mais adequada a adoção de valores regionais de *background*, que a de valores médios tipo Clark ou de “folhelho”. Os padrões pré-industriais para espécies metálicas se referem ao período anterior a 1950, e devem ser estabelecidos a partir de amostras de perfis sedimentares com profundidades entre 0,5 m a 1 m, considerando a taxa de sedimentação média dos estuários (0,11 a 0,98 cm/ano) da Costa Leste Brasileira.

Marins *et al.* (2004) estabeleceram o Índice de Geoacumulação Regional (I<sub>georeg</sub>) baseado em dados de *background* geoquímico regional de Hg da costa leste brasileira,

destacando a inadequabilidade de dados de média mundial. Citam e utilizam como base a fórmula de Muller (1979), ou seja:

$$I_{georeg} = \frac{\text{Log}(C_n / B_{reg}) / 0,31}{1,5}$$

Onde:

$C_n$  = a concentração do espécie química (Hg) em ST ou na fração < 63  $\mu\text{m}$ )

$B_{reg}$  = *background* geoquímico regional

1,5 = fator de correção para variação dos sedimentos

0,301 = fator de conversão do log base x para log base dois, como originalmente proposto.

Esse índice estabelece sete classes, onde o valor unitário indica ausência de enriquecimento e o valor máximo (7), reflete um enriquecimento de 200x o *background* regional.

#### 1.2.12.1.3 – PADRÕES DE TOXICIDADE

Desde algum tempo sedimentos contaminados têm sido objeto de interesse mundial, estando associados a efeitos agudos e crônicos na vida aquática. Sedimentos são os mais importantes hospedeiros de compostos químicos tóxicos persistentes e bioacumulativos, os quais constituem uma ameaça à ecologia e à saúde humana. Já foram documentados efeitos adversos na biota a partir de contaminantes acumulados em sedimentos de sistemas aquáticos, que incluem desde o apodrecimento em barbatanas, lesões na pele, aumento da frequência de tumores, e alteração na reprodução de peixes, decréscimo na biodiversidade dos ecossistemas, além da bioacumulação e transferências na trama trófica (Armitage,1997).

Nesse estudo foram adotados padrões de contaminação da USEPA (1998), definidos por Long *et al.*(1995, 1998) e referentes às nove principais espécies químicas relacionadas à poluição antrópica, adotando-se os mesmos critérios de definição dos limiares ERL e ERM (Tabela 3). Dentro desse contexto, em relação à concentração específica de um determinado contaminante, os sedimentos são considerados: Bons  $\Rightarrow \leq$  ERL (todos os valores); Intermediários  $\Rightarrow >$  ERL e  $<$  ERM (se alguns valores se enquadram nesse padrão); Pobres  $\Rightarrow >$  ERM (se alguns valores excedem esse limiar).

Tabela 3 - Valores limites de ERL e ERM (USEPA, 1998)

Contaminantes metálicos em sedimentos (ppm)		
METAL	ERL	ERM
Arsênio (As)	8,2	70
Cádmio (Cd)	1,2	9,6
Cromo (Cr)	81	370
Cobre (Cu)	34	270
Chumbo (Pb)	47	220
Mercúrio (Hg)	0,15	0,71
Níquel (Ni)	21	52
Prata (Ag)	1	3,7
Zinco (Zn)	150	410

Este método de caracterização toxicológica de sedimentos não avalia efeitos sinérgicos e interativos de outros analitos ou misturas, bem como efeitos mitigantes de complexação orgânica que possam diminuir a toxicidade dos sedimentos. Todavia, acertadamente, a USEPA considera que ele provê uma perspectiva uniforme de avaliação de níveis de contaminantes.

Segundo a NOAA (2005), os GQS compõem um termo coletivo de valores interessando diferentes concentrações de contaminantes em sedimentos, sem específica predição de efeitos biológicos adversos. Assim, MacDonald *et al.* (2000) destacam o uso do Quociente Médio ERM - ERM<sub>q</sub>, calculado pela divisão de cada contaminante pelo respectivo valor de ERM, somando-se os resultados de todos os contaminantes detectados e dividindo-se pelo número de contaminantes, segundo a expressão:

$$ERM_q = \left[ \frac{\sum \frac{C_n}{ERM_n}}{N} \right]$$

Onde:

ERM<sub>q</sub> = Quociente Médio ERM

C<sub>n</sub> = concentração do contaminante (n)

ERM<sub>n</sub> = valor de ERM do contaminante (n)

N = número de espécies químicas (contaminantes)

Assim, são estabelecidos os seguintes intervalos de qualidade e os respectivos efeitos adversos para a biota:

- Baixo  $< 0,1 \Rightarrow$  concentrações  $\leq$  ERL  $\Rightarrow$  11 – 12 % de efeitos adversos
- Médio-Baixo = ERMq = 0,11 – 0,5  $\Rightarrow$  1-5x ERM  $\Rightarrow$  30 - 32 % de efeitos adversos
- Médio-Alto = ERMq = 0,51 – 1,5  $\Rightarrow$  6-10x ERM  $\Rightarrow$  46 - 52 % de efeitos adversos
- Alto = ERMq  $> 1,5 \Rightarrow$   $> 10$ x ERM  $\Rightarrow$  74 – 85 % de efeitos adversos

Foram ainda discutidos neste trabalho, os valores indicados no GQS Interino da Austrália e Nova Zelândia (Tabela 4) de Simpson *et al.* (2005), para efeitos comparativos.

Tabela 4 – GQS Interino (ANZECC/ARMCANZ) de Simpson *et al.* (2005)

CONTAMINANTE	IGQS - BAIXO	IGQS - ALTO
METAIS (ppm)		
Antimônio (Sb)	2	25
Cádmio (Cd)	1,5	10
Cromo (Cr)	80	370
Cobre (Cu)	65	270
Chumbo (Pb)	50	220
Mercúrio (Hg)	0,15	1
Níquel (Ni)	21	52
Prata (Ag)	1	3,7
Zinco (Zn)	200	410
METALÓIDE (ppm)		
Arsênio (As)	20	70

## CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 2.1 – LOCALIZAÇÃO

A área de pesquisa abrange a zona estuarina do rio Botafogo, incluindo além da desembocadura, parte do canal de Santa Cruz e está inclusa na faixa limítrofe dos municípios de Itapissuma, Goiana e Ilha de Itamaracá, no Estado de Pernambuco. Esse domínio ambiental circunscreve-se em um polígono tendo por vértices as seguintes coordenadas UTM: a) 297.415.41 L – 9.142.319.75 N; b) 285.483.44 L – 9.142.319.75 N; c) 285.483.44 L – 9.149.768.19 N; d) 297.415.41 – 9.149.768.19 N (Figura 4).

Esta área situa-se no extremo nordeste da Região Metropolitana do Recife – RMR e dista aproximadamente 53 km do Recife. O acesso é feito através da rodovia BR 101 no sentido Recife-João Pessoa (PB), tomando-se em seguida a PE 5, passando por Igarauçu até a sede municipal de Itapissuma. O percurso restante, 7 km a norte, é realizado por barco pelo Canal de Santa Cruz até a foz do rio Botafogo. Alternativamente, esse acesso pode ser feito através de estradas vicinais não pavimentadas, a partir da cidade de Igarauçu, que conduzem aos viveiros de camarões da Maricultura Netuno (Figura 5), situados no flanco direito da foz do rio Botafogo.

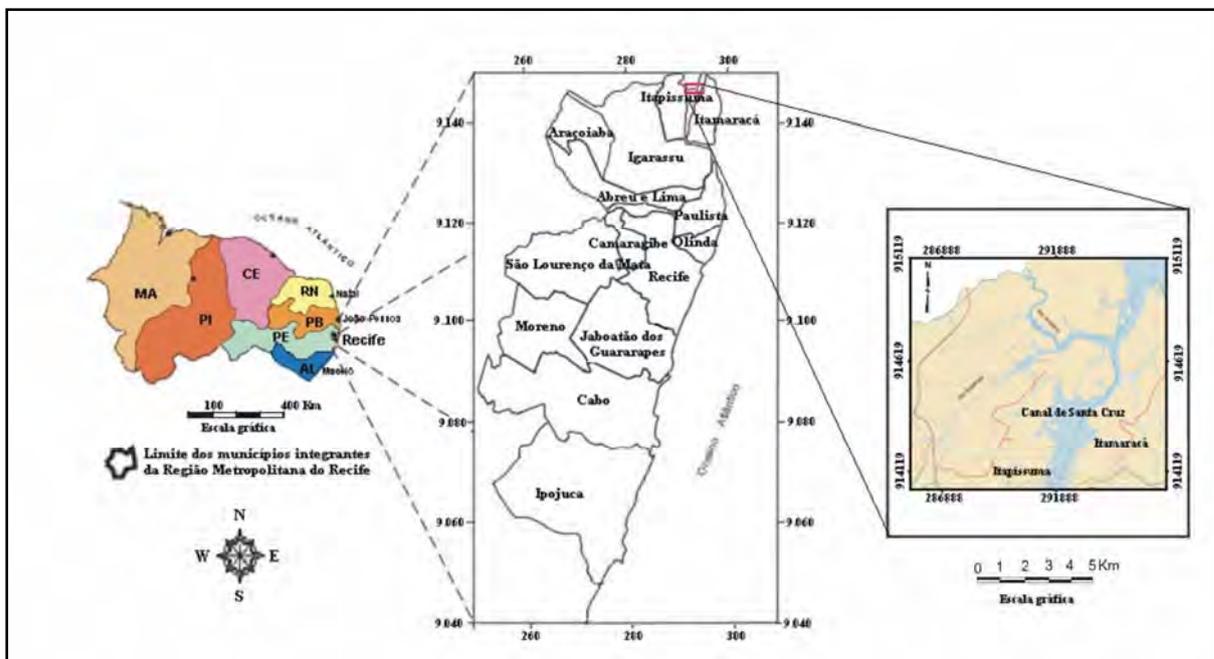


Figura 4 – Localização da área de estudos.



Figura 5 - Imagem de satélite da região da Ilha de Itamaracá adaptada do Google Earth.

## 2.2 - CONDIÇÕES CLIMÁTICAS

A RMR está sob um clima litorâneo úmido, influenciado por massas tropicais marítimas do tipo Am' segundo a classificação de Köppen, com transição para As' à medida que se distancia da costa para o continente (Andrade & Lins, 1971).

A temperatura média anual é de 25,5 °C, com média anual máxima de 29,1°C e média anual mínima de 21,9 °C (CPRM, 2003). A precipitação média anual varia de 2200 mm, nas áreas mais próximas ao litoral, até 1200 mm na parte mais a oeste do município de São

Lourenço da Mata. As variações de ano para ano oscilam entre 1.200 a 2.500 mm no litoral e entre 500 e 2.000mm nas áreas mais interiorizadas. O trimestre mais chuvoso vai de maio a julho, concentrando 47% da precipitação, enquanto que o trimestre mais seco vai de outubro a dezembro, concentrando apenas 7% da mesma.

### 2.3 – ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOMORFOLÓGICOS

Do ponto de vista geotectônico a RMR está inserida entre os terrenos Rio Capibaribe a norte e Pernambuco-Alagoas a sul, separados pelo Lineamento Pernambuco, extensa feição tectônica que corta o estado em sentido leste-oeste (CPRM, 2003). Os leitos do estuário do rio Botafogo e do Canal de Santa Cruz, estão encaixados onde se inscreve a Bacia Paraíba, que por sua vez se assenta os domínios Rio Capibaribe.

A estratigrafia da área estudada (CPRM, 2003), da base para o topo, apresenta as seguintes unidades: Formação Beberibe (Kb), Formação Gramame (Kg) e Formação Maria Farinha (Emf). Os leitos sedimentares são homoclinais, com suave mergulho para leste, incluindo estruturas tectônicas de pequeno rejeito. Sobrepostos discordantemente a essas unidades se encontram os sedimentos da Formação Barreiras (Enb) e as coberturas sedimentares neógenas.

A Formação Beberibe é composta por uma seqüência basal arenosa, neocretácea, de origem continental (leques aluviais costeiros), sendo composta por arenitos de granulação variada, com poucas intercalações de siltitos e folhelhos. A parte superior é representada por uma seqüência arenosa com cimento carbonático de origem marinha, fossilífera. Sua exposição na RMR é relativamente restrita, ocorrendo como uma estreita e sinuosa faixa de direção geral N–S, exibindo alguns afloramentos no médio curso do rio Botafogo e no rio Arataca, já próximo à confluência com o rio Botafogo (Figura 6). Sua seção inferior constitui o maior e melhor aquífero da costa norte do estado de Pernambuco, e funciona como fonte de abastecimento público e extração de água mineral através de captação por poços tubulares profundos (CPRM, 2003).

Sobreposta à Formação Beberibe, encontra-se a seqüência carbonática marinho-transgressiva da Formação Gramame, de idade maastrichtiana. Sua litologia é composta de calcarenitos, calcários siliciclásticos e calcilutitos margosos, com afloramentos localizados na Ilha de Itamaracá, e na faixa leste da área de trabalho.

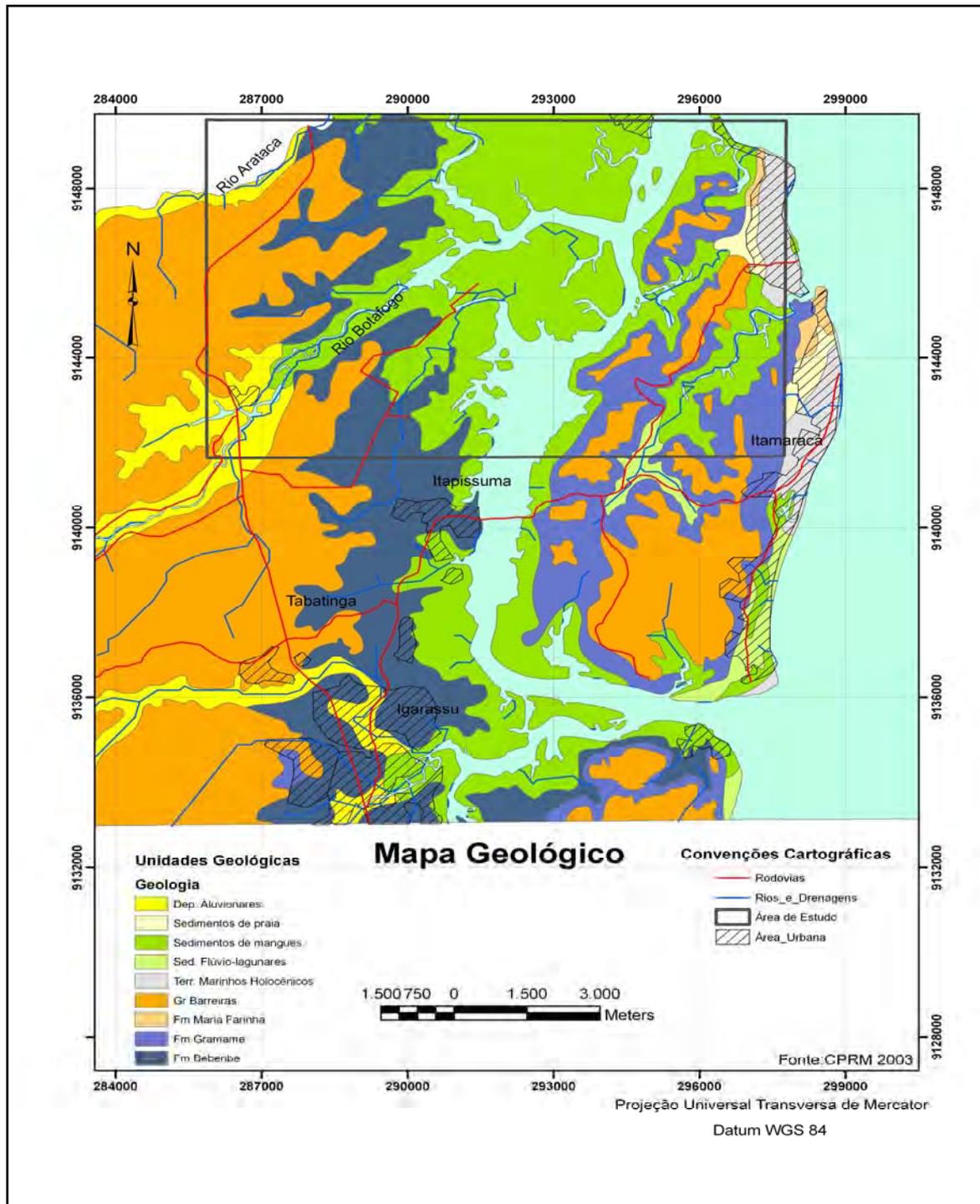


Figura 6 - Mapa geológico (CPRM, 2003) incluindo a área de estudo.

A Formação Maria Farinha, composta por sedimentos neógenos (Paleoceno-Eoceno), sobrepõe-se à Formação Gramame. Sua litologia inclui sedimentos carbonáticos marinhos, regressivos, compostos por calcários nodulares detríticos e calcilutitos, com intercalações de

folhelhos escuros e margas. Ocorrem restritas e discretas exposições desta unidade no extremo nordeste da Ilha de Itamaracá.

Os sedimentos da Formação Barreiras recobrem indistintamente terrenos do embasamento cristalino e das unidades sedimentares cretáceas (Lima Filho, 1998), geralmente com destaques topográficos em forma de colinas de topos aplainados com fortes declives. Sua área de exposição abrange a faixa oeste da área de estudo, nos domínios do médio curso rio Botafogo. Sua exposição é mais acentuada no sentido do alto vale desse rio, onde recobrem discordantemente os litótipos do embasamento cristalino. Nesse trecho, são observadas areias esbranquiçadas com estratificação cruzada de grande porte e seixos de diversos calibres, centimétricos e angulosos, caulínicos, indicando deposição continental à curta distância, provavelmente leques aluviais, em regime de forte energia.

Barbosa (2007) baseado nos estudos de Lima Filho (1998), Barbosa (2004), Barbosa & Lima Filho (2005, 2006), assinala que a anterior conceituação da Bacia Pernambuco – Paraíba - Rio Grande do Norte (Mabesoone & Alheiros, 1988, 1991, 1993) foi modificada, sendo subdividida em três bacias costeiras distintas: Bacia Pernambuco, Bacia Paraíba e Plataforma de Natal (Figura 7). A Bacia Paraíba é limitada ao sul pela Zona de Cizalhamento Pernambuco, à altura da cidade do Recife, e ao norte, pouco acima de João Pessoa, pela falha de Mamanguape (ramificação da Zona de Cizalhamento Patos).



Figura 7 – Divisão das bacias costeiras entre o Alto de Maragogi e o Alto de Touros (Barbosa & Lima Filho, 2006).

Registra ainda Barbosa (2007) que a Bacia Paraíba é dividida em três sub-bacias: Olinda, Alhandra e Miriri, separadas por altos e baixos estruturais. Inclui nesta bacia as formações: Beberibe, Itamaracá, Gramame e Maria Farinha.

Na faixa litorânea ocorrem sedimentos recentes do Neógeno, Terraços Marinheiros Pleistocênicos, Terraços Marinheiros Holocênicos, Sedimentos Flúvio-Lagunares, sedimentos Aluvionares, sendo conspicuamente representados na área pelos Sedimentos de Manguezais, incluindo argilas escuras, siltes, areias finas, carapaças de diatomáceas, espículas de espongiários, restos orgânicos e conchas. Os depósitos aluvionares distribuem-se ao longo do canal de drenagem e nas planícies de inundação do rio Botafogo notadamente em seu médio curso. São depósitos formados por materiais arenosos e areno-argilosos em áreas propensas a inundações periódicas.

Do ponto de vista geomorfológico a região litorânea norte da RMR é dominada pelo extenso domínio da Planície Costeira, que é limitada a oeste pelos tabuleiros costeiros da Formação Barreiras. É nesse compartimento geomorfológico que está inserido o baixo curso do rio Botafogo, ocupando cotas geralmente abaixo dos 10 metros. Os tabuleiros costeiros, entalhados em sedimentos da Formação Barreiras, ocupam cotas entre 30 até 100 metros. Dependendo do grau de dissecação, esses tabuleiros formam morros alongados (em alguns casos isolados e mais arredondados), com vales de fundo chato, feições essas encontradas no médio e alto curso do rio Botafogo, fora da área de pesquisa (CPRM, 2003).

## 2.4 – O RIO BOTAFOGO, O CANAL DE SANTA CRUZ E OS METAIS CONTAMINANTES

### **O rio Botafogo**

O rio Botafogo tem suas nascentes no município de Araçoiaba (PE), sendo aí denominado de Catucá. Seu curso segue para sudeste da nascente até a Barragem do Botafogo atravessando principalmente, ao longo desse percurso (50 km), terrenos do Embasamento Cristalino. A jusante desse reservatório, utilizado para abastecimento público da RMR, o curso assume sentido nordeste até a desembocadura no canal de Santa Cruz. Nesse trecho, exhibe várzeas relativamente largas, margeadas por sedimentos da Formação Barreiras, e permeia sobre arenitos da Formação Beberibe (Macêdo *et al*, 1982), nas proximidades da sua foz.

Pela margem esquerda, o Botafogo tem como principais afluentes o riacho Caiana que deságua a montante da barragem, os rios Pilão e Cumbe, que o encontram no trecho entre a barragem e a Usina São José, e o rio Arataca, que conflui próximo à sua foz. Pela margem direita, destaca-se o riacho Gil que deságua próximo à Vila Araripe e o rio Itapicuru, que faz confluência a jusante da Vila Botafogo.

Nesta bacia de drenagem localizam-se alguns núcleos urbanos de pequeno porte: a cidade de Araçoiaba e a Vila de Três Ladeiras, além de três povoados (Chã de Sapé, Vila Araripe e Vila Botafogo).

A atividade econômica predominante na bacia hidrográfica do rio Botafogo é a cultura de cana de açúcar, praticada pela usina São José, existindo ainda outras indústrias instaladas próximas ao rio Botafogo: a Companhia Agro-Industrial de Igarassu – CAII (antiga Inagro) e a Nordesclor, pertencente ao mesmo grupo da CAII, que atualmente modificou sua razão social para Arch Química do Brasil Ltda (CPRH, 2005).

A carga de poluentes antrópicos na bacia é bem importante, advinda principalmente das unidades fabris ali localizadas, de biocidas e fertilizantes utilizados nas atividades agrícolas locais, e subsidiariamente de resíduos domésticos escoados por esgotos dos pequenos núcleos populacionais existentes na bacia. A principal fonte poluidora de Hg é a CAII, fábrica de soda-cloro, pelo despejo histórico de efluentes com mercúrio nas águas do rio Botafogo, desde a sua implantação em 1963. Pouco mais a jusante da CAII, encontram-se as instalações atualmente desativadas da Milênia Agro Ciências, fábrica de pesticidas, que certamente também contribuiu como vetor de poluição sobre o rio Botafogo.

A área estuarina investigada estende-se desde as proximidades da BR-101, até o canal de Santa Cruz, com largura máxima de 1 km. É constituída por manguezais e alagados que abrigam uma fauna hoje mais reduzida devido à interferência antrópica (CPRH, 2000). O trecho do rio Arataca, próximo à sua confluência com o Botafogo, abriga pequenos projetos de aquíicultura (cultivo de ostras), havendo perspectiva de ampliação dessa atividade. No segmento final do estuário, dois grandes projetos de carcinicultura se encontram em atividade: a Maricultura Netuno (Engenho Porto e Salina, no município de Itapissuma) e, na margem esquerda (município de Goiana), a Atapuz Aquíicultura (Figura 8). A instalação desses projetos resultou no desmatamento de significativas áreas de manguezais, impactando negativamente o ecossistema.

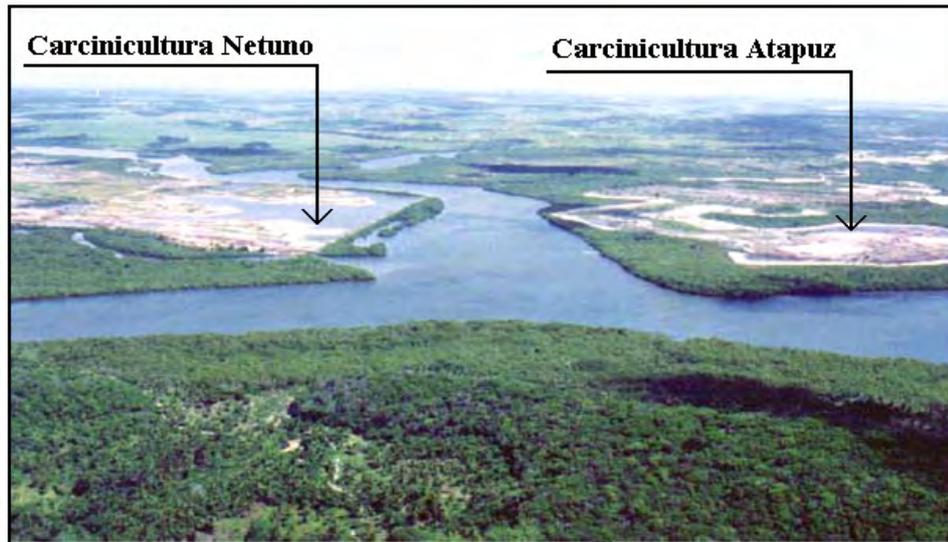


Figura 8- Projetos de carcinicultura ladeando a desembocadura do rio Botafogo no Canal de Santa Cruz (Fotografia CPRH, 2003).

### **O canal de Santa Cruz**

O canal de Santa Cruz, com uma forma de “C” aberto, separa a Ilha de Itamaracá do continente, tendo sido formado no início do Holoceno, pela ingressão de águas marinhas proporcionada por uma falha paralela à costa, que também originou a ilha de Itamaracá (Medeiros & Kjerfve, 1993).

Ao norte, esse canal se comunica com o oceano através da Barra de Catuama, cuja largura é de 1,3 km; e ao sul, através da área do Forte Orange, aí exibindo uma largura de aproximadamente 0,6 km. Sua extensão é de 21 km, largura máxima de 1,6 km, e profundidades variando de poucos decímetros (em maré baixa) a um máximo de 9m, com uma média de 4 a 5m em maré baixa (Lira, 1975). Devido a essa pouca profundidade (Figura 9), a diferença de temperatura entre as camadas inferior e superior das águas não ultrapassa 1°C, e a salinidade da camada mais profunda é sempre maior, havendo uma estratificação mais acentuada no período das chuvas. A salinidade média varia de 34‰ na estação seca, a 27‰ na estação chuvosa, resultando em um sistema considerado parcialmente misturado no inverno e bem misturado na estação seca (Macedo & Costa, 1990; Medeiros & Kjerfve, 1993).

No período invernos, há uma maior afluência de água doce proveniente dos rios adjacentes, provocando um maior aporte de nutrientes e uma diminuição do pH, oxigênio dissolvido e salinidade, tendo ainda uma maior turbidez (Macedo, (1974).



Figura 9 - Canal de Santa Cruz em sua parte rasa, onde se observa vegetação de mangue na sua margem e no plano de fundo, coqueiral na Ilha de Itamaracá.

Na parte norte do canal, a morfologia de fundo tem forma de V, enquanto na parte sul a morfobatimetria é regular, com relevo submarino suave (Macêdo *et al.*, 1982). Sobre o canal deságuam ao norte os rios Catuama, Carrapicho, Botafogo e Congo e, ao sul, Igarçu e Paripe. Assim, o canal compõe um conjunto ou sistema de estuários formados pelos seus tributários, onde predominam os bosques de mangue, sendo influenciados por marés do tipo semi-diurnas, que têm uma amplitude máxima de 1,8 m, podendo alcançar nas marés de sigízia a altura de 2,2 m, e nas marés de quadratura 1,1 m (Medeiros & Kjerfve, 1993).

### **O ecossistema estuarino**

Os manguezais ocupam uma área aproximada de 36 km<sup>2</sup>, abrigando uma vegetação de mangue (Figura 10) composta essencialmente de três espécies (Shuler *et al.*, 2000): *Rizophora mangle* (mangue vermelho), *Avicennia shaueriana* (mangue preto) e *Laguncularia racemosa* (mangue branco). Prados de fanerógamas marinhas e várias espécies de algas bentônicas e planctônicas proporcionam uma elevada produtividade biológica na área costeira associada (Eskinazi-Leça & Barros, 2000).



Figura 10 - Trecho do rio Botafogo com vegetação de mangue nas margens

A diversificada biota no estuário, tendo os manguezais como berçário natural para peixes, moluscos, etc., inclui áreas de nidificação de aves. Além de organismos que compõem o plâncton estuarino, ocorre na área uma espécie de peixe-boi marinho (*Trichechus manatus*), ameaçada de extinção (Eskinazi-Leça & Barros, 2000 e Mello & Tenório, 2000).

Na área estuarina, que abrange o baixo curso do rio Botafogo e o Canal de Santa Cruz, são desenvolvidas atividades pesqueiras e carcinicultura, e 8 das 144 espécies de moluscos aí existentes são pescadas artesanalmente e comercializadas. Essa região é a principal fornecedora de frutos do mar (ostra, sururu, marisco, peixe, camarão) para a RMR (CPRH, 2000). Nela, o município de Itapissuma é considerado o maior produtor de pescado do estado de Pernambuco, com uma produção anual de 1.660 t, representando 34,2 % do total produzido (Lima & Quinamo (2000).

Os vários compartimentos ambientais desse sistema estuarino encontram-se impactados não só pelas atividades econômicas, mas também pelo elevado crescimento populacional, a ocupação não planejada do solo e pelo crescimento da atividade turística.

### **A sedimentação**

No canal de Santa Cruz ocorre uma sedimentação predominantemente siltico-argilosa, devido à baixa hidrodinâmica das correntes CPRH (2000). A contribuição de sedimentos finos é intensificada no período chuvoso e depositada próximo das fozes dos rios do sistema

estuarino, devido à brusca diminuição de velocidade das correntes. Areias quartzosas grosseiras, com fragmentos de concha, ocorrem onde as correntes de marés apresentam maior energia de transporte. Inversamente, as frações lamosas escuras são constatadas em áreas de correntes com baixa energia (Kempf, 1971). Nesse sentido, Meyer (1996) relaciona os sedimentos de granulometria mais fina, com altos teores em MO, à zona médiolitoral, influenciada pelos manguezais. Na zona infralitoral, os sedimentos são mais grossos e com baixo teor de MO, notadamente no segmento nordeste do canal, onde as correntes de maior energia provocam a redução da sedimentação fina.

### **Metais Contaminantes**

A importância do sistema estuarino rio Botafogo/Canal de Santa Cruz, como significativa fonte de recursos pesqueiros, tem motivado justificadas preocupações no que se refere à sanidade deste ecossistema. Nesse sentido, a literatura inclui trabalhos de diversas áreas do conhecimento científico, enfocando aspectos da contaminação ambiental.

Wallner *et al.* (1986) realizaram uma avaliação pioneira das contaminações de Cu-Pb-Zn-Cd no canal de Santa Cruz e rios adjacentes, através de monitoramento utilizando a macroalga *Enteromorpha sp* como bioindicadora, chegando à conclusão que a área encontrava-se contaminada por Pb.

Contaminações por Hg foram inicialmente constatadas pela CETESB (1981) em águas, sedimentos, tecidos de peixe e ostras do canal de Santa Cruz e rio Botafogo, apontando a procedência do contaminante como da indústria de soda-cloro CAII. Meyer (1996) reconfirmou altos níveis de contaminação deste MP nos compartimentos geoquímicos do manguezal (sedimentos, material particulado em suspensão) e ostras da espécie *Crassostrea rhizophorae*, foram utilizadas como bioindicadora (Figura 11). A autora estimou que o influxo de Hg no sistema estuarino situou-se entre 22 a 35t (entre 1964 a 1986), indicando que a biodisponibilidade do contaminante é moderada e que apenas parte do Hg ficou retido nos sedimentos. O restante teria sido exportado para o mar, atmosfera, ou parcialmente acumulado em outros compartimentos ambientais, inclusive o biológico.

Lins & Wanderley (1999) desenvolveram uma extensa pesquisa geoquímica em sedimentos de fundo na área do canal de Santa Cruz e seus principais tributários. Das 61 amostras analisadas, 20 excederam o valor de 150 ppb de mercúrio (limiar ERL) e destas, 5 atingiram 1.000 ppb (limite superior de detecção do método analítico utilizado), concentradas estas últimas no rio Botafogo.



Figura 11 - Ostras de mangue *Crassostrea* encastoadas em rizóforos de mangue vermelho na pequena enseada de Lanço dos Cações.

Rocha (2000) determinou os níveis de metais traço (Pb, Cd, Co, Ni, Cu, Zn e Mn), macroelementos (Al, Fe, Ca, Mg) e MO, em sedimentos superficiais de fundo e em ostras de mangue da espécie *Crassostrea rhizophorae*. Foram assinaladas correlações positivas entre os metais traço e Al-Fe-MO nos sedimentos, ressaltando-se a biodisponibilidade apenas de Cu e Zn para as ostras. Essa investigação evidenciou que as concentrações medianas dos metais nos sedimentos e nas ostras do mangue estão dentro da faixa de normalidade, com pequenas variações sazonais que não apresentaram padrões consistentes.

Sant'anna Jr. *et al.* (2000) estimaram que parte do Hg descartado no rio Botafogo foi deslocado para o mar e parte fixado nos sedimentos estuarinos do canal de Santa Cruz, atingindo uma carga de 1,2 a 2,5t, pelo que salienta a possibilidade de danos à biota.

Sant'anna Jr. (2001) pesquisou a especiação do Hg nos compartimentos ambientais através da análise de material particulado em suspensão, das amostras de músculos de peixes, cabelo humano e da ostra *Crassostrea rhizophorae*. As ostras foram transplantadas entre dois ambientes com níveis de concentrações diferentes, para verificação da diferença de contaminantes biodisponíveis. Constatou que a contaminação no rio Botafogo apresenta condições de biodisponibilidade em Me-Hg. Foram determinadas baixas concentrações de Hg-T, tanto nos músculos dos peixes (4,6 a 167 ppb) quanto nos cabelos dos habitantes de Itapissuma (0,1 a 12,5 ppb), concentrações essas tendo sido consideradas normais.

Lima (2006) realizou monitoramento das águas e dos sedimentos no rio Botafogo, constatando diferenças não significativas nas concentrações de Hg ao longo do período

monitorado (2004–2006), tanto nas águas quanto nos sedimentos. Nos sedimentos, os teores de Hg crescem do topo para baixo (de 0 a 15cm) e tem seus valores mais altos na área de descarte e em pontos à jusante dos efluentes da CAII, diminuindo de montante para jusante. As concentrações em sedimentos de fundo, referentes a um mesmo ponto de amostragem (local de descarte do efluente da CAII), mostraram-se mais altas em relação aos dados divulgados pela CETESB (1981), passando de 0,11 µg/g para 0,24 µg/g. Para esse mesmo ponto de amostragem, as concentrações de Hg nas águas diminuíram, passando a faixa de variação de 0,3-1,81 µg/L (em 1981) para 0,18-0,5 µg/L (em 2006).

Descreve ainda Lima (2006) que, desde que a CAII se instalou na região, em 1963, seus efluentes industriais são descartados no rio Botafogo, após tratamento físico-químico. O processo industrial de produção de soda-cloro utiliza células eletrolíticas de Hg e em 1986 foi instalada uma unidade com sistema de tratamento de efluentes, atendendo a exigências da CPRH, e posteriormente, em 1989 foram adquiridos novos catalizadores de Hg. Em 2006 os resíduos contendo Hg foram colocados em aterro industrial classe 1, e implantado um projeto para redução da geração de resíduos mercuriais. Os resíduos sólidos do processo industrial constituem uma lama contendo Hg, que em parte é armazenada em tanques de concreto fechados e cobertos e, em seguida, encaminhada para incineração.

## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 – COLETA, DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No estuário do rio Botafogo e parte do canal de Santa Cruz foram realizados trabalhos de amostragem nos sedimentos superficiais de fundo – SF e efetuada a coleta de dois perfis testemunhados (Figura 12), um na calha de drenagem do rio e outro em uma pequena enseada da Ilha de Itamaracá. Em todos os casos, os locais foram marcados com o auxílio de GPS e as coordenadas registradas em mapas georeferenciados.

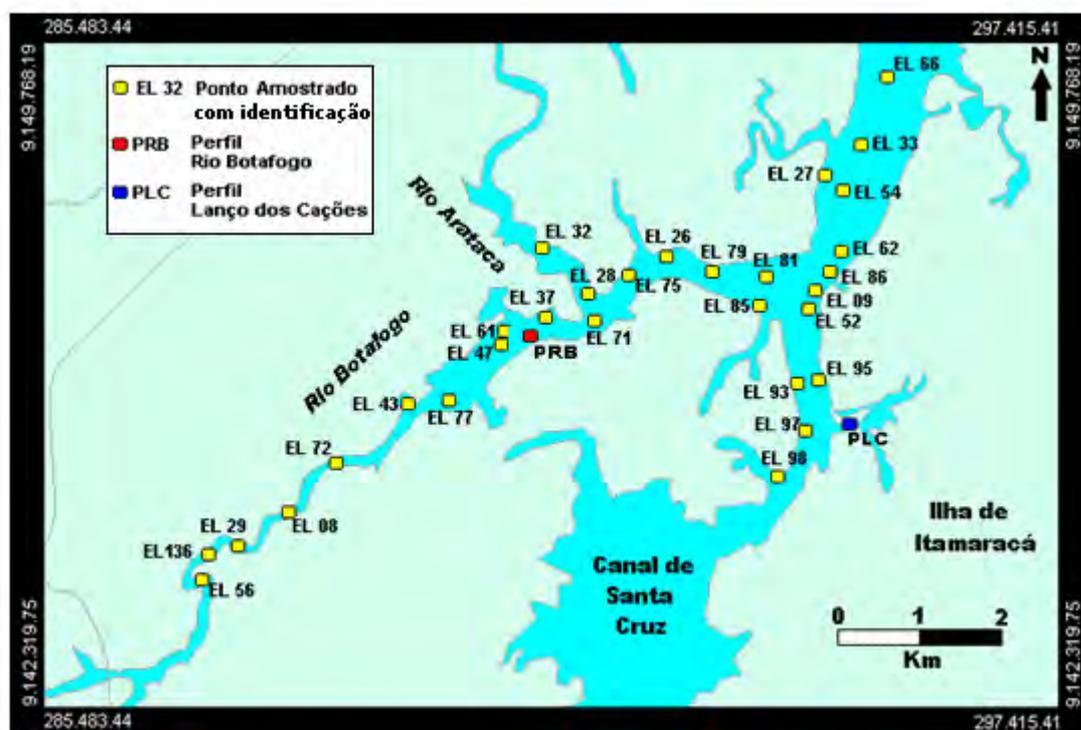


Figura 12 – Mapa de localização dos pontos de amostragem de SF e dos perfis.

#### 3.1.1 - PERFIS SEDIMENTARES

Para amostragem dos perfis sedimentares utilizou-se um amostrador à percussão em PVC (Figura 13), capaz de retirar testemunhos indeformados de 4,5cm de diâmetro em sedimentos não consolidados, até um metro de profundidade. O sedimento é recolhido em um invólucro cilíndrico de plástico, previamente ajustado à seção interna do amostrador.

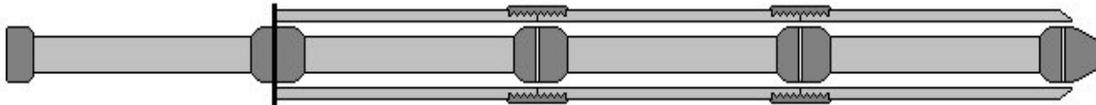


Figura 13 – Amostrador à percussão COSAC®.

O perfil do Rio Botafogo, (UTM L 0291316 - N 9146481) com 62 cm comprimento, e o de Lanço dos Cações (UTM L 0295216 – N 9145564) com 74 cm, foram coletados em maré baixa sob uma lâmina d'água de aproximadamente 1 metro (Figura 14), com replicatas, sendo em seguida transportados para laboratório ao abrigo da luz, em invólucro plástico (Figura 15) e preservados em temperatura de aproximadamente 4 °C.



Figura 20 - Amostragem à percussão de perfil sedimentar



Figura 15 - Perfil sedimentar, em invólucros de plástico

Os perfis foram seccionados a cada 2 cm de forma contínua (Figura 16) e as amostras secadas em estufa à 55°C por 72 horas, sendo posteriormente desagregadas e homogeneizadas em almofariz. Todas as análises foram feitas sobre o sedimento total (ST).



Figura 16 – Seccionamento de testemunho de perfil sedimentar em laboratório.

### 3.1.2 – SEDIMENTOS DE FUNDO

As amostras foram coletadas sob uma lâmina d'água de até 8m, utilizando-se uma draga de aço inox do tipo Van-Veen (Figura 17), capaz de retirar cerca de 3 Kg de amostra úmida por lanço.



Figura 17 – Draga Van-Veen.

O material sedimentar coletado (30 amostras) foi acondicionado em sacos plásticos devidamente etiquetados e transportados para laboratório. Todas as amostras foram peneiradas, descartando-se a fração arenosa e separadas as frações < 80 mesh. Essas frações foram em seguida centrifugadas e colocadas para secar em estufa à 55°C por 72 horas. Posteriormente, o material seco foi desagregado, macerado e homogeneizado em almofariz para separação de alíquotas de 10g destinadas a exames laboratoriais.

De cada amostra foram preservados cerca de 100g, acondicionados em sacos plásticos e estocados como contra-amostra.

## 3.2 – ANÁLISES QUÍMICAS

### 3.2.1 – ESPÉCIES QUÍMICAS INORGÂNICAS

Foram analisadas 30 amostras ST do perfil do rio Botafogo, 19 amostras ST do perfil Lanço dos Cações, e 32 amostras de sedimento de fundo na fração < 80 mesh.

As análises químicas das amostras dos perfis sedimentares e dos sedimentos superficiais de fundo foram efetuadas no ACME Analytical Laboratories Ltd, em Vancouver, Canadá. Para o procedimento analítico de abertura das amostras foi tomada uma alíquota pulverizada de 0,5g e atacada por uma solução de 3ml de HCl - HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O na proporção de 2:2:2 à 95°C, por uma hora, sendo posteriormente diluída para 10ml.

Os Elementos Maiores ou Óxidos Fundamentais (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e LOI (perda ao fogo), TOT/C (total carbono) e TOT/S (total enxofre), foram analisados no Inductively Coupled Plasma –Emission Spectrography (Indução de Plasma Associado – Espectrografia de Emissão) - ICP–ES. Os 45 Elementos Traços: Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl e Se, no Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrography (Indução de Plasma Associado – Espectrografia de Massa) - ICP–MS.

Para o perfil do rio Botafogo, a análise química para mercúrio foi realizada nos laboratórios do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN - SP, cuja determinação de Hg total por CV AAS teve o seguinte procedimento:

De 0,1 a 0,5g de amostras e materiais de referência foram pesados em recipientes de Teflon (60 mL). Foram adicionados 4mL de HNO<sub>3</sub> conc, 2mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc e 1mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Os tubos foram fechados e deixados reagir durante a noite, à temperatura ambiente. No dia seguinte os tubos foram colocados em um bloco de alumínio a 900C e deixados por 3 horas. Após a digestão, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e completou-se o volume com água Milli-Q até a marca (50,0 mL). Os recipientes foram misturados e esperou-se pela sedimentação da fração não digerida, antes de se fazer a leitura da absorbância. O equipamento utilizado para leitura foi o Flow Injection Mercury System (FIMS – Perkin Elmer).

### 3.2.2 – ESPÉCIES QUÍMICAS ORGÂNICAS

Foram realizadas análises dos componentes orgânicos (C-N-H-S) de 31 amostras do perfil do rio Botafogo, e 37 amostras do perfil Lanço dos Cações.

As amostras ST destinadas a análise dos componentes orgânicos foram previamente secadas e tratadas com HCl 5%, com o objetivo de eliminar o carbono inorgânico. Em seqüência, cada amostra foi desidratada em estufa à 100°C por 4h, sendo posteriormente homogeneizada e macerada até a fração < 100 mesh em almofariz, tendo sido levada para laboratório apenas uma alíquota de 1g.

As análises de C<sub>org</sub> (C), nitrogênio total (N), enxofre total (S) e hidrogênio (H) das amostras dos perfis sedimentares foram realizadas em um Analisador Elementar Carlo Erba 1110-EA, no Laboratório Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### 3.2.3 – DATAÇÃO

Foram datadas 31 amostras ST do perfil do rio Botafogo pelo método do decaimento do <sup>210</sup>Pb, processo AAN (Análise por Ativação Neutrônica), utilizando-se cerca de 200mg de cada amostra, em duplicata, e 150mg de material de referência, pesados juntamente com padrões sintéticos dos elementos de interesse. Logo em seguida esse material foi submetido à irradiação por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10<sup>12</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, no reator de pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN/USP.

Na prática, o método <sup>210</sup>Pb se baseia na série de decaimento do <sup>235</sup>U, cujo produto final é o <sup>206</sup>Pb (estável). O <sup>210</sup>Pb, intermediário, apresenta uma meia vida de 22 anos, sendo muito utilizado para medir taxas de sedimentação em sedimentos recentes de drenagens, estuários e enseadas (Tessler *et al.*, 2006), até idades em torno de 120 anos.

### 3.2.4 – ISÓTOPOS ESTÁVEIS <sup>15</sup>N e <sup>13</sup>C

Determinações de isótopos <sup>15</sup>N e <sup>13</sup>C foram realizadas sobre 11 amostras ST do perfil rio Botafogo (intervalos de 00 – 02, 06 – 08, 08 – 10; 10 – 12, 18 – 20, 26 – 28, 36 – 38, 40 – 42, 46 – 48, 50 – 52, 56 – 58 cm), e 9 amostras ST do perfil Lanço dos Cações (intervalos de 02 – 04 , 06 – 08, 10 -12, 18 – 20, 30 – 32, 38 – 40, 52 – 54, 66 – 68, 72 – 74 cm).

Para as determinações de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  foi usado um padrão de acetanilida, internacionalmente adotado para análises em ( $\delta\%$  PDB), do fóssil *Bellemnitella americana* (Formação Pee Dee, sul da Carolina, USA). O equipamento usado foi um Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica – IRMS, tipo analisador elementar FISIONS NA 1500, conectado a uma Thermo Delta V-XL e ConFlo II. Essas análises foram realizadas no laboratório de análises químicas da Universidade de Victoria – UVIC, British Columbia, Canadá.

### 3.3 - ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas separadamente para os três conjuntos de dados analíticos correspondentes aos sedimentos superficiais de fundo e aos dois perfis sedimentares (Rio Botafogo e Lanço dos Cações).

#### 3.3.1 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO

O coeficiente de correlação de Pearson é um método, entre outros, capaz de avaliar a existência de correlação linear entre duas variáveis X e Y. A partir desses dados são construídas as matrizes de correlação, que fornecem o grau de relação entre as variáveis dependentes e independentes, exibindo informações básicas sobre a natureza da população abordada. Cada termo desta matriz contém o coeficiente de correlação entre duas variáveis, que pode variar de -1 até 1 (Spiegel, 1972; Magalhães & Lima, 2002). Desta forma, os valores intermediários podem indicar fortes correlações ( $0,8 \leq R \leq 1$ ), correlações medianas ( $0,6 \leq R \leq 0,8$ ), correlações relativamente fracas ( $0,3 \leq R \leq 0,6$ ) e muito fracas ( $0 < R \leq 0,3$ ).

Assim, coeficientes de correlação (r) indicam o grau de intensidade com que duas variáveis se correlacionam, ou seja, o seu grau de dependência, bem como o sentido desse relacionamento (positivo ou negativo).

#### 3.3.2 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A Análise de Componentes Principais – ACP é um método estatístico que permite reduzir a representação de um grande número de variáveis para um novo conjunto com número mais reduzido destas, que devem representar uma grande fração da variabilidade contida nos dados originais. O objetivo pode ser alcançado quando existem substanciais correlações entre grupos de variáveis. Os elementos destes novos vetores são chamados de

componentes principais. Assim, o método objetiva estabelecer um pequeno número de combinações lineares (componentes principais) de um conjunto de variáveis, que retenham um máximo possível da informação contida nas variáveis originais. O processamento da ACP pode partir da matriz de correlação, da matriz de variâncias e covariâncias. (Moita Neto & Moita,1998).

Para Jackson (1991), a primeira componente principal (PC1), ou primeiro autovetor, representa um eixo onde os pontos existentes, ou objetos, representados por um sistema de coordenadas positivas e negativas, possuem máxima variância, ou seja, estão espalhados de forma máxima. A segunda componente principal, PC2, que é ortogonal a PC1, representa o segundo eixo de maior variância, ou seja, o eixo com máxima quantidade de variância não explicada pelo primeiro autovetor.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - SEDIMENTOS DE FUNDO

Os resultados analíticos das amostras de sedimentos de fundo estuarino do rio Botafogo e de parte do canal de Santa Cruz, foram submetidos a tratamentos estatísticos de Matriz de Correlação e análise multivariada pelo método de Análise de Componentes Principais – ACP.

#### 4.1.1 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO

##### 4.1.1.1 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO

De acordo com os dados contidos na Matriz de Correlação (Figura 19), são colocados em evidência agrupamentos dos elementos químicos que exibiram fortes ( $\pm 0,8 \leq R \leq \pm 1$ ) ou medianas ( $\pm 0,6 \leq R \leq \pm 0,79$ ) correlações, selecionados em função de suas expressividades atinentes a interpretações geoquímicas ambientais, com reflexos na qualidade dos sedimentos:

Grupo A – Possui como mineral guia o quartzo e é representado por fortes correlações entre o Si com Zr e Hf. Corresponde a um regime sedimentar com hidrodinâmica mais forte, e maior participação de quartzo na fração < 80 mesh, associando principalmente grãos de dimensões areia fina a silte, sem capacidade sortiva. Si-Zr-Hf exibem correlação negativa com o Alumínio e, em consequência com a fração argilomineral (caulínica) e todas as espécies químicas a ela relacionadas, além do LOI.

Grupo B – Possui como mineral-guia os argilominerais e é representado por fortes inter-correlações entre Al, Ga, Sc, Cs, Fe, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Ti, Co, Bi, Eu, e medianamente com o Hg. Corresponde a ambiências sedimentares com baixa energia hidrodinâmica. Este grupo apresenta como característica a sua capacidade sortiva, potencializada pela associação com MO e, essencialmente, é onde está imobilizada a maior parte do Hg introduzido no sistema aquático do rio Botafogo, que se confirma pelas suas inter-correlações com todas as espécies químicas associadas com o Al.

Grupo C – Possui carbonatos como minerais-guias: calcita (algo magnésiana) e aragonita, bioclásticos. O Ca está fortemente associado ao Sr e medianamente ao Mg, em razão da influência exercida pela diadocia de substituição do Ca por Mg na calcita.



Por sua vez, o Mg encontra-se fortemente relacionado ao Mn e medianamente com o As, o que sugere que parte do Mn pode estar contida na estrutura cristalina das calcitas de origem biogênica. Este grupo prevalece em ambientes alcalinos, propícios à precipitação/conservação de carbonatos de cálcio e à fixação do As.

Grupo D – Caracterizado por molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) como provável mineral-guia. A forte correlação entre Mo e TOTS sugere a imobilização deste MP em ambientes redutores, através da oferta do S a partir da degradação da MO, propiciando a formação de molibdenita autigênica, como já observado em ambientes lacustres contemporâneos por Malinovsky *et al.* (2007).

Grupo E - Presumivelmente caracterizado por ligação covalente entre As e compostos orgânicos. A forte correlação entre As e TOTC sugere estar relacionada à imobilização desta espécie química em compostos metilados, como já indicado por Barra *et al.* (2000), em ambientes sedimentares holocênicos. A forte correlação entre As e Na, por sua vez, indica que essa especiação do As estaria relacionada a condições de pH alcalino. Assim, a conjunção da oferta da MO em ambiente alcalino, favorece a complexação do As.

#### 4.1.1.2 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Na análise ACP foram utilizadas apenas as duas primeiras componentes: PC1 e PC2, que contêm respectivamente 51% e 25% da informação, para verificação dos principais grupamentos e sua ordem de distribuição, totalizando 76% do universo analisado.

No gráfico dos pesos (Figura 19) observa-se que o Grupo 1 reúne as espécies químicas relacionadas ao Alumínio, envolvendo a maioria dos MP (inclusive Hg), metais terras raras (MTR), de origens terrígena e antrópica, já evidenciadas como do Grupo B da matriz de correlação. Estão em destaque no gráfico de ACP, para melhor visualização, os elementos químicos deste grupo.

No Grupo 2 destacam-se Mo, TOT S, LOI, Cd, W, Se, Ta, Ba e Th, podendo-se inferir uma faixa de condições redutoras, mais propensas à formação e fixação de sulfetos. Nisso se insere a possibilidade de formação de sulfeto de molibdênio (Grupo D da matriz de correlação).

O grupamento de maior carga positiva (Grupo 3) corresponde a amostras coletadas no canal de Santa Cruz, onde as espécies químicas (Si, Hf e Zr, TOTC, As, Na, Mg, Sr, Ca e K), agrupadas por variância, sugerem uma associação de material terrígeno mais grosseiro (quartzo, zircão) com uma fração carbonática biogênica, de origem marinha (Grupos A e C,

na interpretação da matriz de correlação). Aí também se sobressaem: As, Na e TOTC, havendo a possibilidade maior que As e MO (inclusa em TOTC) estejam vinculados entre si (Grupo E, da matriz de correlação). Ressalte-se que no Canal de Santa Cruz, nos domínios da foz do rio Botafogo são despejados os efluentes orgânicos dos projetos de carcinicultura.

Ainda no gráfico onde os escores são representados pelas espécies químicas (Figura 20), ficou evidenciado que aqueles situados na parte superior, de carga mais positiva sob a ótica do PC2 (Subgrupo 2.1), são mais fortemente relacionados com os componentes orgânicos, destacando-se o As (metilado) e o Mo (sulfeto), enquanto que aqueles do grupo mais inferior (com carga mais negativa) são mais relacionados com particulados inorgânicos.

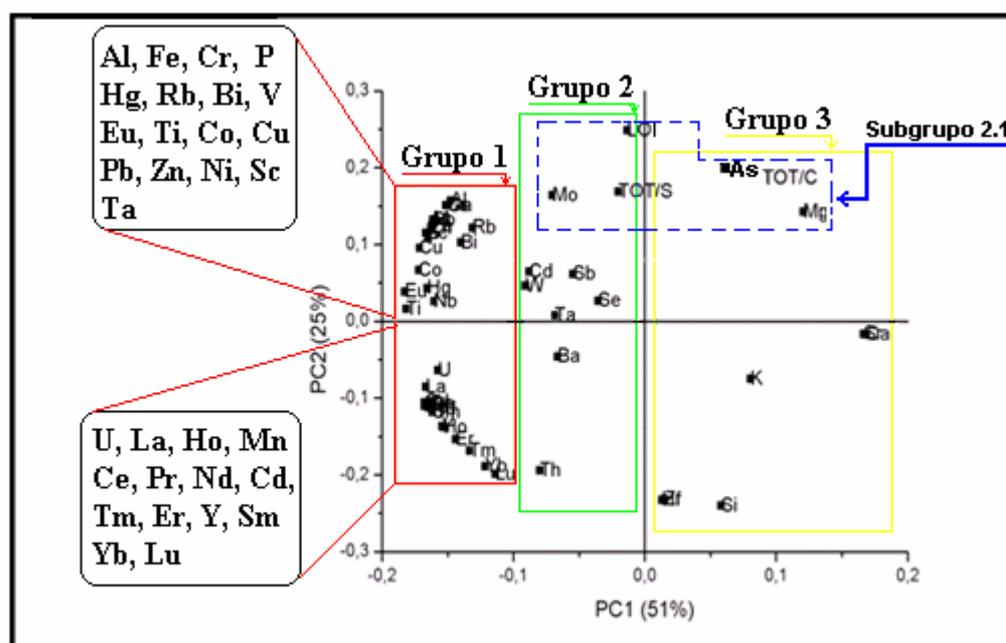


Figura 19 – Gráfico de ACP dos elementos químicos agrupados segundo o PC1.

Observa-se em relação ao PC1 no gráfico dos escores (Figura 20), que as variáveis com maior carga negativa (amostras EL 56, EL 29, EL 08, EL 37), situadas no lado esquerdo do eixo das abscissas, correspondem ao Grupo 1. Segue-se uma faixa intermediária, ocupada pelas amostras EL 43, EL 77, EL 47, EL 61, EL 37, EL 71, EL 28, EL 32, EL 75, EL 26, EL 79, EL 81, EL 85, EL 27, compondo o Grupo 2. Finalmente, com maior carga positiva as amostras: EL 93, EL 09, EL 54, EL 66, EL 33, EL 52, EL 98, EL 97, EL 95, EL 62, EL 86, à direita do eixo das abscissas, correspondendo às espécies químicas que caracterizam o domínio de maior influência dos carbonatos, arsênio e MO (Grupo 3).

No Subgrupo 2.1, à luz do PC2, foram agrupadas as amostras mais fortemente relacionadas por variância aos componentes orgânicos.

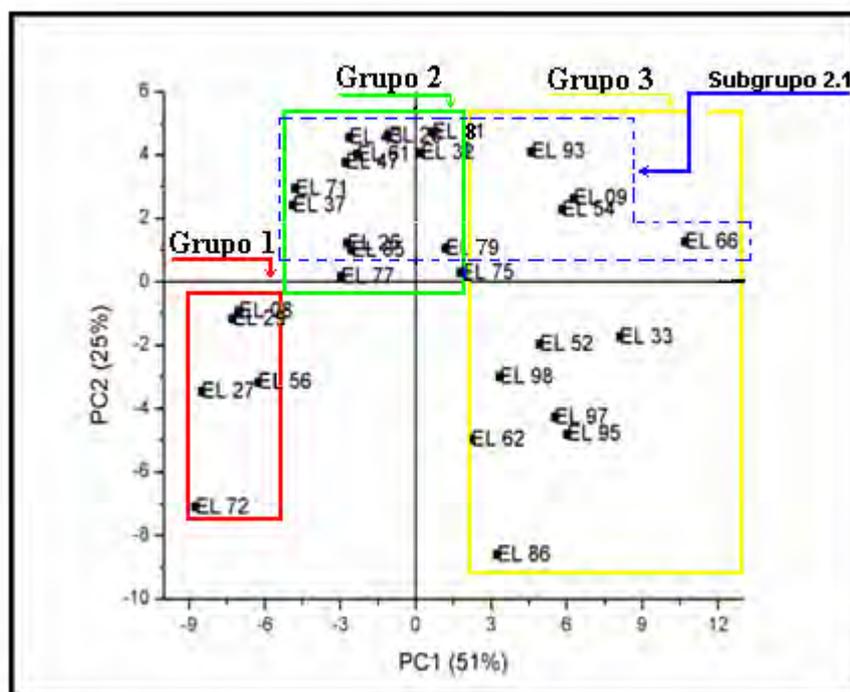


Figura 20 - Gráfico de ACP das amostras de sedimento de fundo agrupadas segundo o PC1.

Estes escores de máxima variância (PC1) agrupam-se de forma contínua e sequencial, evidenciando que tais grupos de amostras se distribuem segundo uma ordem de variância ao longo do estuário (Figura 21), e caracterizam uma distribuição espacial de grupamentos geoquímicos. A montante do estuário, mais próximo das fontes contaminantes, onde a influência da água doce é mais acentuada (Grupo 1), predominam as associações geoquímicas vinculadas às frações mais finas, dominadas por argilominerais e MP associados. Mais a jusante, na faixa intermediária do estuário até sua foz, onde a hidrodinâmica é mais baixa e as condições redutoras mais atuantes, concentram-se MO e MP possivelmente sulfetados. Finalmente, no Canal de Santa Cruz, com condições hidrodinâmicas mais enérgicas, acumulam-se frações mais grosseiras, dominadas por quartzo e bioclastos marinhos.

Observando-se sob o prisma do PC2 (Subgrupo 2.1), se verifica que a dispersão (Figura 22) do As concentra seus valores máximos nos domínios onde estão em operação as carcinoculturas regionais, e onde são mais atuantes as condições de alcalinidade no ambiente estuarino. Tais indicações já haviam sido parcialmente postas ao lume sob a ótica do PC1, onde há uma mais enriquecida em enxofre, mais redutora, e com maior concentração de MP relacionados à MO ou a componentes bioclásticos.

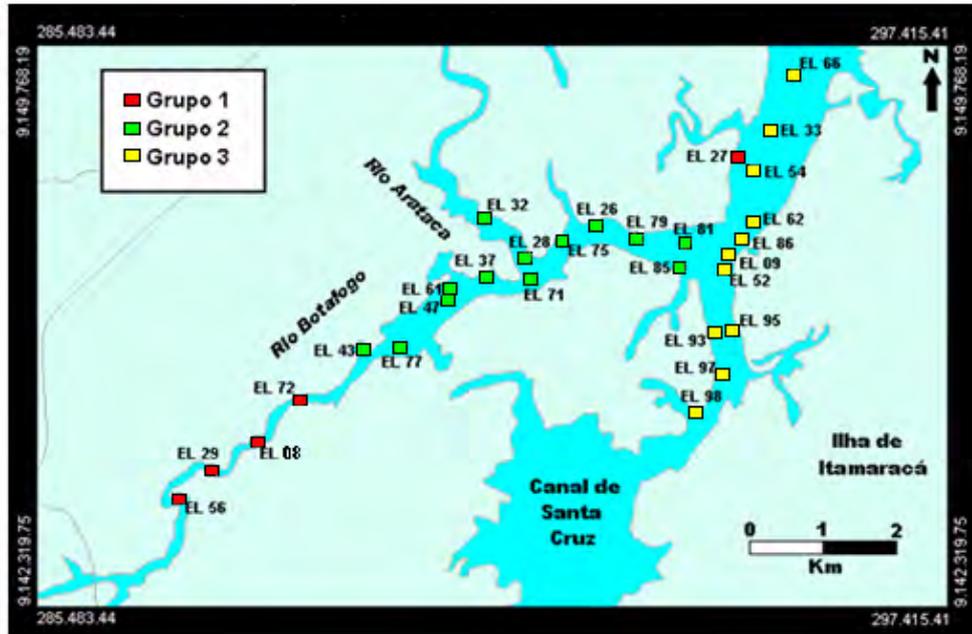


Figura 21 - Mapa de associações geoquímicas agrupadas por variância (PC1)

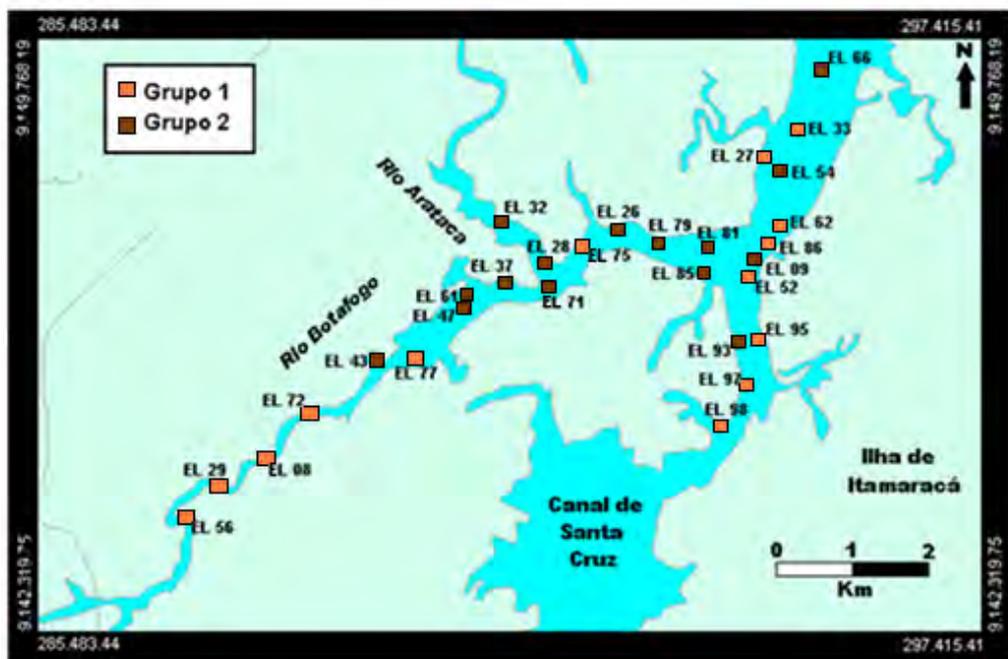


Figura 22 - Mapa de dispersão geoquímica do arsênio, agrupada segundo o PC2.

#### 4.1.2 – DISPERSÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE

Em função dos resultados obtidos através da Matriz de Correlação e da distribuição espacial fornecida pelo cálculo de variância (método ACP), foram delineados os perfis de distribuição de espécies químicas do estuário, consideradas como potencialmente perigosas à qualidade ambiental. Foram adotados os limiares ERL e ERM de contaminação da USEPA (1988), interessando 8 principais espécies químicas relacionadas com atividades antrópicas.

O gráfico de dispersão geoquímica do mercúrio (Figura 23), coloca em evidência que os elevados teores (até próximos de 10 ppm) se apresentam no segmento mais a montante do estuário e decaem no sentido da foz e do canal de Santa Cruz. Visualizam-se duas populações amostrais distintas, uma anômala (Grupos 1 e 2) e outra com baixos teores (Grupo 3). As amostras anômalas e até mesmo algumas outras que se situam na população com mais baixas concentrações, excedem o limiar de ERL (0,15 ppm). O valor de ERM (0,71 ppm) também é largamente ultrapassado por toda população anômala.

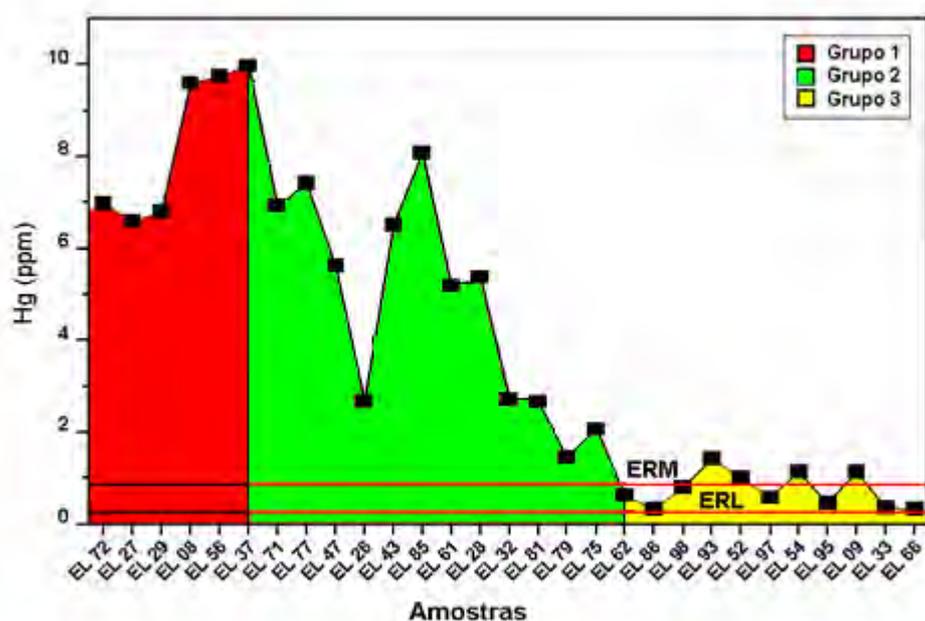


Figura 23 - Dispersão geoquímica do mercúrio segundo o PC1.

As maiores concentrações de arsênio (Figuras 24 e 25) situam-se em uma faixa que margeia as fazendas de carcinocultura, próximas à embocadura do rio, sendo sugestivo que nesse domínio geográfico ocorrem condições de oferta de MO e de pH propícias à sua fixação, reunindo, segundo Davis *et al.*, (2003), condições favoráveis para formação de compostos metilados. Apesar dessa convergência de fatores favoráveis, apenas em duas amostras os teores ultrapassaram o limite de ERL para As (8,2 ppm).

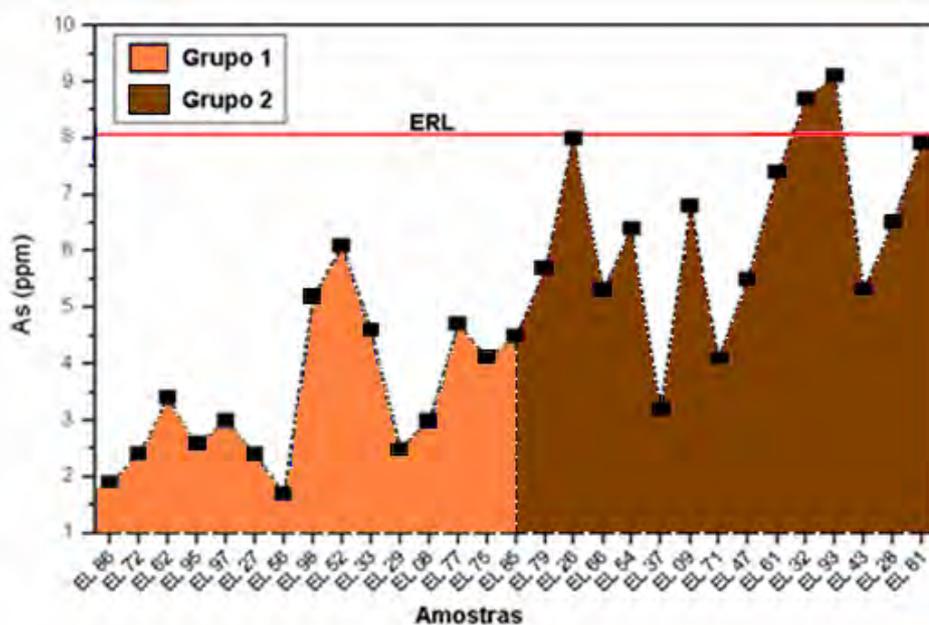


Figura 24 - Dispersão geoquímica do arsênio segundo o PC2.

A dispersão do cromo segue o mesmo padrão exibido pelo mercúrio, com valores máximos ocorrendo no segmento mais à montante do estuário e diminuição rumo à foz do rio Botafogo e canal de Santa Cruz. Distinguem-se duas populações, sendo uma anômala, cuja maioria dos valores ultrapassa o limiar ERL (81 ppm).

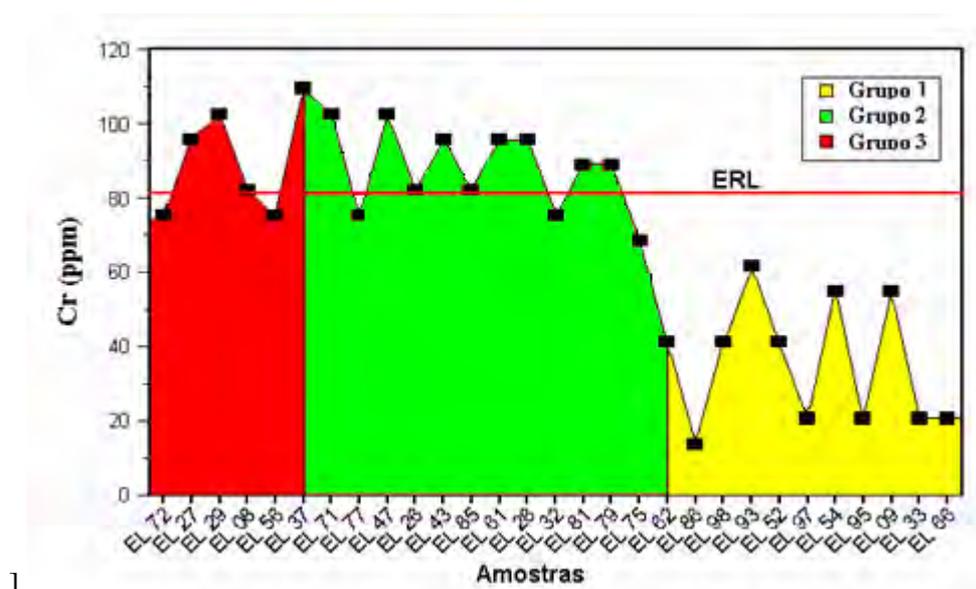


Figura 25 - Dispersão geoquímica do cromo segundo o PC1.

Cobre e chumbo apresentam populações geoquímicas de comportamento similar (Figuras 26 e 27), reunindo teores mais altos à montante do segmento fluvial estuarino, com diminuição no sentido da foz do rio Botafogo e do canal de Santa Cruz. Suas concentrações máximas não atingem o valor limiar de ERL: 34 ppm e 47 ppm, respectivamente.

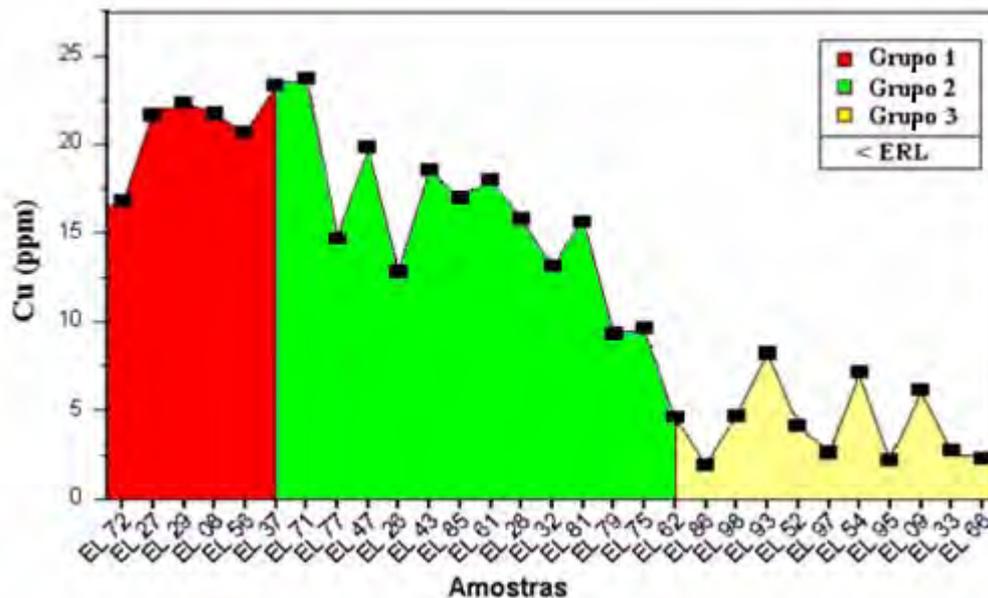


Figura 26 - Dispersão geoquímica do cobre segundo o PC1.

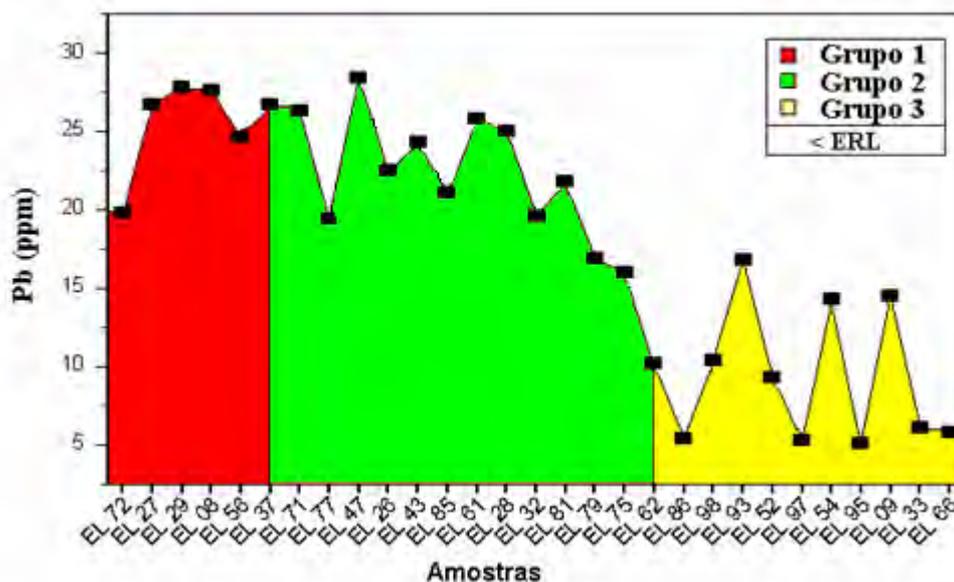


Figura 27 - Dispersão geoquímica do chumbo segundo o PC1.

As baixas e algo uniformes concentrações de cádmio situam-se abaixo do limite de ERL (1,2 ppm), sendo observável apenas uns poucos destacáveis valores nos Grupos 1 e 2 (Figura 28), mantendo assim certa similitude quanto ao comportamento de dispersão do cobre, cromo e mercúrio.

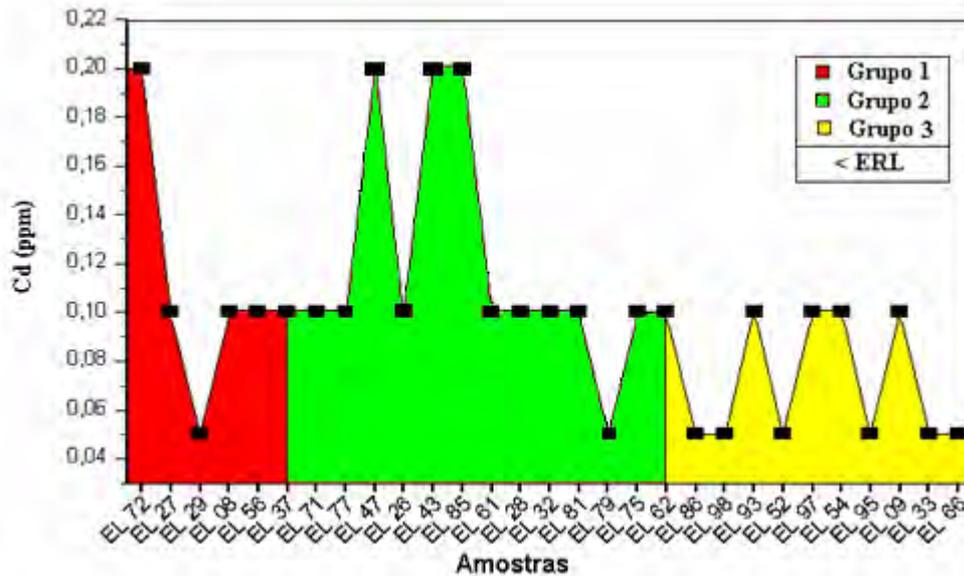


Figura 28 - Dispersão geoquímica do cádmio segundo o PC1.

Verifica-se para o níquel, (Figura 30; ERL = 21 ppm) e Zn (Figura 31; ERL = 150 ppm) padrões de dispersão idênticos aos de Hg, Cr, Cu, Pb (Figuras 24, 25, 26, 27), guardando ainda alguma semelhança com o do Cd (Figura 28), ou seja, valores distintamente mais elevados na área mais à montante do estuário (Grupos 1 e 2), sem atingir os limites de ERL, e mais baixos no sentido da foz (Grupo 3).

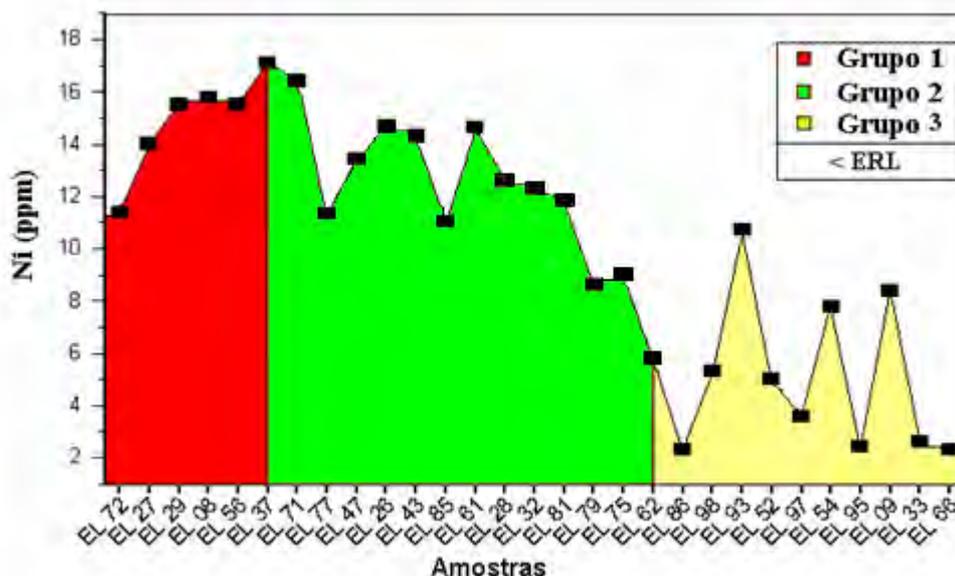


Figura 29 - Dispersão geoquímica do níquel segundo o PC1.

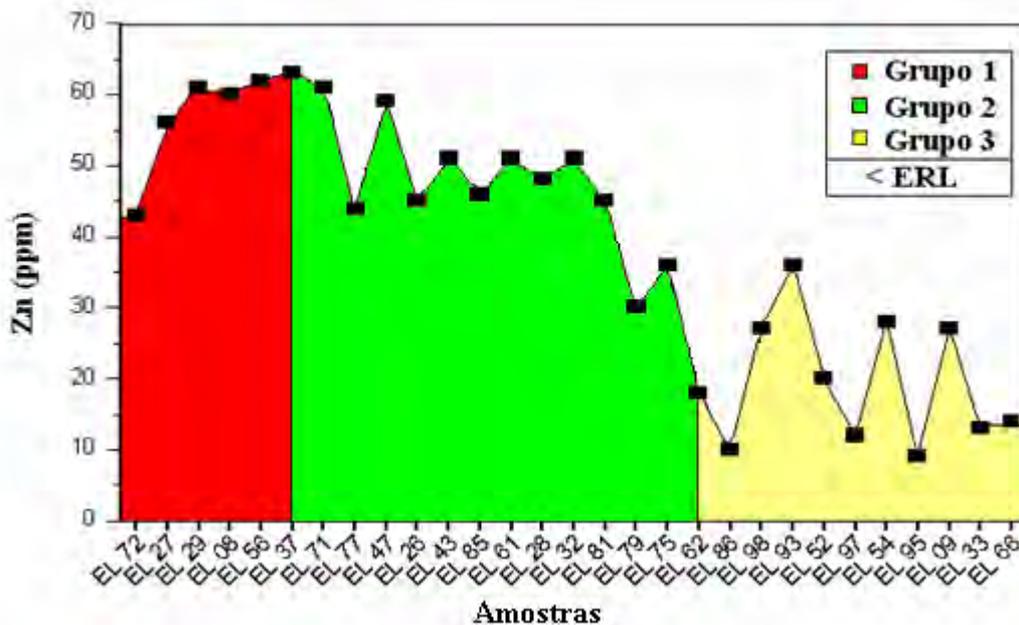


Figura 30 - Dispersão geoquímica do zinco segundo o PC1.

Observando-se este conjunto de informações deduz-se sumarizadamente o seguinte:

- O Hg apresenta praticamente todas as suas amostras com teores ultrapassando o limiar ERL na região do canal de Santa Cruz, enquanto as restantes, no trecho à montante do estuário até foz do rio Botafogo, excedem em mais de treze vezes o limiar ERM.
- Para o As, só duas amostras apresentam valores ultrapassam o ERL, oscilando a maior parte em torno de torno da média mundial (6,2 ppm) para sedimentos estuarinos (Davis *et al.*, 2003).
- Para o Cr, praticamente quase todos os seus valores (Grupos 1 e 2) ultrapassam o ERL, enquanto todo o Grupo 1 situa-se abaixo deste patamar.
- Quanto ao Pb, Cd, Cu, Ni e Zn, todos apresentam teores mais altos à montante do estuário, mas não chegam a atingir o limite ERL.

#### 4.1.3 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO

##### 4.1.3.1 – ANÁLISE CRÍTICA

No estudo de sedimentos estuarinos, a construção de perfis (verticais e horizontais) geoquímicos evidencia o crescimento ou decréscimo, em termos absolutos, das concentrações de uma determinada espécie química ao longo de um sistema aquático considerado. Este fato comporta ressalvas interpretativas quanto à avaliação do passivo geoquímico sedimentar

objetivando questões ambientais, posto que deve ser ponderado que os teores de qualquer elemento químico são tanto maiores quanto maior for o seu influxo aliado a sua possibilidade de fixação, ou seja, quando a retenção é viabilizada pelas condições de Eh, pH e pela presença de agentes sortivos, complexantes ou quelantes. No caso inverso, mesmo havendo contaminação ambiental, não fica o registro sedimentar e o poluente migra para outra área em qualquer outro compartimento natural. Ademais, para se avaliar se houve de fato empobrecimento ou enriquecimento nos sedimentos, é necessário comparar os teores obtidos com padrões mundiais ou locais de *background* para cada espécie química em estudo.

Por se tratar de um estuário sabidamente impactado negativamente por um poluente de alta toxicidade intrínseca, as concentrações deste MP em sedimentos de fundo encontram-se inquestionavelmente elevadas e assim se torna uma impropriedade estabelecer um valor *background* nesta circunstância, porquanto os valores mais baixos representam na verdade um nível de base (*baseline*). Em aditamento, sedimentos superficiais de fundo de drenagem fornecem os dados mais contemporâneos, enquanto que para estabelecimento do *background* é necessário ser tomado valores relativos a períodos pré-industriais.

Resultando da análise química sobre o sedimento total (ST) em perfil testemunhado, foi adotado nesta pesquisa como valor de *background* o teor mais alto da faixa de teores que antecede o intervalo 40 – 42 cm do perfil do rio Botafogo (1900), que corresponde não só ao período pré-industrial (1950), como também precede ao período de intenso desenvolvimento da atividade agrícola com a ampliação do plantio da cana-de-açúcar para atender a demanda da recém instalada usina de açúcar (1909 – 1930). Assim, tais sedimentos estariam livres da contaminação industrial, inclusive da influência de MP associados a fertilizantes e biocidas utilizados nas áreas de plantio, minimizando-se assim o efeito antrópico.

Quanto à utilização do maior valor, nível superior ou limiar (*threshold*) da faixa de oscilação dos teores do *background*, justifica-se pelo conhecimento de que só os sedimentos com uma fração pelítico-orgânica superior à fração arenosa (baixa razão Si/Al) é que conseguem registrar na plenitude a presença do poluente. Desta forma, as baixas concentrações do contaminante poderiam ser devido a uma fração arenosa pronunciada e não necessariamente a um fraco influxo do poluente. Ademais, ao ser tomado como padrão para o FE um valor do *background* resultante da média aritmética, mediana ou moda estatística (apropriado para prospecção geoquímica), ou ainda as mais baixas concentrações da sua faixa de valores, poder-se-á ocasionar que a um maior teor registrado da aludida faixa de valores normais seja falsamente considerado como enriquecido, bem como outros valores da

população amostral considerada. O valor do *background* para o elemento normalizante – Al (BL = 6,16), também é estimado utilizando o mesmo procedimento, considerando ainda que a maioria das espécies químicas está associada aos argilominerais.

A inadequabilidade da utilização de padrões internacionais crustais tipo *shale* (*background* Hg = 400 ppb) já foi amplamente discutido por Marins *et al.* (2004), tendo demonstrado acertadamente que os mesmos devem ser evitados, priorizando por outro lado, o valor do *background* regional (BR) ou local (BL). Destaca-se que alguns valores tomados como padrões são geralmente resultados da análise da fração fina extraída do sedimento total (ST) estuarino, sem considerar a razão Si/Al. Ao analisar a fração fina (< 63 µm) de um sedimento com uma fração quartzosa predominante (alta razão Si/Al), talvez ocorra que os teores de um determinado elemento se apresentem algo depletados, o que poderia conduzir a um resultado subestimado, enquanto que se o ST estiver constituído por uma fração pelítica em maior proporção que a arenosa (menor razão Si/Al), ou seja, com maior quantidade de argilominerais, o resultado analítico sobre o ST possivelmente deveria ser mais próximo do verdadeiro valor de *background*. Recrudesceria ainda mais esta suposição se tal padrão for estabelecido tão somente a partir da análise química sobre o ST sem considerar a razão Si/Al, porque poderia ocorrer em alguns casos, um aumento ainda maior na depleção dos teores, o que implicaria em valores de Fator de Enriquecimento (FE) tão altos quanto falsos.

Objetivando estabelecer o quadro de contaminação dos sedimentos, foram calculados os fatores de enriquecimento, baseados em Birch (2003), para os contaminantes inorgânicos de maior importância para qualidade ambiental dos ecossistemas e que detêm padrões de qualidade e toxicidade mundialmente aceitos. Desta forma, esse procedimento possibilita ainda esboçar um quadro preditivo baseado no modelo local da evolução dos poluentes nos sedimentos considerados.

Para os cálculos do FE de cada elemento utilizou-se a expressão e a classificação adotada por Birch (*op. cit*), mas foram tomados como referência os valores de *background* local estabelecidos nessa pesquisa, tendo o Al como elemento normalizante.

$$FE = \frac{(Me / Al)_{amostra}}{(Me / Al)_{valor.BL}}$$

Onde:

*Me* = concentração do metal

*Al* = concentração de Alumínio

Valor BL = *background* local

Classificação:

<b>A - Não enriquecido</b>	<b>(&lt; 1)</b>
<b>B - Pouco enriquecido</b>	<b>(1 – 3)</b>
<b>C - Moderado</b>	<b>(3 – 5)</b>
<b>D - Moderadamente severo</b>	<b>(5 – 10)</b>
<b>E - Severo</b>	<b>(10 – 25)</b>
<b>F - Muito severo</b>	<b>(25 – 50)</b>
<b>G - Extremamente severo</b>	<b>(&gt; 50)</b>

#### 4.1.3.2 – DISPERSÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE ENRIQUECIMENTO

Enfocando-se as concentrações de mercúrio (BL = 0,126) inclusas no Grupo 3 (Figura 31), que abrange a foz e parte do canal de Santa Cruz, observa-se que correspondem aos valores calculados mais baixos do FE, mesmo assim enquadrados no nível Severo (E). Destaca-se, que na parte que compreende os Grupos 1 e 2, são atingidos os patamares de Muito Severo (F) e Extremamente Severo (G). Desta forma, todos os sedimentos amostrados estão situados nos níveis mais altos de contaminação da escala tomada como modelo.

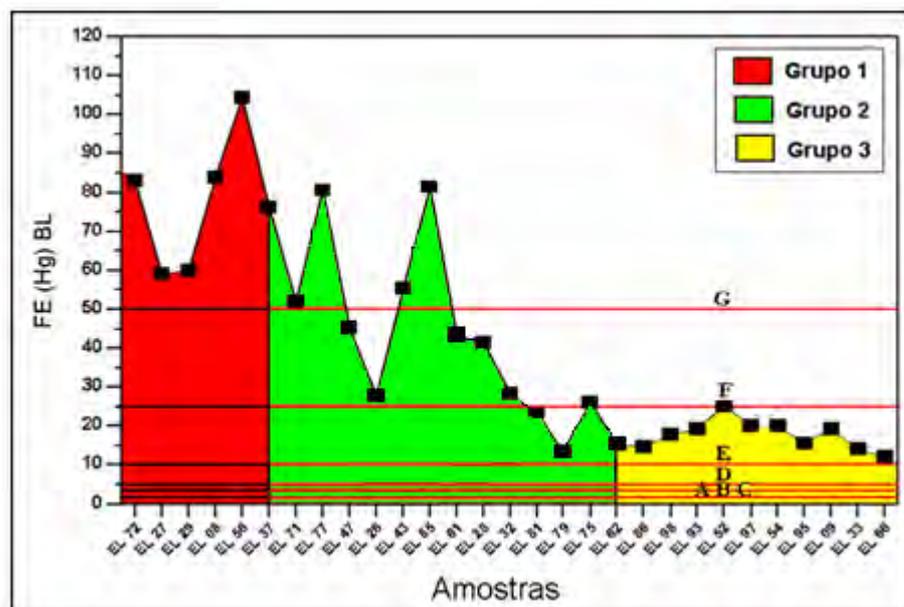


Figura 31 – FE da dispersão geoquímica do mercúrio, segundo o PC1.

Os FE mais expressivos de As (BL = 16,3) encontram-se nas proximidades da foz do rio Botafogo e no Canal de Santa Cruz (Grupo 1), embora não tenham sido detectados pontos acima do domínio de não enriquecimento (A) conforme o modelo adotado (Figura 32).

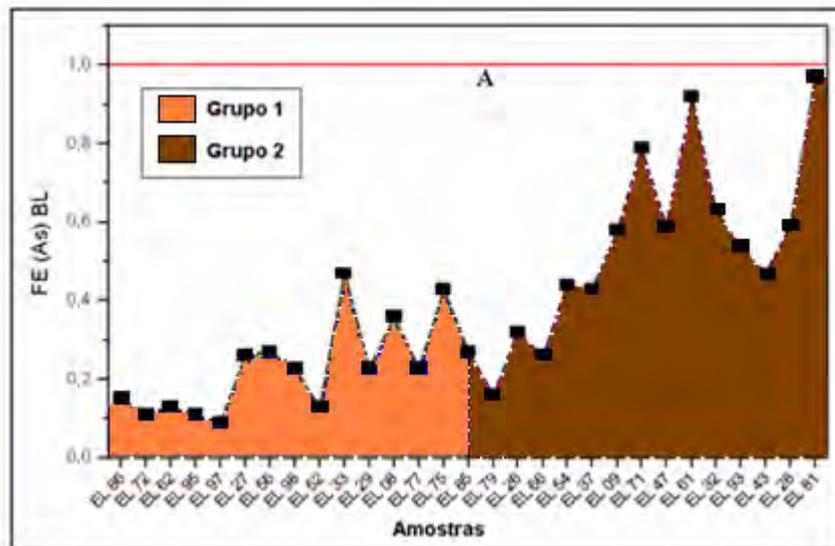


Figura 32 – FE da dispersão geoquímica do arsênio, segundo o PC2.

Em apenas duas amostras foram constatados valores do FE de cromo (BL = 75,2) que atingem o nível Pouco Enriquecido (B), situadas no segmento do canal de Santa Cruz. Toda parte da foz e a montante do estuário do rio Botafogo não se apresenta enriquecida para este metal. (Figura 33).

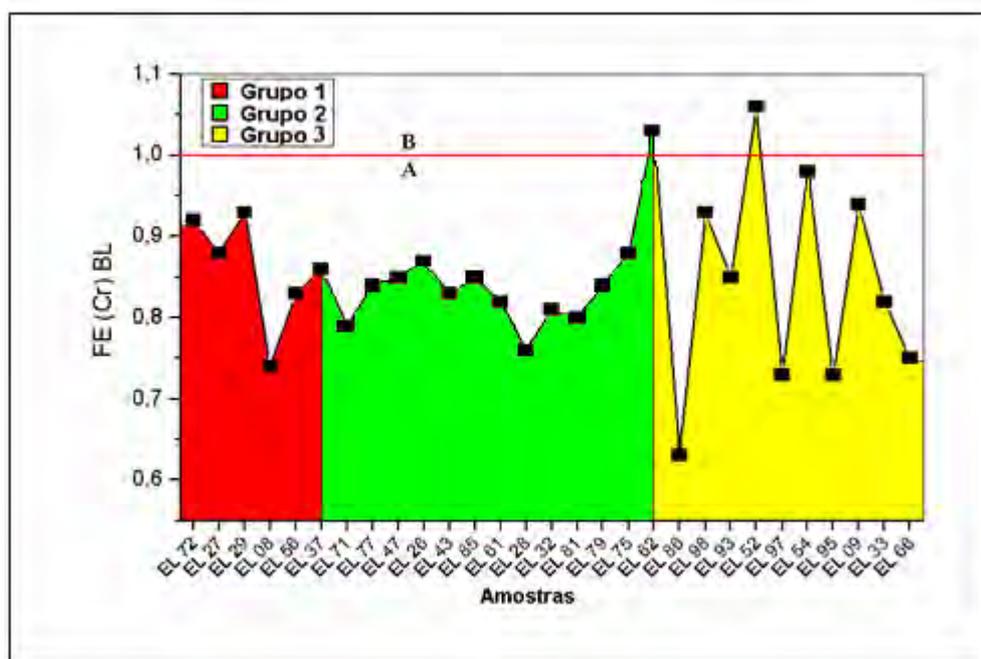


Figura 33 – FE da dispersão geoquímica do cromo, segundo o PC1.

Para as amostras dos Grupos 1 e 2, todos os valores do FE de cobre (BL = 10,3) se enquadraram no nível B, Pouco Enriquecido, e apenas uma amostra atingiu este patamar no Grupo 3, sendo as demais consideradas no nível Não Enriquecido (Figura 34). Tal como o mercúrio, a faixa mais enriquecida situa-se à montante do estuário.

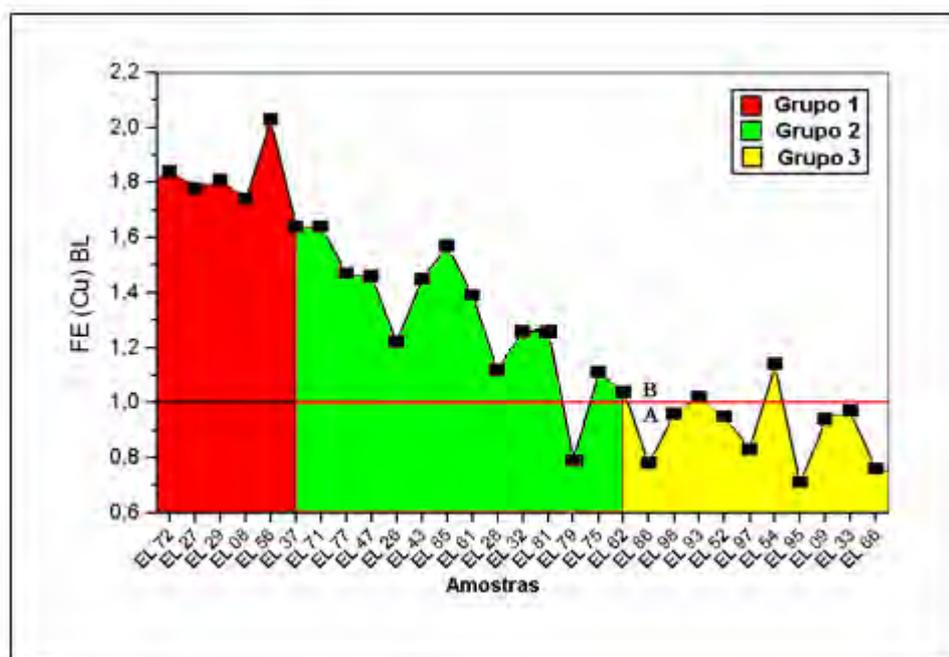


Figura 34 – FE da dispersão geoquímica do cobre, segundo o PC1.

Todos os valores do FE de chumbo (BL = 15,5) situaram-se no nível Pouco Enriquecido, à exceção do ponto amostrado EL 79, bem próximo à foz, que não apresentou enriquecimento. Apesar dos valores de FE se apresentarem oscilantes e enquadrados no mesmo nível, aqueles do Grupo 1 destacam-se com uma média mais elevada. (Figura 35).

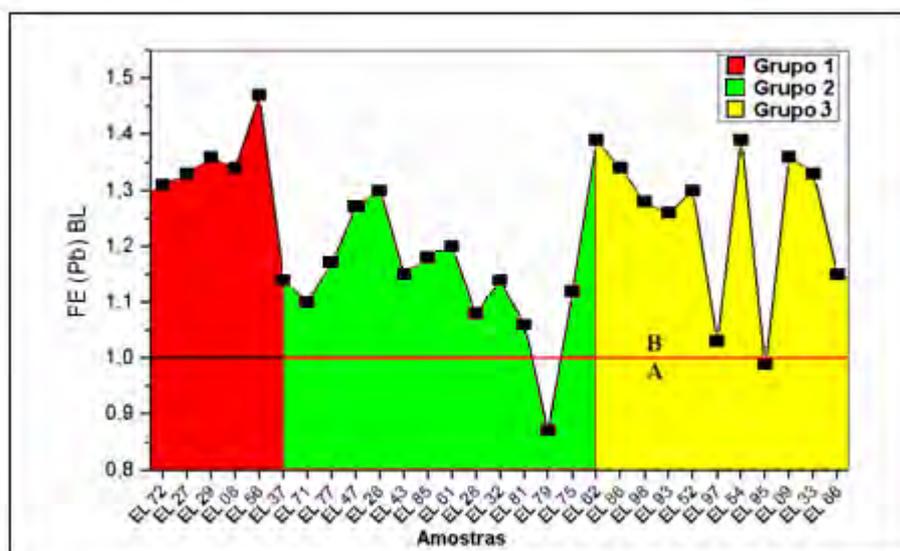


Figura 35 – FE da dispersão geoquímica do chumbo, segundo o PC1.

Os valores do FE de cádmio (BL = 0,2) enquadrados como Não Enriquecidos (A) dominam todas as amostras à exceção de apenas um ponto (amostra 97) que ultrapassa este limiar e atinge o nível de Pouco Enriquecido (B) (Figura 36).

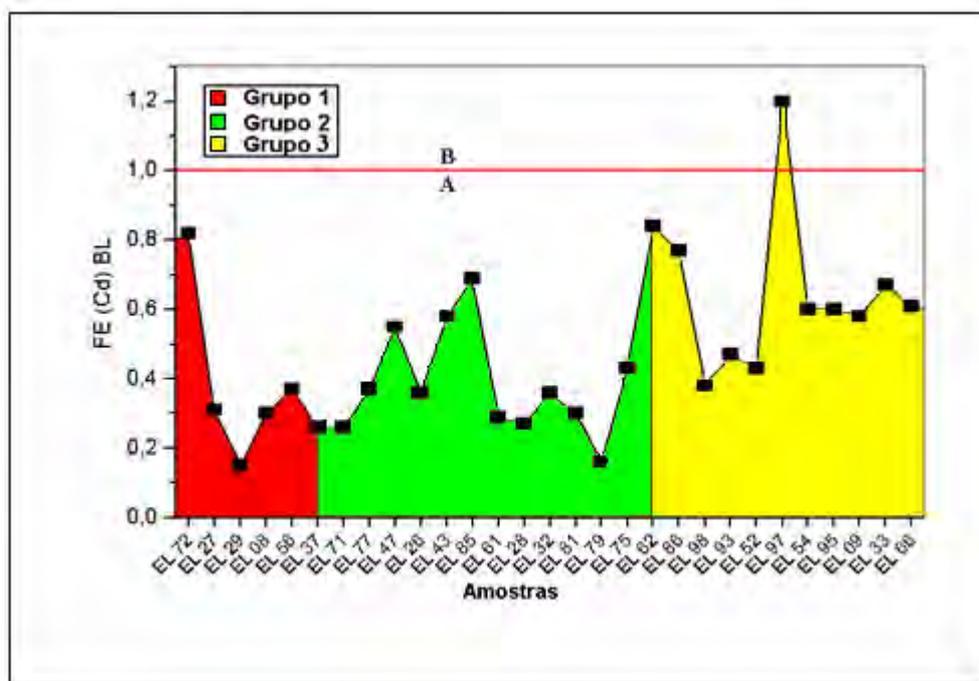


Figura 36 – FE da dispersão geoquímica do cádmio, segundo o PC1.

Os valores do FE para o níquel (BL = 13,5) enquadraram-se como Não Enriquecidos (A) e só uma amostra no ponto mais a montante do estuário ultrapassou este nível (Figura 37), enquadrando-se como Pouco Enriquecido (B).

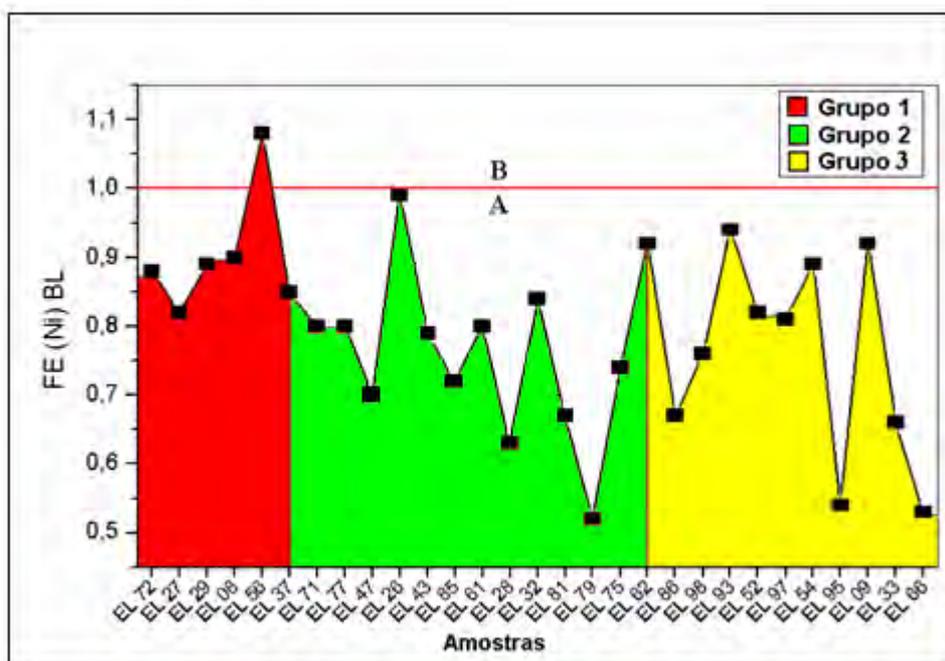


Figura 37 – FE da dispersão geoquímica do níquel, segundo o PC1.

Para o FE do Zn (BL = 37), apenas dois pontos amostrados, um próximo à foz (EL 79) e outro no canal de Santa Cruz (EL 95) apresentam nível Não Enriquecido. Todas as amostras restantes exibem valores de FE tipo Pouco Enriquecido, mais altos e menos oscilantes no sentido a montante do estuário (Figura 38). Apresenta comportamento de distribuição do FE idêntico ao Cu e Pb.

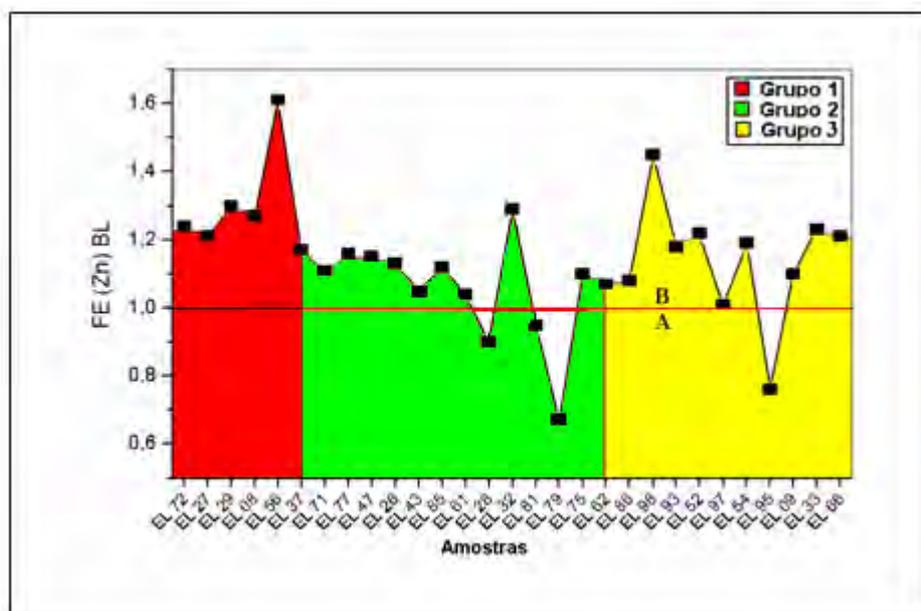


Figura 38 – FE da dispersão geoquímica do zinco, segundo o PC1.

Enfeixando-se os resultados de FE para os contaminantes considerados, observam-se os seguintes aspectos:

- O mercúrio encontra-se em níveis de enriquecimento muito altos, em toda faixa amostrada, ultrapassando o patamar Extremamente Severo – G, configurando sedimentos altamente contaminados pelo poluente.
- O arsênio não apresenta enriquecimento neste sistema aquático, porquanto os valores de FE enquadram-se como do tipo Não Enriquecido.
- Para o Cr, Cd, e Ni, é justificável considerar que os sedimentos da área de estudo não estão enriquecidos nestes MP, uma vez que apenas poucas amostras atingiram o patamar de Pouco Enriquecido.
- Para o Pb-Cu-Zn, os sedimentos encontram-se no nível de Pouco Enriquecido ao longo de praticamente toda a área de estudo, denunciando uma incipiente contaminação antrópica.

#### 4.1.4 – ESPACIALIZAÇÃO DOS TEORES DE MERCÚRIO E ARSÊNIO

Para uma melhor visualização da variação dos teores de Hg e As ao longo do estuário do rio Botafogo e do canal de Santa Cruz, foi utilizado o método de interpolação krigagem, através do programa ArcGis 9.2 sobre a imagem Landsat TM+ (*Thematic Map*) - passagem do satélite em 08.08.2001. Este método estatístico permite avaliar a espacialização dos teores, gerando um mapa onde as faixas mais contaminadas ao longo da drenagem são ressaltadas através da variação matizada de cores (Figuras 39 e 40)

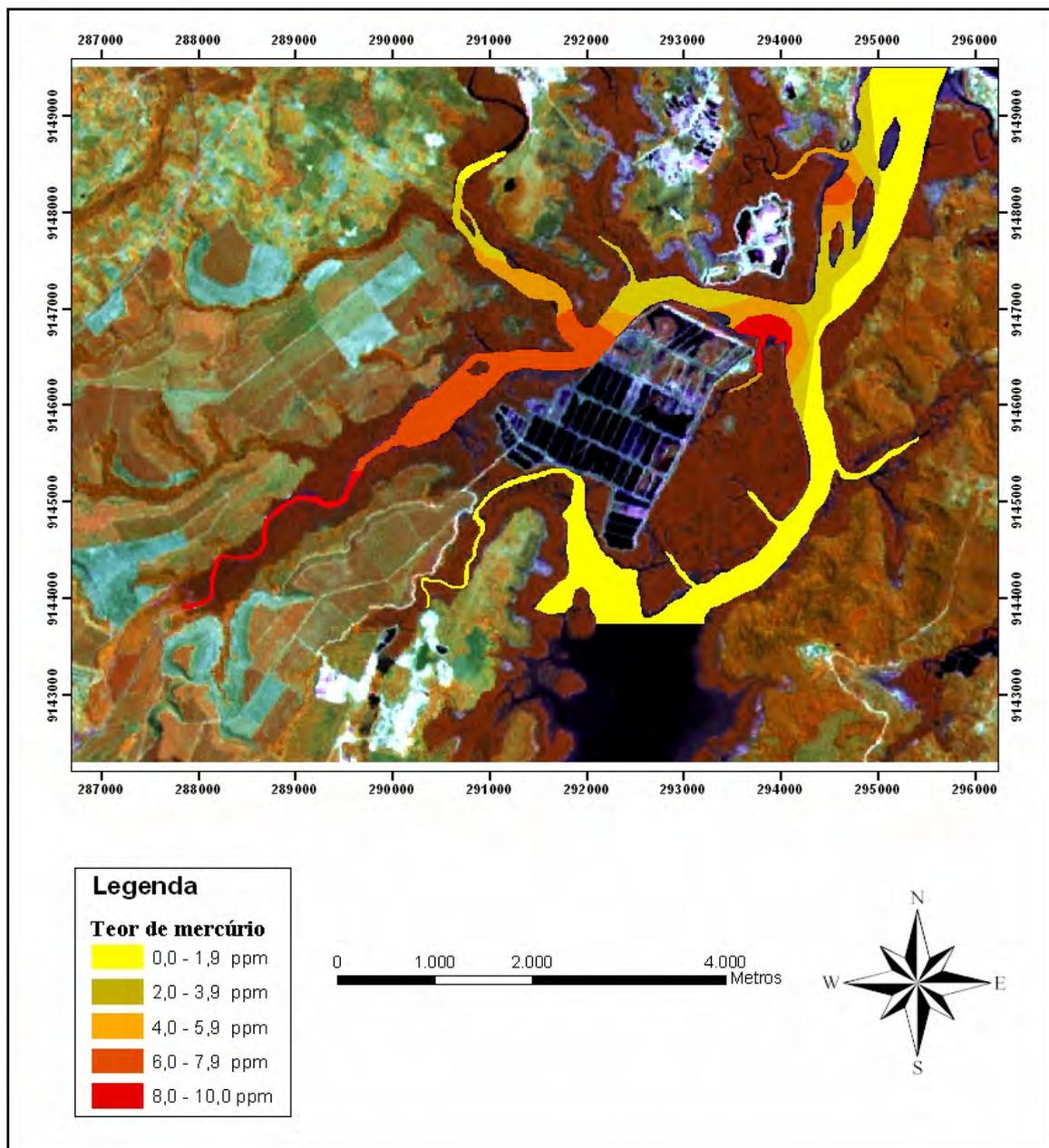


Figura 39 - Mapa de zoneamento de teores de mercúrio no rio Botafogo, canal de Santa Cruz e tributários.

No caso do Hg (Figura 39), observa-se que os maiores teores situam-se na faixa mais a montante do rio Botafogo, no terço mais superior do estuário, tendo concentrações ainda bastante elevadas na porção mediana do curso, seguindo-se uma faixa que se encerra na desembocadura do rio, também com um trecho de valores de Hg consideravelmente altos. No segmento correspondente ao rio Arataca, tributário intermediário da margem esquerda, ao norte, os teores são decrescentes à medida que se afasta da influência das marés. A média dos valores de Hg nesta zona estuarina é significativamente alta, de 5,87 ppm.

A partir da foz, no canal de Santa Cruz e alguns pequenos tributários, os teores mostram-se mais baixos, tendo uma faixa anômala situada à margem esquerda ao norte, de pequena abrangência espacial. Verifica-se, entretanto, que as concentrações apesar de se enquadrarem nas mais baixas faixas de valores, apresentam ainda uma expressiva média de 1,18 ppm, considerando as especificidades tóxicas do contaminante.

Quanto ao As (Figura 40), observa-se que a faixa de maiores concentrações situa-se na porção mediana do rio Botafogo, ultrapassando a foz e estendendo-se pelo trecho sul do canal de Santa Cruz, até sua porção mediana da área de pesquisa. Valores intermediários situam-se ao norte do canal e as menores concentrações no trecho mais ao sul. Verifica-se ainda que nas extremidades deste sistema aquático, as concentrações de As tendem a minimização dos seus valores, enquanto que os valores mais elevados mostram-se mais centralizados, contornando os locais de atividade de carcinicultura, notadamente naquele de maior área de cultivo, situado no flanco direito da foz.

Comparando o comportamento do Hg com o As, relativo às faixas de concentrações no sistema aquático considerado, eles apresentam-se completamente díspares, porquanto há um nítido decréscimo dos teores de Hg no sentido de montante para jusante do rio Botafogo, enquanto que o As apresenta uma tendência de concentração centrípeta, ou seja, aumentam os teores das extremidades da rede de drenagem para o centro.

Considerando o sentido do fluxo das águas do rio Botafogo e que o Hg e o As sejam provenientes de fontes externas a montante do sistema estuarino, a diferença no comportamento geoquímico de fixação destes elementos químicos pode explicar a configuração tão diferenciada nos zoneamentos dessas espécies químicas. Assim sendo, a espacialização do Hg é influenciada pela vinculação deste MP com a fração argilomineral dos sedimentos pelítico-orgânicos. Em contrapartida, a do As, provavelmente metilado pelo favorecimento de um pH mais alcalino (Davis *et al.*, 2003) e à oferta de MO associada aos argilominerais e dos efluentes das atividades de carcinicultura, ajusta-se a esses

condicionantes ocupando, dessa forma, áreas vicinais da foz do rio Botafogo no entorno dessas atividades aquículturas.

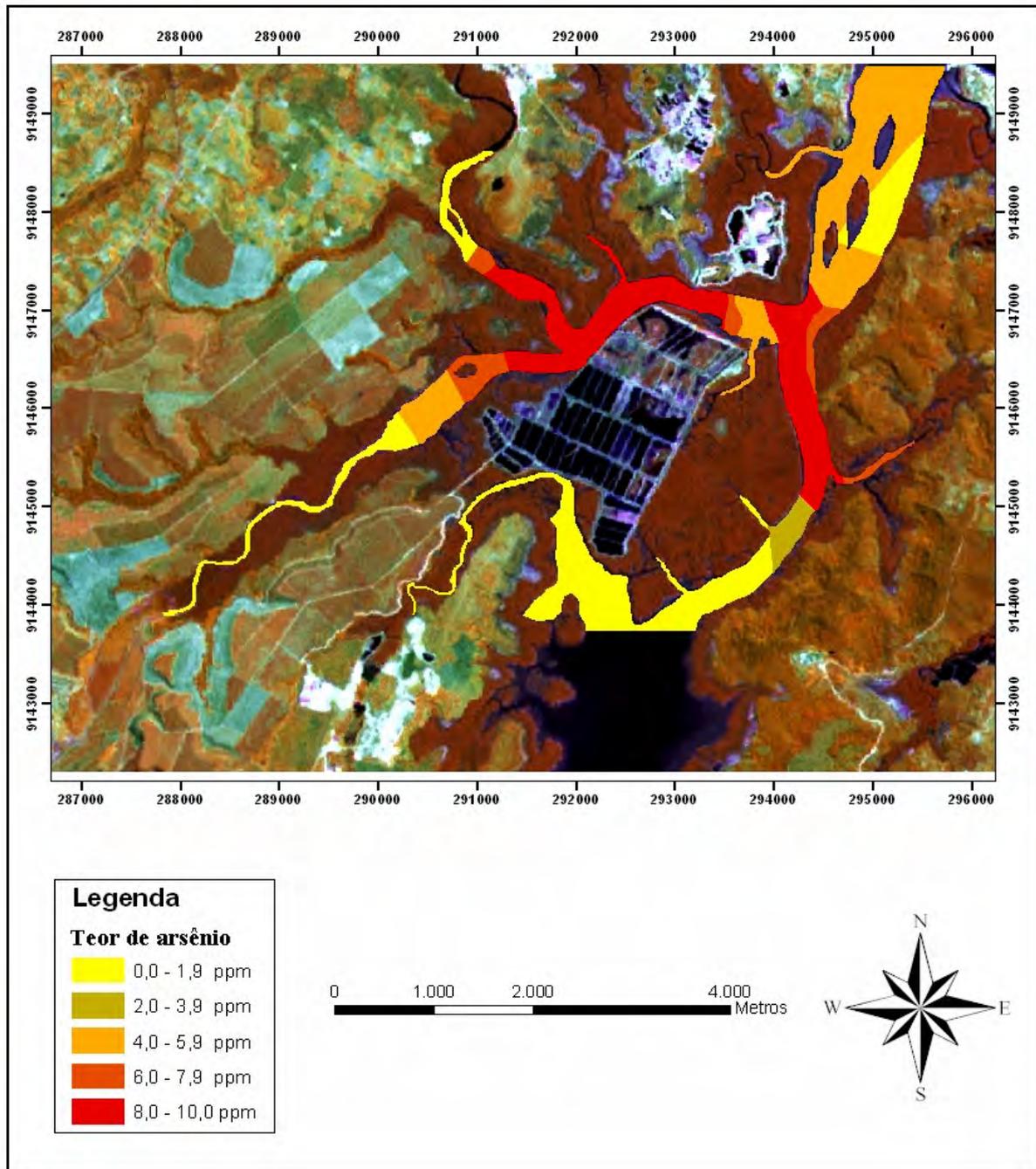


Figura 40 - Mapa de zoneamento de teores de arsênio no rio Botafogo, canal de Santa Cruz e tributários

## 4.2 – PERFIL DO RIO BOTAFOGO

### 4.2.1 – DESCRIÇÃO

Coletado às margens do rio Botafogo, o perfil sedimentar testemunhado (Figura 41) apresenta a seguinte seqüência da base para o topo:

- Seção inferior (62 - 46 cm), constituída predominantemente por areias quartzosas de granulometria fina a média, com grãos arredondados, misturados com pequena fração de material argilo-carbonoso, que confere ao conjunto uma cor cinza a cinza escura. Nesta seção, observa-se a ocorrência de um nível de pelítico-orgânico negro (56 - 54 cm), pouco arenoso.
- Seção intermediária (46 – 36 cm), dominada por sedimentos argilo-orgânicos, com fração arenosa decrescente no sentido do topo.
- Seção superior (36cm – topo), constituída de sedimentos argilo-orgânicos homogêneos, com esparsos fragmentos de conchas de moluscos.

Assim, o conjunto representa uma passagem de sedimentos siliciclásticos arenosos na parte inferior para sedimentos cinza escuros mais finos e orgânicos no sentido do topo.

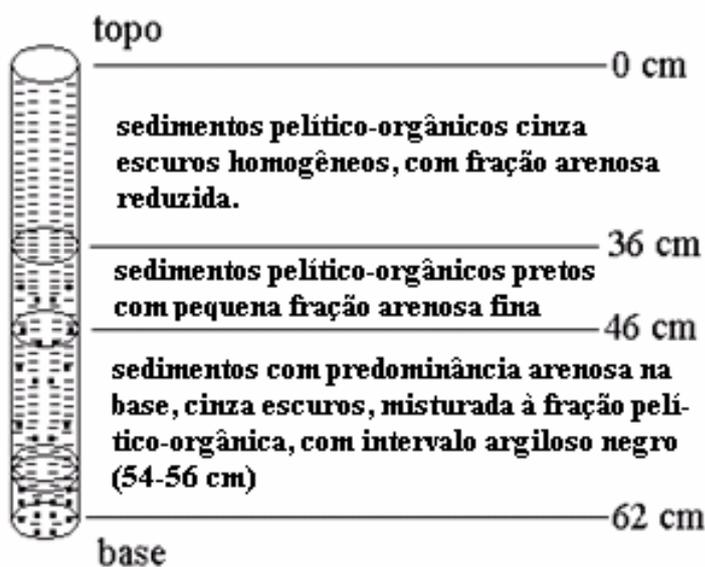


Figura 41 - Esquema descritivo do perfil no rio Botafogo

#### 4.2.2 – DATAÇÃO E TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO

Os resultados geocronológicos obtidos por isótopos de  $^{210}\text{Pb}$ , a partir do perfil do rio Botafogo, cobrem um período de aproximadamente 150 anos, correspondendo ao intervalo de 1851 a 2004 (Fávaro *et al.* (2007). Considerando-se a espessura de 50 cm do segmento do perfil sedimentar datado, a taxa de sedimentação média linear é de 3,2 mm/ano, compatível com aquelas já indicadas por Marins *et al.* (2004) para estuários da Costa Leste Brasileira. Observando em detalhe os pontos datados no diagrama (Figura 42), visualiza-se a progressão do regime sedimentar nessa área específica do estuário, sendo possível destacar 3 estágios bem caracterizados:

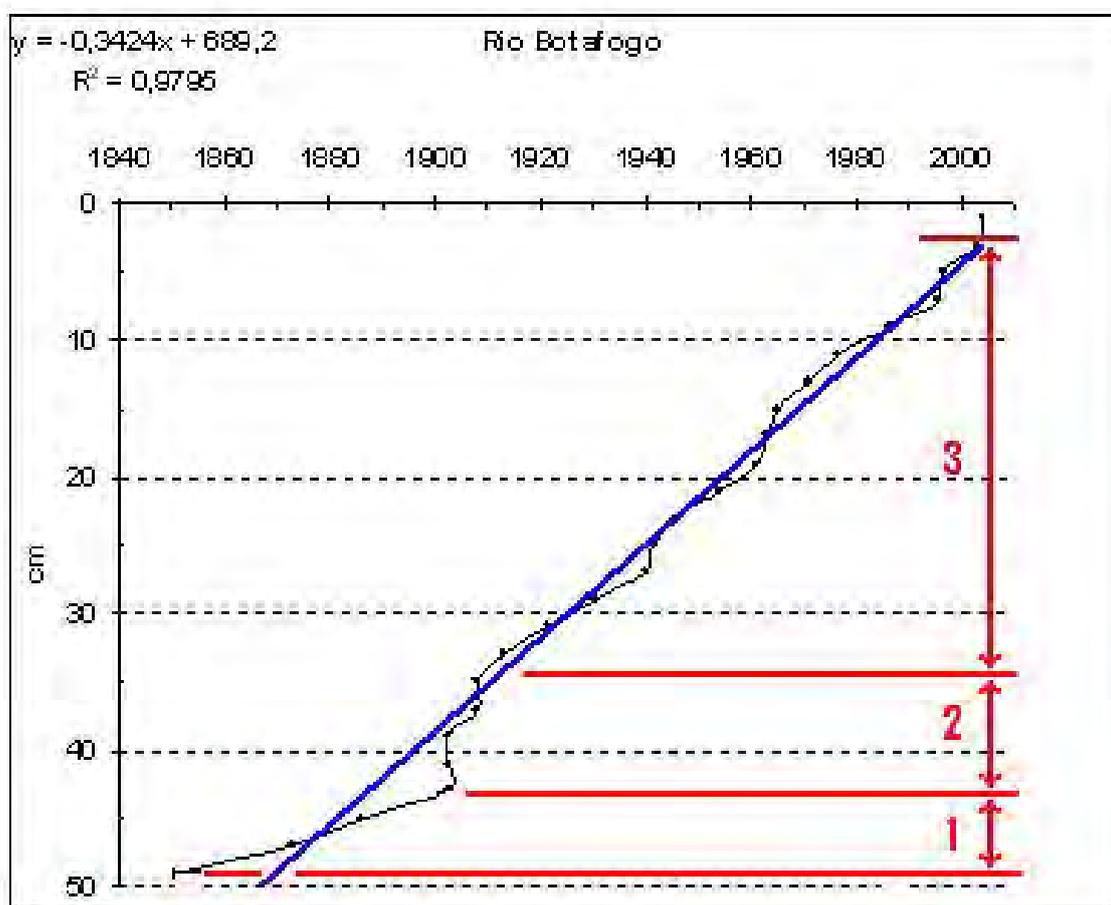


Figura 42 - Gráfico dos dados geocronológicos ( $^{210}\text{Pb}$ ), adaptado de Fávaro *et al.* (2007), com indicação dos estágios de sedimentação.

- Estágio 1 (1851 a 1901) - 43 - 49 cm:

Este estágio corresponde ao regime mais antigo colocado em evidência nesse estudo. No diagrama, os pontos datados formam um segmento de reta com baixo ângulo em relação ao eixo das abscissas. Essa configuração indica um processo sedimentar de baixa hidrodinâmica, produzindo sedimentos argilo-orgânicos com pequena fração arenosa, cuja taxa de sedimentação média é de 1,2 mm/ano. Essa taxa relativamente baixa é idêntica a estuários localizados em zonas protegidas do litoral (Marins *et al.* 2004. Este comportamento sugere que no período de tempo considerado não ocorreram modificações significativas no relevo e na cobertura vegetal por intervenções antrópicas, e a pluviometria permaneceu dentro dos seus padrões sazonais históricos. Conseqüentemente, pode-se inferir que a turbidez das águas era menos importante que nos períodos seguintes.

- Estágio 2 (1901 a 1909) - 35 - 43 cm:

Este estágio corresponde a um regime sedimentar anômalo imposto na bacia hidrográfica do Botafogo, caracterizado no diagrama por pontos datados formando segmentos de reta quase verticalizados, aproximadamente paralelos ao eixo das ordenadas. Essa disposição indica um processo sedimentar de maior hidrodinâmica, produzindo sedimentos argilo-orgânicos com fração arenosa disseminada (Figura 41), resultando em uma taxa de sedimentação média de 10 mm/ano. Essa elevada taxa indica que aconteceram modificações no meio físico da bacia hidrográfica no período. De fato, em 1906 a Usina São José efetuava sua primeira moagem de cana-de-açúcar (Andrade, 1989) procedente do plantio sobre tabuleiros e suas encostas, na área da bacia. Esse evento foi precedido, alguns anos antes, de um amplo desmatamento da cobertura vegetal nativa (Mata Atlântica) que protegia o modelado do relevo, resultando em incremento no processo erosivo. Após esse período de desequilíbrio ambiental, as condições pretéritas não mais foram completamente restabelecidas, como se pode constatar no estágio seguinte.

- Estágio 3 (1909 a 2004) - 1 - 35 cm:

No diagrama, observa-se que os pontos datados se alinham aproximadamente em uma reta de menor inflexão em relação ao eixo das abscissas, correspondendo a uma taxa de sedimentação média linear de 3,6 mm/ano, mais próxima de um padrão estuarino com taxa de sedimentação intermediária indicada por Marins *et al.* (2004). Este estágio corresponde a um regime de reequilíbrio ambiental, sob condições hidrodinâmicas mais atenuadas, adaptada à nova realidade da cobertura vegetal instalada, a de predominância do cultivo de cana-de-açúcar.

Os dados geocronológicos foram comparados com os resultados analíticos de Hg também realizados pelo IPEN (Fávaro *et al.* (2007), tendo sido observado que os maiores valores de contaminação, acima de 214 ppb, aconteceram a partir de 1963 (Figura 43).

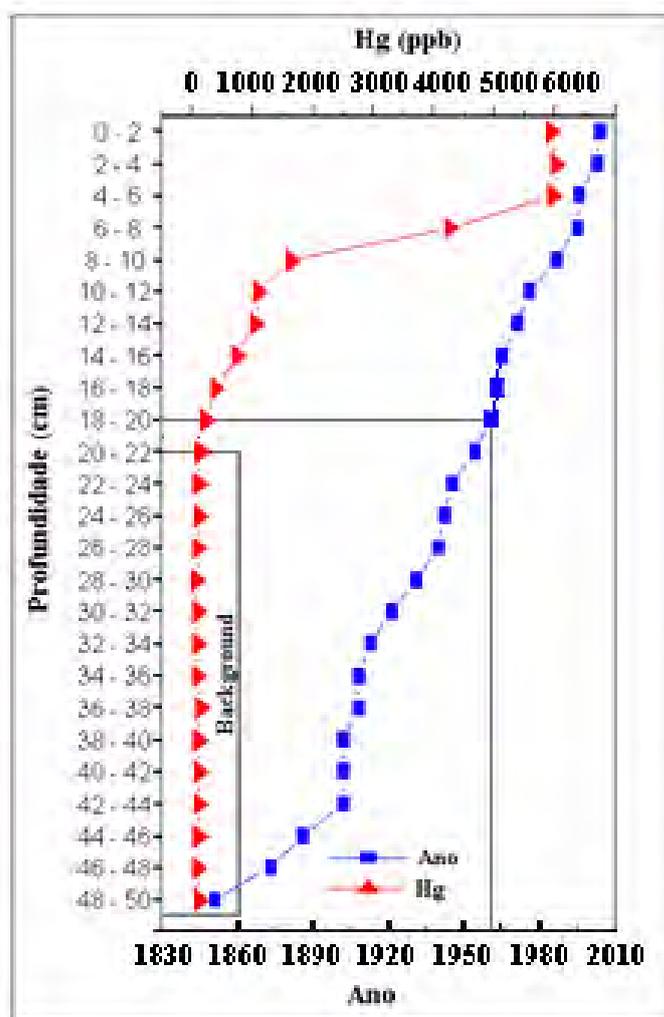


Figura 43 - Gráfico das concentrações de mercúrio comparados aos dados geocronológicos. Adaptado de Fávaro *et al.* (2007).

## 4.2.3 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO

### 4.2.3.1 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO

Os dados da Matriz de Correlação de espécies químicas, referentes à amostragem do perfil do rio Botafogo (Figura 45), apresentam como característica marcante a forte oposição entre o Si e as demais espécies químicas relacionadas com o Al (argilominerais).

- O Silício, ao contrário do que ocorre no caso dos sedimentos de fundo do rio Botafogo, não apresenta forte correlação com Zr-Hf. Apesar de possuírem como característica comum a notável resistência química e à abrasão, essa condição expressa que a fração quartzosa, neste perfil, apresenta-se com suas maiores concentrações em níveis distintos do zircão.

- O Alumínio forma grupos de intercorrelações mantendo, quase sistematicamente, estreita dependência com a maioria das espécies químicas. Neste extenso conjunto de fortes intercorrelações positivas estão incluídos elementos com clássica afinidade com o Alumínio (Ga-Sc-Cs), ao lado daqueles relacionados com frações feldspáticas residuais (Na-K-Ba-Rb), frações acessórias de minerais pesados (Fe-Ti-V-Th-Nb) e de apatita (P-Y-MTR), uma extensa gama de MP adsorvidos na fração argilomineral caulínica (Cr-Ni-Co-Cu-Pb-Zn) e, finalmente, espécies químicas habituais de minerais carbonáticos (Ca-Mg-Sr), circunstancialmente associados aos sedimentos pelíticos.

- TOTS, TOTC, LOI e U formam um limitado grupo de fortes intercorrelações, que representam a presença de MO nos sedimentos analisados. S e C são constituintes principais de compostos orgânicos, enquanto o U é habitualmente associado à MO em ambientes sedimentares. Entretanto, diferentemente do que se constatou nos sedimentos de fundo, TOTS e Mo não apresentam relação definida ( $r = 0,37$ ), ou seja, não formam sulfeto. Este grupo (TOTS, TOTC, LOI), apresenta mediana a forte correlação com o Al, indicando que os argilominerais encontram-se associados às SH (MO).

Depreende-se que a dependência quase global das principais espécies químicas analisadas aos grupos identificados demonstra que a paragênese mineral e a geoquímica sedimentar é essencialmente dependente das frações siliciclásticas, e que a hidrodinâmica comanda a distribuição dessas espécies químicas, inclusive os MP.



Nesse quadro geral, observa-se que Hg e As apresentam significativas correlações com o Al ( $r = 0,79$  e  $0,81$ , respectivamente). Entretanto, As-TOTS-TOTC também apresentam fortes intercorrelações, enquanto que as de Hg com TOT/S-TOT/C podem ser consideradas irrelevantes ( $r < 0,3$ ). Esses dados sugerem que o Hg não se encontra sob a forma de sulfeto, estando adsorvido em argilominerais, enquanto o As deve estar complexado sob a forma de compostos orgânicos metilados, porém associados aos argilominerais.

Ocorre ainda forte correlação do P com os argilominerais, bem como com o Hg. Este fato indica que o P também está adsorvido na fração pelítico orgânica e também associado ao Hg, certamente provenientes de fertilizantes e biocidas.

#### 4.2.3.2 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Através do método ACP verifica-se que o conjunto dos dois principais autovetores detém 83% da informação total da variância, onde a componente PC1 contém 76% da informação enquanto que o PC2 7% (Figura 45). No conjunto de escores (amostras) são observados 3 grupamentos que correspondem às seções sedimentares do perfil do rio Botafogo (Figura da descrição do perfil), aqui definidos segundo o PC1. O grupo 1 reúne intervalos correspondentes à seção inferior desse perfil e o Grupo 2 os intervalos relativos à parte intermediária. Finalmente, o Grupo 3 representa a seção mais superior do perfil.

É possível ainda individualizar, dentro do Grupo 2, à luz do PC2, um pequeno conjunto subsidiário, aqui denominado de Subgrupo 2.1, reunindo amostras principalmente situadas na seção intermediária do perfil (Figura 45).

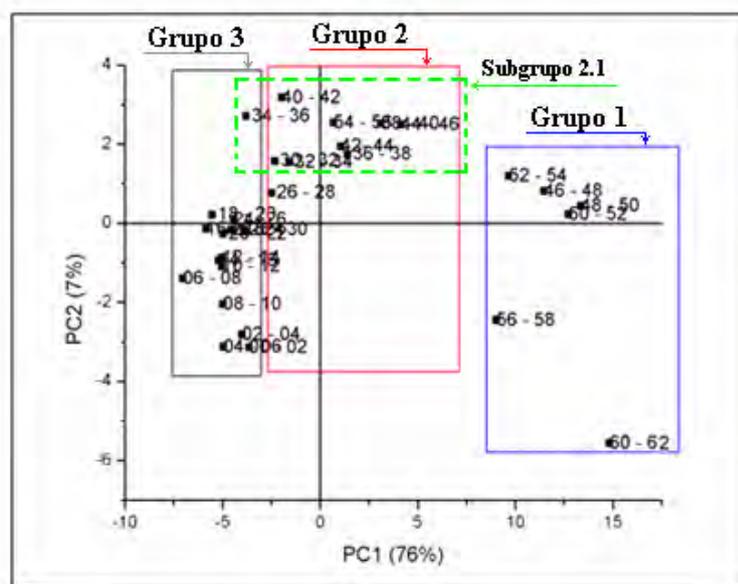


Figura 45 - Gráfico de ACP mostrando grupamentos segundo o PC1

Os grupamentos de espécies químicas individualizadas segundo o PC1 (Figura 46) mostram o isolamento do Silício (Grupo 1), com carga mais positiva, correspondendo aos intervalos da seção inferior do perfil, onde predomina a fração areno-quartzosa. O Grupo 2 refere-se à seção intermediária onde se destacam Zr, Hf, W e Mo. O Grupo 3 aglutina a maioria das espécies químicas analisadas, correspondendo à seção superior do perfil, onde a granulometria é eminentemente fina, constatando-se uma estreita associação dos argilominerais com a MO.

No Subgrupo 2.1, delimitado à luz do PC2, estão agrupados na parte superior do gráfico (Figura 47), os elementos relacionados à MO, com fortes variâncias entre si, destacando-se o TOTC, TOTS, LOI, Sb, U, Cd e As, que correspondem principalmente à seção intermediária do perfil, significando ainda que neste Subgrupo há uma maior concentração dos componentes orgânicos em relação ao perfil. Esta constatação sugere que o restante das espécies químicas dentro do Grupo 1 porém localizadas mais abaixo (com cargas predominantemente negativas no PC2), estão mais fortemente correlacionados ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou seja, essencialmente associadas a frações siliciclásticas.

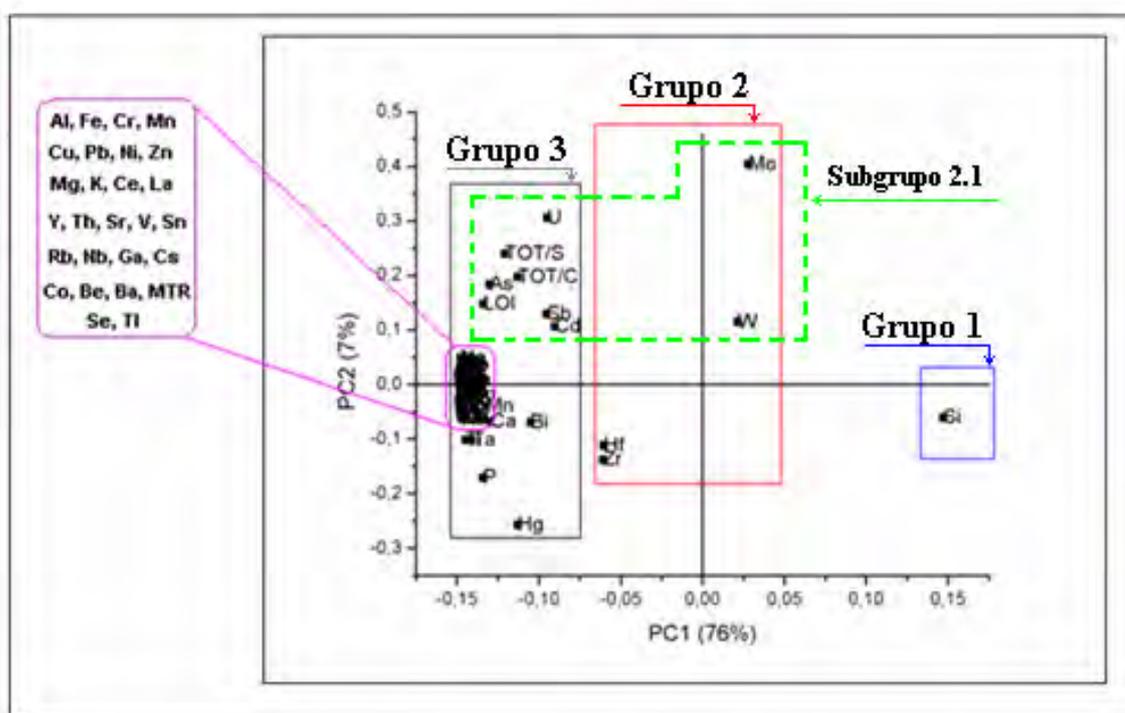


Figura 46 - Gráfico de ACP mostrando elementos químicos agrupados segundo o PC1.

#### 4.2.4 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS

A distribuição dos teores de  $\text{SiO}_2$ , comparados aos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , são completamente díspares entre si. Os de silício são fortemente oscilantes na seção inferior do perfil, mantendo-se relativamente constantes e levemente decrescentes a partir do intervalo 42 – 44 cm. As concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vinculadas essencialmente a argilominerais, assumem maior importância a partir do intervalo de 42 – 44 cm, quando passam a apresentar crescimento relativamente constante no sentido do topo do perfil (Figura 47).

A razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta fortes oscilações na parte inferior do perfil, até o nível 44 – 46 cm, indicando intercalações de horizontes argilosos em uma sedimentação mais arenosa. A partir do intervalo de 42 – 44 cm, os valores desta razão se apresentam mais baixos e mais ou menos constantes, com pequenas oscilações no sentido do topo do perfil, como resultado do predomínio da fração argilosa sobre a arenosa, no contexto de um regime sedimentar mais estável, com hidrodinâmica mais baixa, onde a natureza mineralógica da fração argilomineral permanece inalterada.

A distribuição dos teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , comparada com a de  $\text{SiO}_2$ , também é aproximadamente oposta, e, conseqüentemente, acompanha o comportamento daquela do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que aponta sua correlação com os argilominerais. As concentrações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  mostram-se definitivamente ascendentes a partir do nível 42 – 44 cm, historicamente equivalente ao início do século XX, onde se efetuou uma maior atividade agrícola na região da bacia hidrográfica em foco.

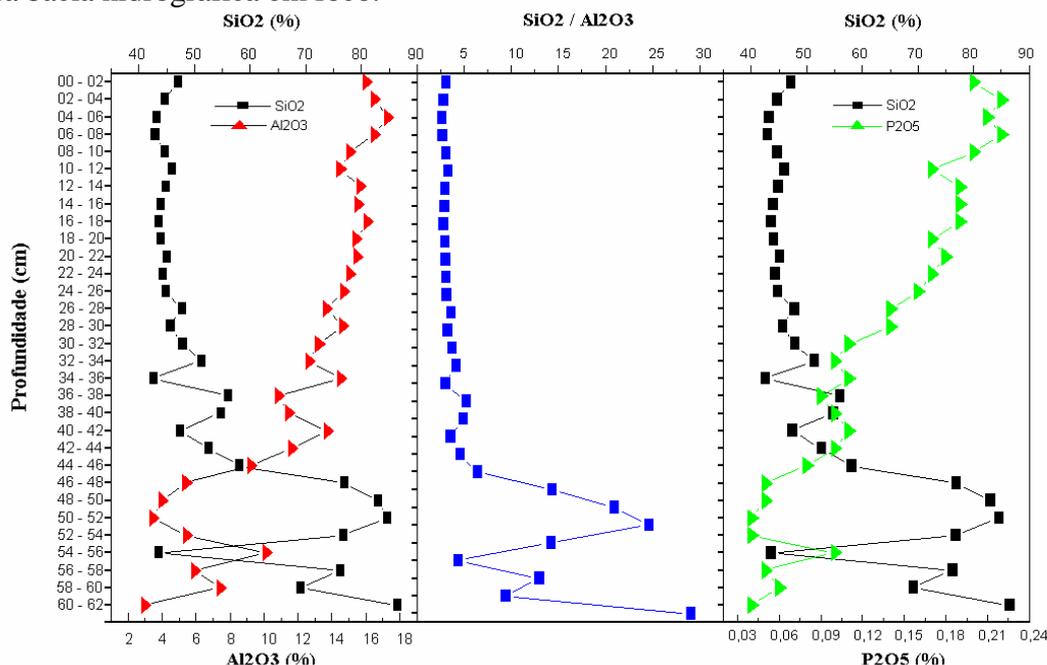


Figura 47 - Gráficos da distribuição da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e das concentrações de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$

Quase todas as espécies químicas analisadas têm simultaneamente fortes correlações negativas com o SiO<sub>2</sub>, e inversamente, com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este último representando principalmente os argilominerais. Decorre deste fato que as espécies químicas são plenamente adsorvidas quando as razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situam-se aproximadamente na faixa 2,5 a 5, ou seja, quando existe no ST quantidade suficiente do componente sortivo, neste caso os argilominerais (Figura 48).

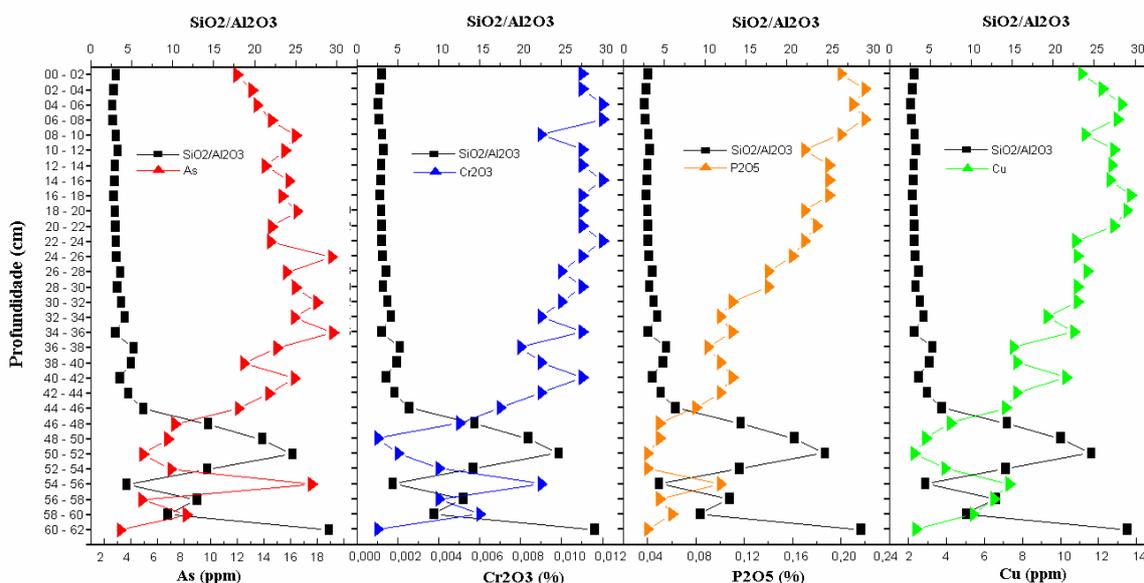


Figura 48 - Gráficos da distribuição dos teores de As, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu e suas relações com a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A distribuição do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparada às de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é idêntica ao longo de todo o perfil (Figura 49), confirmando a excepcional correlação entre essas três espécies químicas. A distribuição proporcionalmente mimética indica uma fonte comum, pedogenética, para essas variáveis.

A distribuição das concentrações do Hg comparada ao do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 50) indica que mesmo com a destacada elevação de teores de Hg no terço superior do perfil, a continuidade discretamente crescente da sedimentação predominantemente pelítico-orgânica, ou seja, o suave incremento da razão Si/Al foi suficiente para assimilar, o maior influxo deste MP. Esta distribuição mostra-se independente das concentrações do TOTS (enxofre orgânico e inorgânico), corroborando as observações estatísticas que não indicam processos autigênicos de formação de sulfetos de Hg. Os valores deste MP mostram alguma correlação com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por se encontrarem associados aos argilominerais e também porque os fertilizantes e biocidas abrigam pequenos teores deste de Hg. Assim, além da contribuição geogênica, o Hg também teria como fontes antrópicas insumos para a agricultura e, sobretudo, a atividade industrial de soda-cloro.

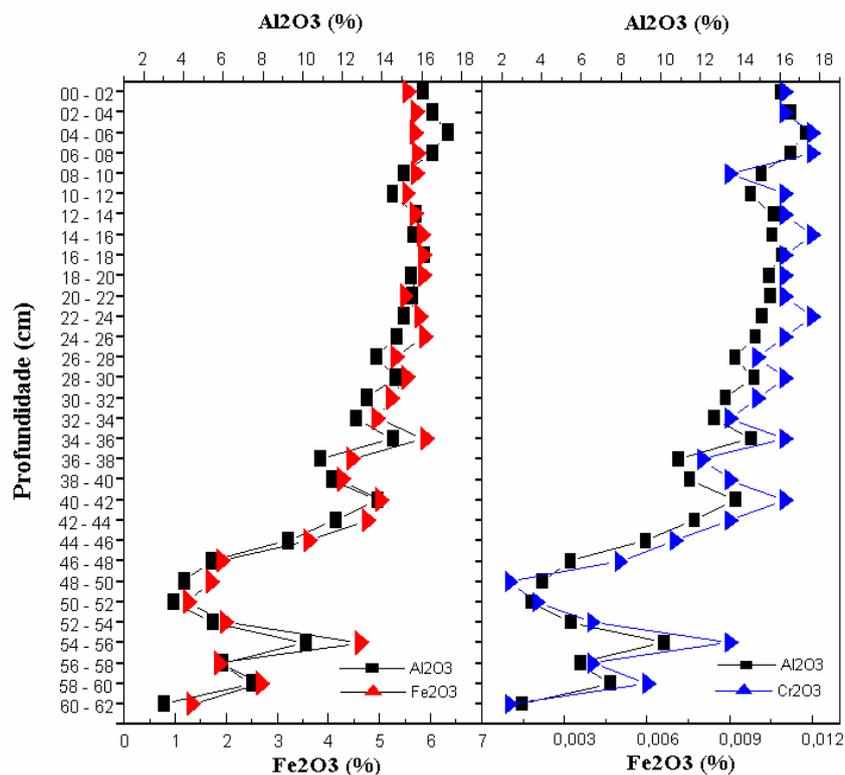


Figura 49 - Gráficos da distribuição das concentrações de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Cr_2O_3$

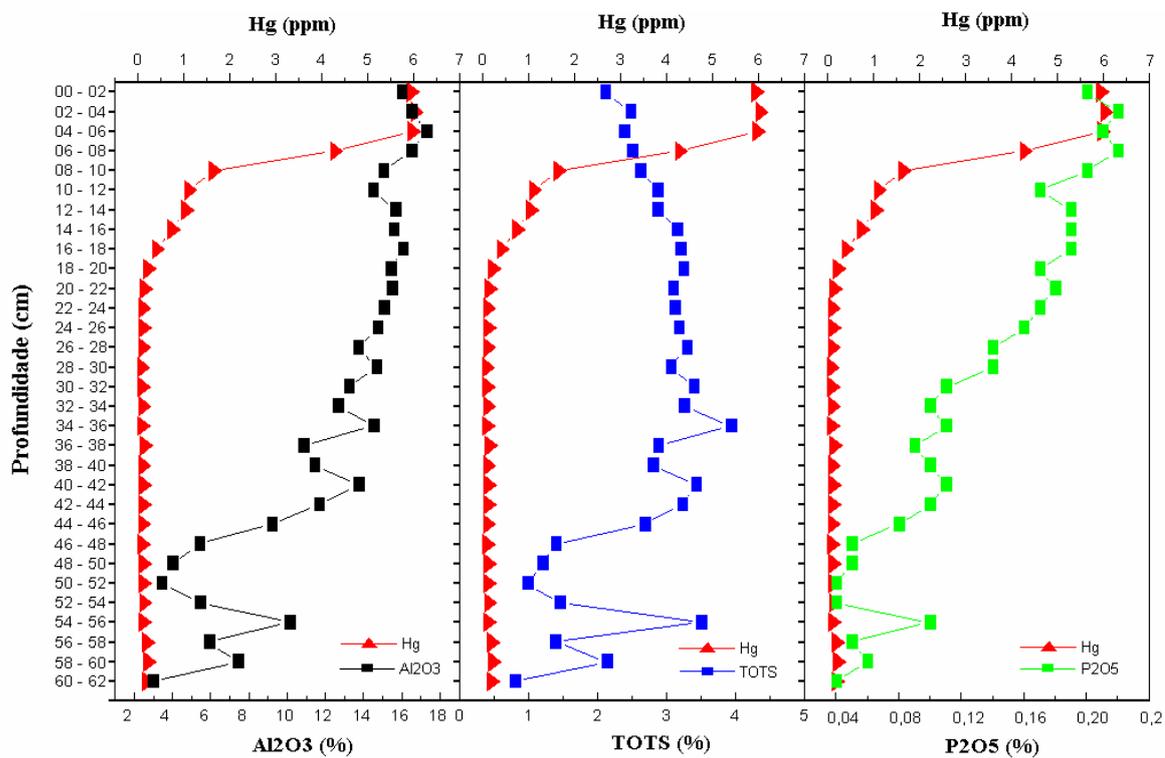


Figura 50 - Gráficos das distribuições geoquímicas do Hg com  $Al_2O_3$ , TOTS e  $P_2O_5$ .

A estreita correspondência entre o As e TOTC, TOTS e  $Al_2O_3$  (Figura 52) indica que a sua associação com a MO e a fração argilomineral ocorre mesmo em condições pré-industriais, em razão do seu comportamento geoquímico, porquanto sua fixação é favorecida

pela presença de MO em ambientes alcalinos. Como os argilominerais estão associados à MO, a maior oferta destes sedimentos pelítico-orgânicos de fundo deste sistema estuarino em áreas mais alcalinas implicaria em sua maior concentração (Figura 51).

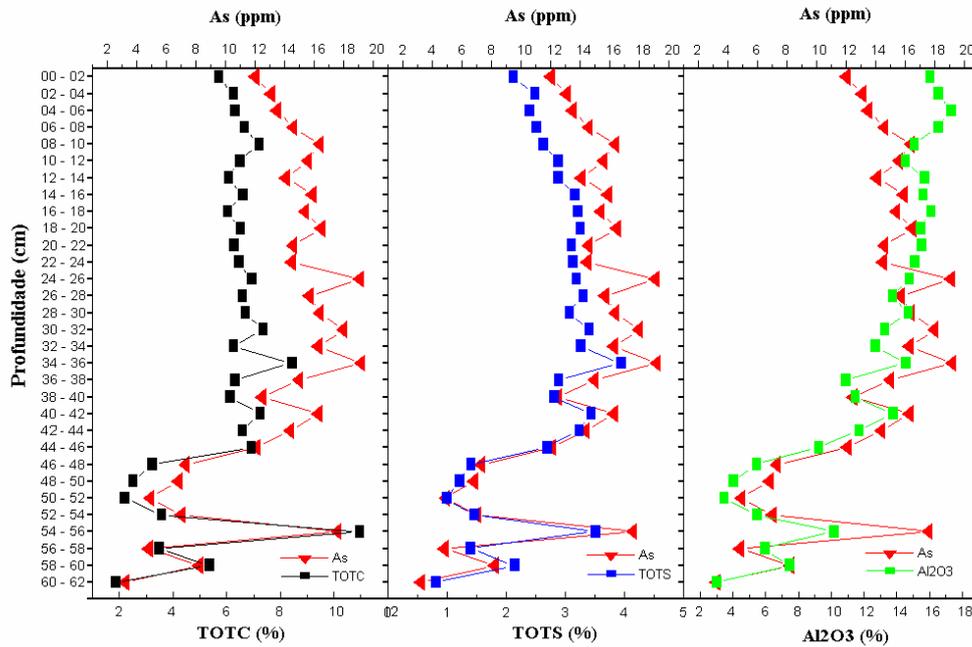


Figura 51 - Gráfico das distribuições geoquímicas do As com TOTC, TOTS e  $Al_2O_3$  no PRB.

A forte correlação entre PB-Cu-Zn-Ni (Figura 52) e a fração argilomineral se dá em toda extensão do perfil, conforme é explicitado pela dependência de distribuição dos seus teores, indicando que estes MP estão adsorvidos na fração pelítico-orgânica.

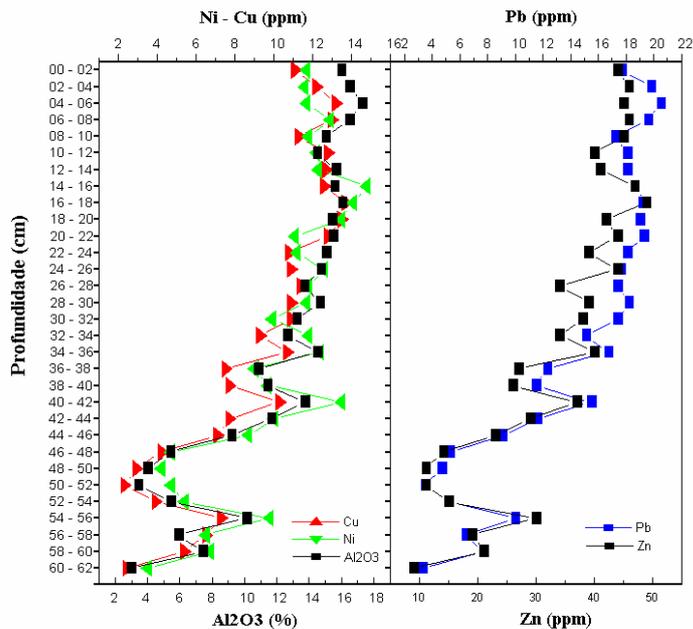


Figura 52 - Distribuição geoquímica do cobre, chumbo, zinco e níquel e suas relações com os argilominerais no PRB

#### 4.2.5 - EVOLUÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS ORGÂNICAS (C-N-H-S)

De um modo geral, as concentrações de espécies químicas relacionadas com compostos orgânicos (C-N-H-S) indicam que ao longo do tempo (mais de 150 anos, conforme dados  $^{210}\text{Pb}$ ), vem ocorrendo um decréscimo de MO preservada em sedimentos do perfil do rio Botafogo (Figura 54). Desta constatação ficam excluídos os níveis da base do perfil (de 54 a 62 cm), onde a pouca preservação de MO é explicável em razão da natureza areno-quartzosa dos sedimentos e, portanto, depositados sob condições de maior aeração.

Destaca-se, para o C e S, nos intervalos extremos do perfil, na base e no topo, que suas concentrações apresentam valores aproximadamente equivalentes, denunciando condições idênticas de depleção destes componentes orgânicos sob ambiente de maior aeração, tanto nos sedimentos areno-quartzosos da base como nos pelitos orgânicos do topo. Desta forma, têm-se uma situação redox vigente nestes últimos vinte anos (de 0 a 8 cm) comparável a um período anterior a 150 anos (de 58 a 62 cm), com a diferença que, na base, refere-se a causas de maior hidrodinâmica de aporte continental, e a do topo, de maior influência marinha.

Em contraste, N e H permanecem com teores aproximadamente constantes até a atualidade, desde o intervalo 52 – 54 cm. Por outro lado, o comportamento dos teores de S revela que, à exceção dos intervalos extremos da base e topo do perfil, e um decréscimo na seção mediana (intervalo de 22 a 30 cm), que o ambiente aquático manteve condições redox predominantemente mais anaeróbias (Figura 53).

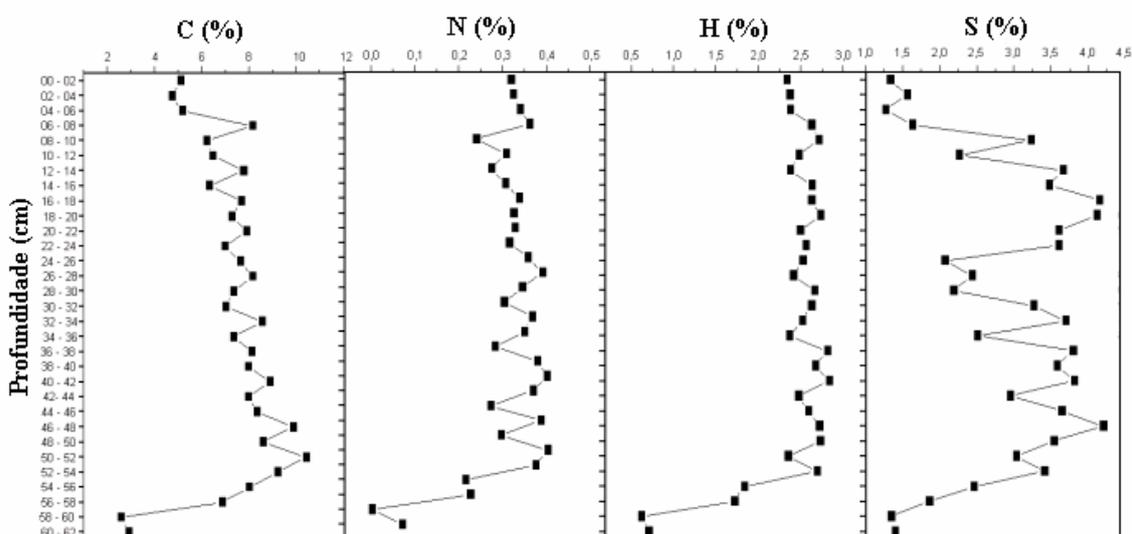


Figura 53 - Gráficos da distribuição dos componentes orgânicos C, N, H, S.

#### 4.2.5.1 – AS RAZÕES C/N, C/H, C/S e Si/Al

A razão C/N apresenta-se com tendência decrescente da base ao topo do perfil, geralmente com oscilações de pequeno porte, a partir de valores desde 40 na base, até em torno de 15, no topo. Na contemporaneidade, correspondente ao intervalo de 0 a 6 cm, constatando-se um declínio mais acentuado que, conforme indicações de Meyers (1997) e Andrews *et al.* (1998), assume condições mais tipicamente estuarinas. Esse comportamento já pode ser indicativo de um avanço suficientemente significativo do NMM, nos últimos 150-200 anos, para que o balanço de aportes de MO de procedência marinha tenha se tornado mais importante na atualidade. Assim, alinha-se com a evolução do efeito estufa mundialmente já constatada no período de tempo considerado (IPCC, 2007), o que apontaria para um discreto e progressivo afogamento do estuário pelo mar.

A diminuição da razão C/S reflete os intervalos de maior concentração de S (Figura 54), destacando um padrão de 2,2 a 3, em quase todo o perfil, e que coloca em evidência condições predominantemente anóxicas, conforme indicações de (Loventhal (1983) e Berner (1989) *apud* Costa, 2006). Por outro lado, na base, topo e no intervalo de 24 a 30 cm, os valores situam-se em torno de 3,5, compatíveis com condições menos redutoras. Destaca-se uma tendência oxidante (C/S entre 3 a 5) no intervalo superior de 0 a 8 cm, condizente com o processo de afogamento do estuário.

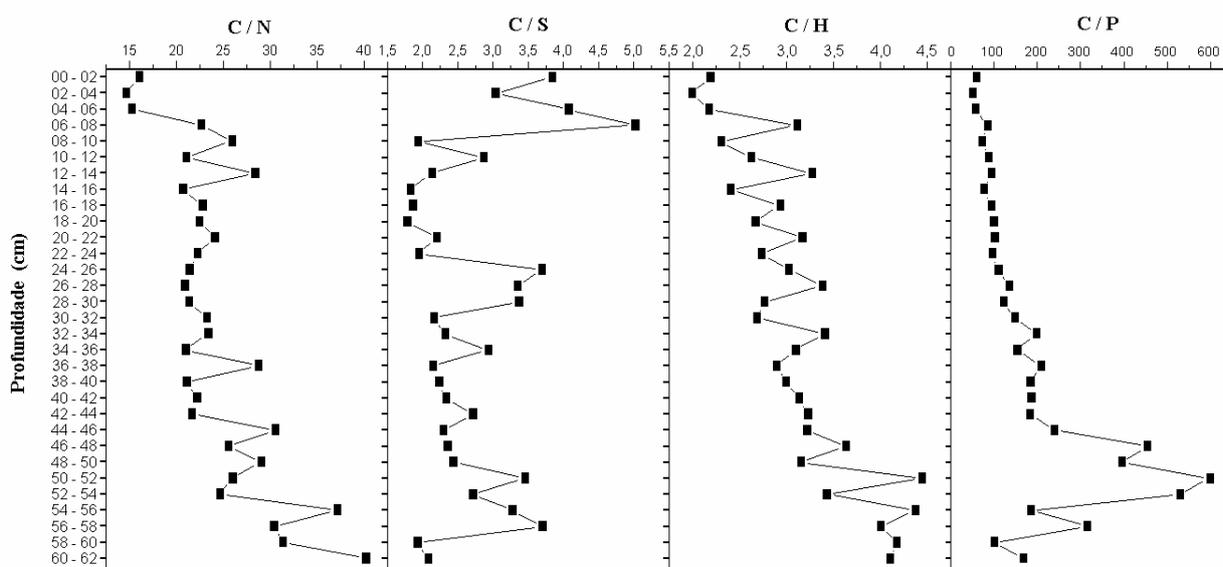


Figura 54 - Gráficos da distribuição das razões C/N, C/H, C/S e C/P

De distribuição similar ao C/N, a razão C/H apresenta um suave e progressivo declínio da base para o topo, onde os mais altos valores devem estar relacionados à conservação de uma MO com boa percentagem de componentes aromáticos (Gomes & Azevedo, 2003) resultantes da degradação de plantas superiores. As mais baixas razões seriam relacionadas à conservação de MO proveniente do plâncton marinho (Fritz & Fontes, 1980, *apud* Costa, 2006) que fornece componentes mais parafínicos (proteínas, carboidratos e lipídios) e, portanto, mais ricos em H. Tal comportamento é condizente com a evolução de aporte de MO sob condições mais continentais para um ambiente estuarino com progressiva influência marinha.

A razão C/P revela uma distribuição compartimentada, sendo bastante variável na seção inferior do perfil (de 46 a 62 cm), onde atinge valores destacadamente mais altos, até aproximadamente 600. Na seção superior, os valores desta razão são pouco variáveis e gradualmente decrescentes no sentido do topo, desde aproximadamente 250 até 50.

Este comportamento da razão C/P indica que na seção inferior, geocronologicamente pouco anterior a 1900, a bacia hidrográfica tinha fluxos mais reduzidos em fósforo, antecedendo ao incremento da produção de cana-de-açúcar em escala industrial (Usina São José). Desta forma, deduz-se que nesta seção o influxo deste nutriente tinha caráter essencialmente geogênico, além da dificuldade de fixação do fósforo nos sedimentos mais areno-quartzosos na parte mais basal desta seção.

Na seção superior, o comportamento progressivamente decrescente da razão C/P revela a instalação definitiva de cultivo de cana-de-açúcar, com ampliação da ocupação dos solos para essa atividade agrícola, em caráter extensivo, necessariamente acompanhado do uso de fertilizantes fosfatados. O intervalo mais superior (de 0 a 8 cm) apresenta-se com condições de conservação de um bom nível de nutrientes, conforme critérios agronômicos (Vandecasteele *et al.* (2002), ou seja, com valores de  $C/P < 200$  e  $C/N < 20$ .

As razões C/N e C/P quando comparadas, mostram na base do perfil, proporções opostas, mas do nível 42 – 44 cm até o topo evidenciava-se que esta proporção apresenta-se correlacionável, onde à medida que as condições mais estuarinas se estabelecem, há também um decréscimo na razão C/P. Na base, entretanto, sob condições mais continentais (C/N mais alto), com mais areia, pouca argila e pouca matéria orgânica, o P também teve inibida a sua fixação nesta seção, caindo consequentemente a razão.

Confrontando-se as razões Si/Al e C/N, (Figura 56) verifica-se uma boa correspondência nos valores, diminuindo conjuntamente no sentido do topo, mostrando que

ao acompanhar o avanço do suave afogamento do estuário, a sedimentação se torna progressivamente mais argilosa.

A comparação das razões Si/Al e C/P mostram que à medida que a sedimentação se torna mais argilosa, a razão C/P acompanha na mesma proporcionalidade, ratificando a estreita relação quantitativa entre as argilas, a MO e o P.

Foram retirados dos gráficos das razões Si/Al, C/N e C/P (Figura 55), os valores das concentrações das amostras da seção mais inferior do perfil, uma vez que os altos valores relacionados a importante fração areno-quartzosa, por problema de escala, dificultavam uma melhor compreensão da evolução ambiental.

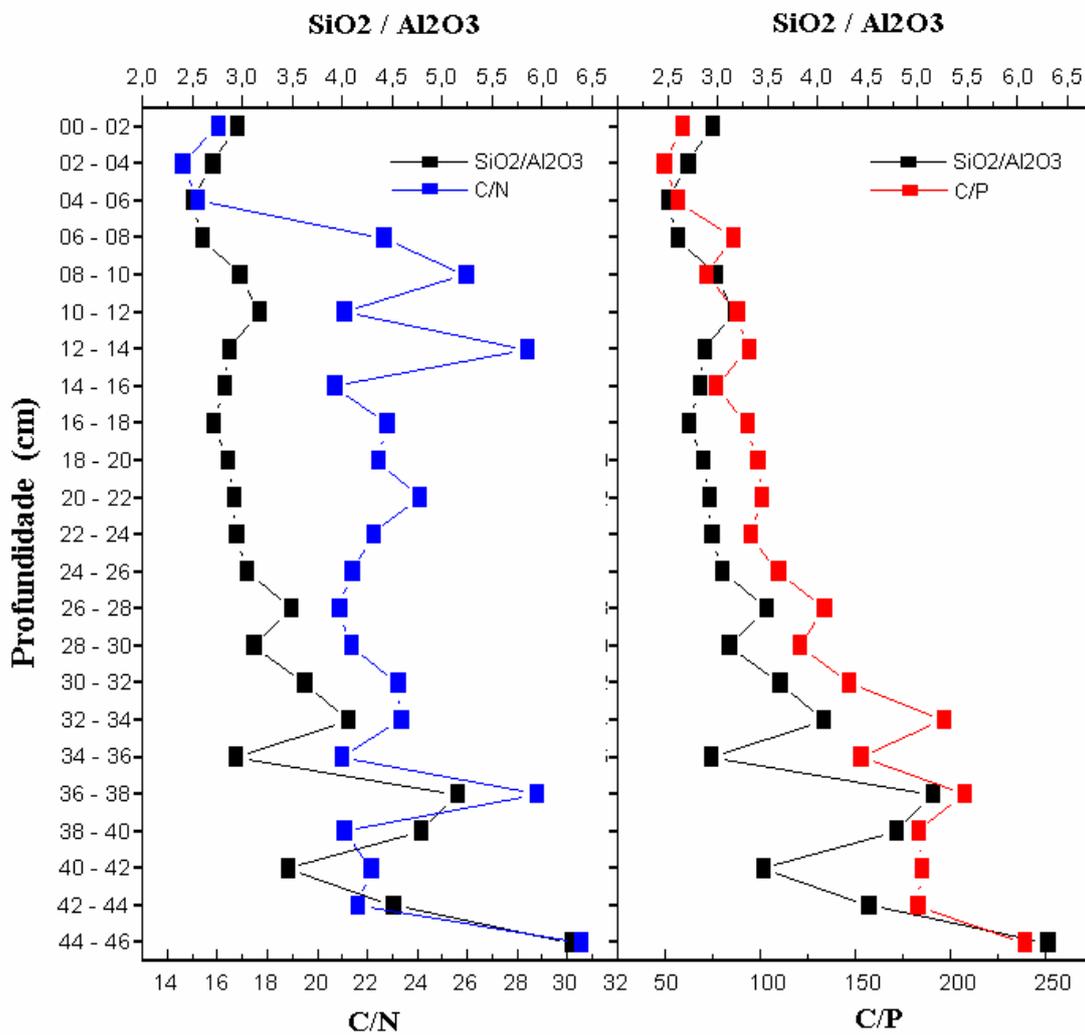


Figura 55 - Comparação da distribuição das razões Si/Al, C/N e C/P.

#### 4.2.5.2 - ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ ) E NITROGÊNIO ( $\delta^{15}\text{N}$ ).

As análises isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  ressaltam a natureza da MO original contida nos sedimentos dos perfis. Os resultados obtidos indicam valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , situando-se entre -25,2 a -25,8 (Figura 56), compatíveis com MO egressa de plantas superiores, tipo C3. Assim, essas fontes de MO refletem a cobertura vegetal ciliar que medrava no ecossistema estuarino, ou seja, os manguezais, e não são afetadas pela extensiva cultura de cana-de-açúcar (C4), das circunvizinhanças e a montante da bacia hidrográfica.

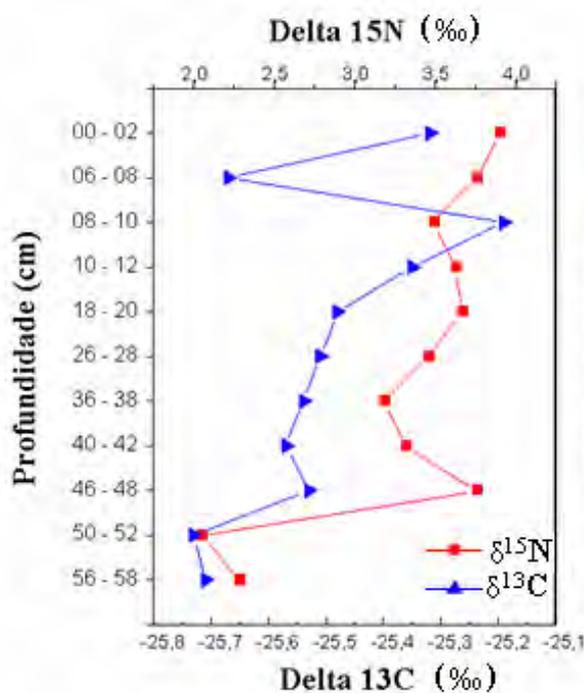


Figura 56 - Distribuição dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ .

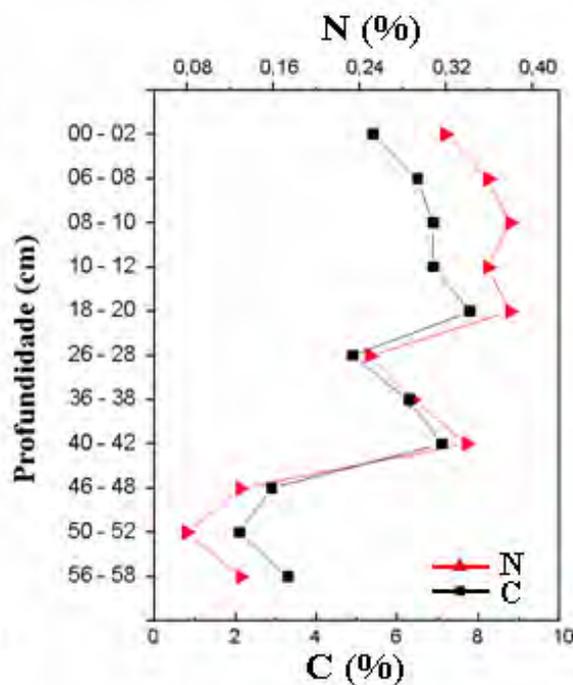


Figura 57 - Distribuição dos valores percentuais de C e N.

Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  indicam que as plantas originais absorviam nitrogênio do solo hidromórfico do manguezal, porquanto os valores para plantas fixadoras de N atmosférico são mais baixos (Cerri *et al.*, 2001). A baixa oscilação deste registro isotópico indica não ter havido mudanças significativas da natureza da MO registrada nos ST no intervalo de tempo considerado. O comportamento similar entre as variações nos teores de C e N confirma que não houve mudanças na natureza da MO preservada (C3) durante este período (Figura 57).

#### 4.2.6 – EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE

Verifica-se que o mercúrio apresenta seus valores mais baixos na seção inferior e mediana do perfil, entre o intervalo de 60 – 62 cm a 18 – 20 cm, estando, entretanto, quase todos muito próximos ou já ultrapassando o limiar de ERL (150 ppb). A partir do intervalo 16 - 18 cm até o topo do perfil, ocorrem as maiores concentrações, tipicamente anômalas, atingindo até 6,0 ppm, ultrapassando em mais de 8 vezes os valores de ERM (710 ppb). Desta forma, há predição de efeitos tóxicos para a seção superior da coluna sedimentar analisada. (Figura 58).

O arsênio apresenta seus maiores valores a partir do intervalo de 44 – 46 cm, onde a fração pelítico-orgânica começa a se tornar mais importante, ultrapassando a partir daí até o topo do perfil o valor de ERL (8,2 ppm) (Figura 58).

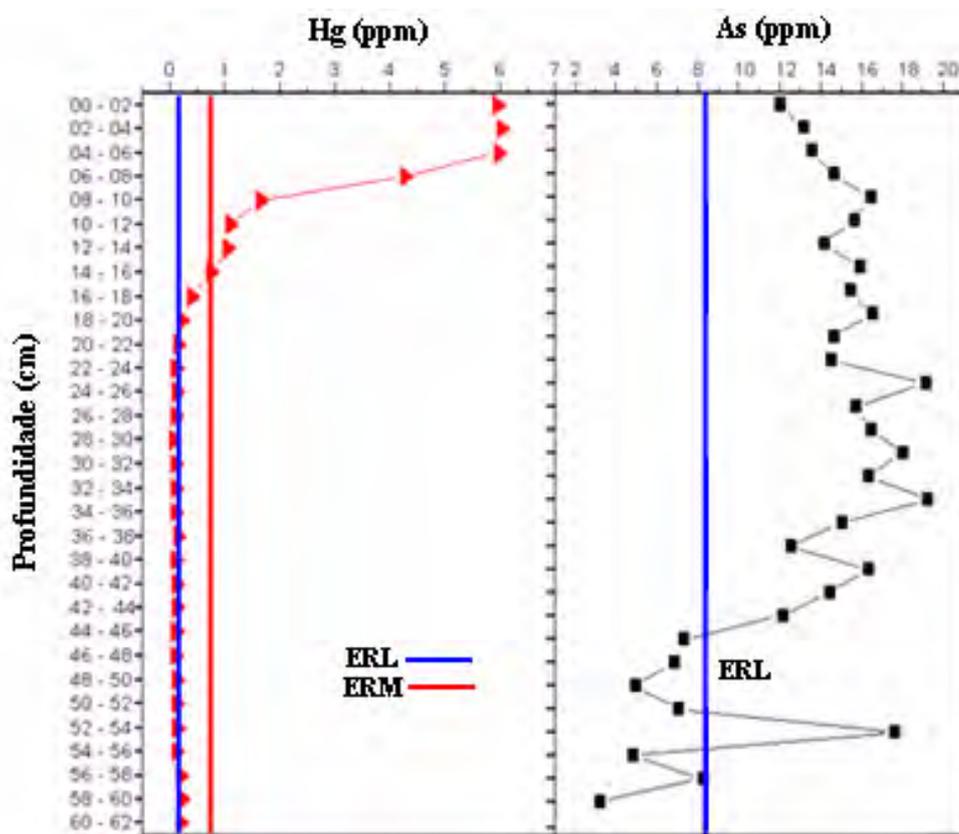


Figura.58 - Gráfico das distribuições dos teores de mercúrio e arsênio em relação ao ERL

O cromo apenas na seção superior do perfil ultrapassa levemente o valor de ERL, tendo valores pouco mais elevados a partir do intervalo de 42 – 44 cm. Em relação ao Cd, todas as suas concentrações são baixas, e se situam abaixo do limite de ERL (Figura 59).

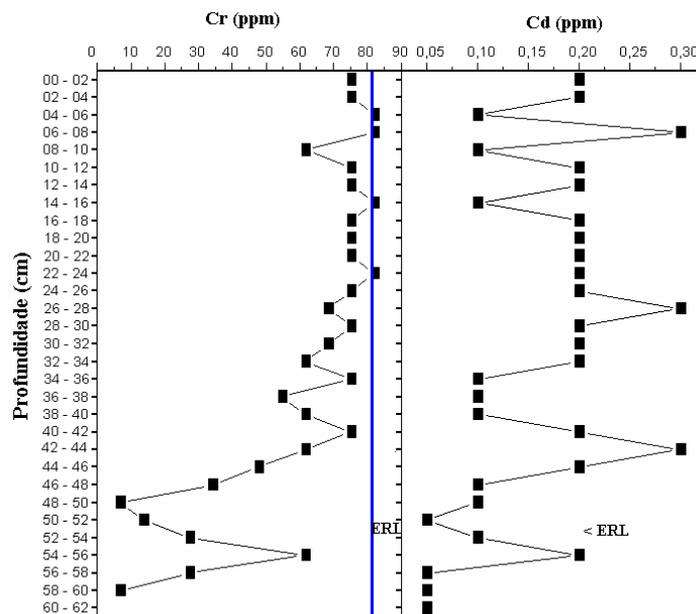


Figura 59 - Gráficos da distribuição das concentrações de cromo e cádmio em relação ao ERL.

O cobre e o chumbo apresentam comportamento de distribuição geoquímica semelhante, onde seus teores apresentam mais destaque a partir do intervalo de 42 – 44 cm, com tendência crescente no sentido do topo, mantendo-se, todavia, com valores abaixo do ERL (Figura 60).

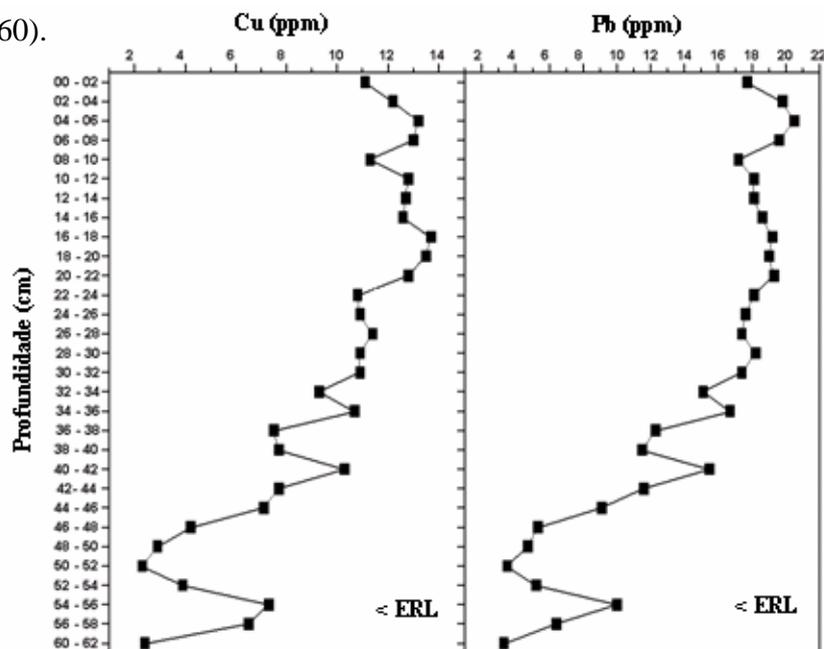


Figura 60 - Gráficos das concentrações de cobre e chumbo com indicações de ERL.

Com variações semelhantes àsquelas do chumbo e o cobre, o zinco e o níquel apresentam suas maiores concentrações em torno do intervalo de 44 - 46 cm, com valores ascendentes para o topo mantendo-se, entretanto, abaixo do limiar de ERL (Figura 61).

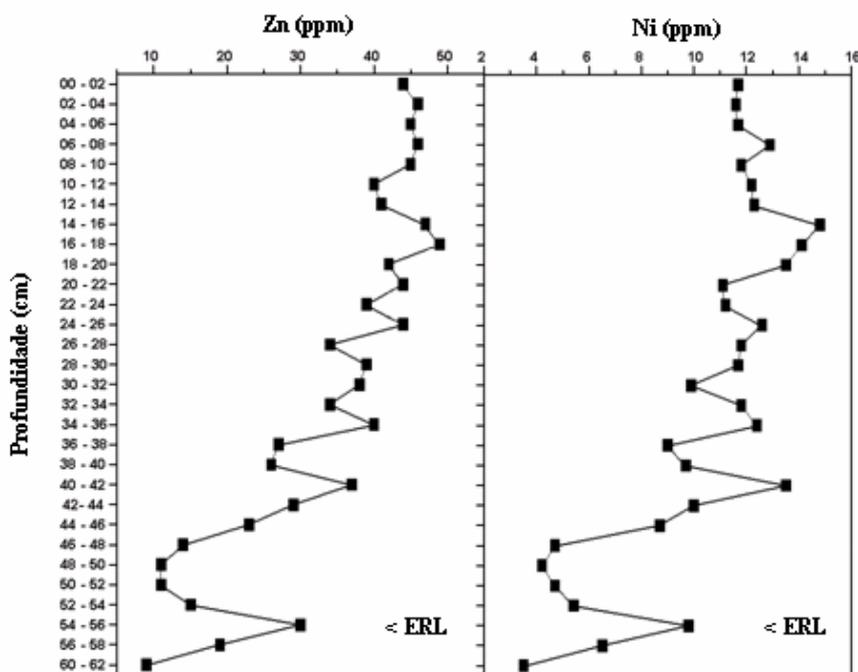


Figura 61 - Gráficos das concentrações de zinco e níquel com indicações de ERL.

Do conjunto de informações sobre os contaminantes, em relação aos limiares ERL e ERM, podem ser colocadas em evidência as seguintes observações:

- Na seção inferior e mediana do perfil são registrados os menores valores de Hg, e mesmo assim quase todos se situam muito próximos ou ultrapassando ERL. Os níveis de concentração crescem no sentido do topo e, no terço superior, o perfil exhibe valores bem acima do limite de ERM (maior que oito vezes), o que configura uma situação de alta toxicidade para os sedimentos da seção mais superior do perfil.
- O As tem a maioria das suas amostras ultrapassando o limite de ERL, configurando assim um alerta para a qualidade do sedimento, ou seja, já apresenta um quadro de baixa toxicidade.
- O Cr apresenta apenas poucas amostras ultrapassando levemente o limiar ERL, seguindo-se o Cd, Pb, Cu, Ni e Zn, que não atingem o nível ERL, indicando que seus teores situam-se em níveis não tóxicos.

#### 4.2.7 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Os valores de FE para o Hg apresentam-se desde a base até o topo do perfil com valores acima da unidade, atingindo a um valor máximo de contaminação segundo a conceituação de Birch (2003), no nível Extremamente Severo, representado no gráfico pela letra G (Figura 62). Para o cromo, apenas na seção mediana a superior ocorrem valores acima da unidade

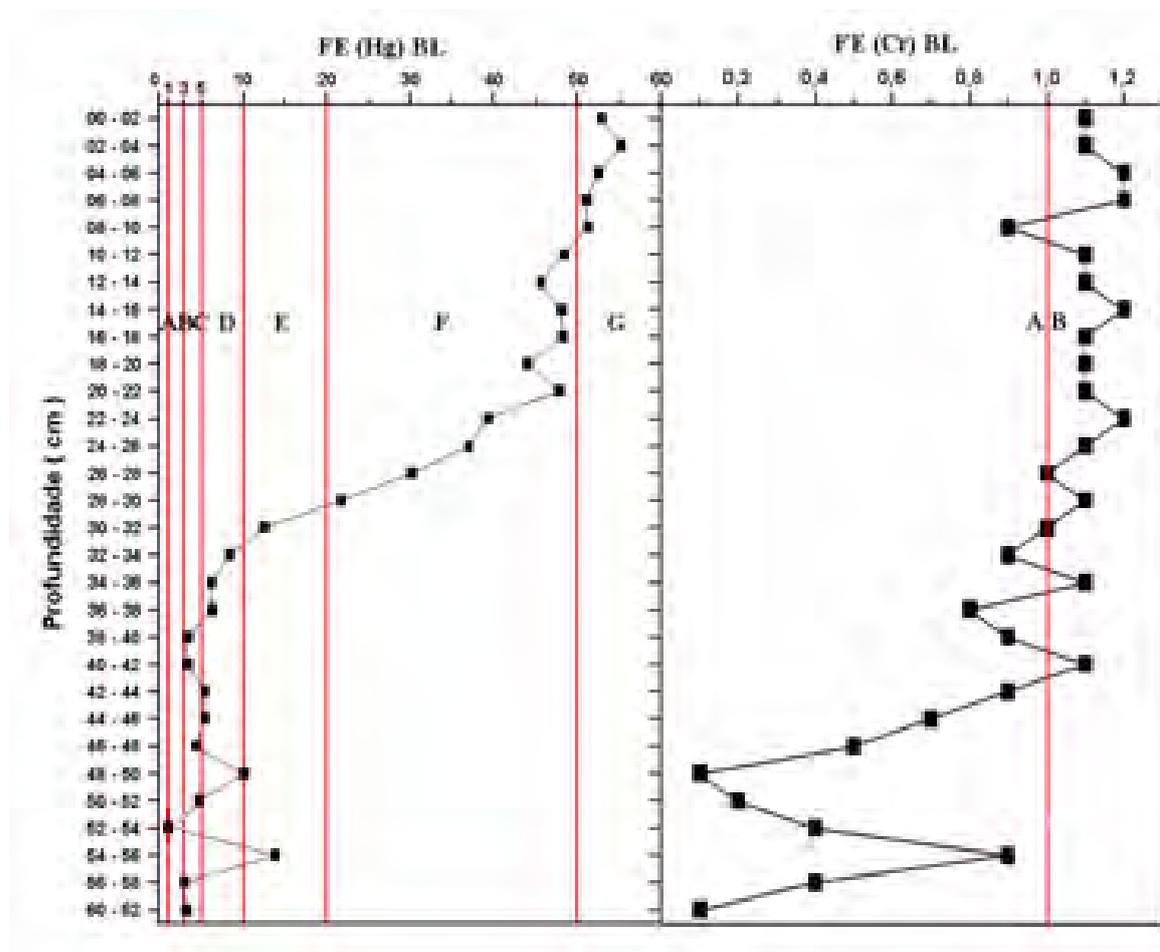


Figura 62 - Fator de Enriquecimento do mercúrio e cromo ao longo do perfil

Em quase todo perfil o As apresenta valores enquadrados como Pouco Enriquecidos (letra B; Figura 63), declinando significativamente nos três últimos intervalos mais superiores. O Cd apresenta apenas uns poucos níveis com valores levemente acima da unidade.

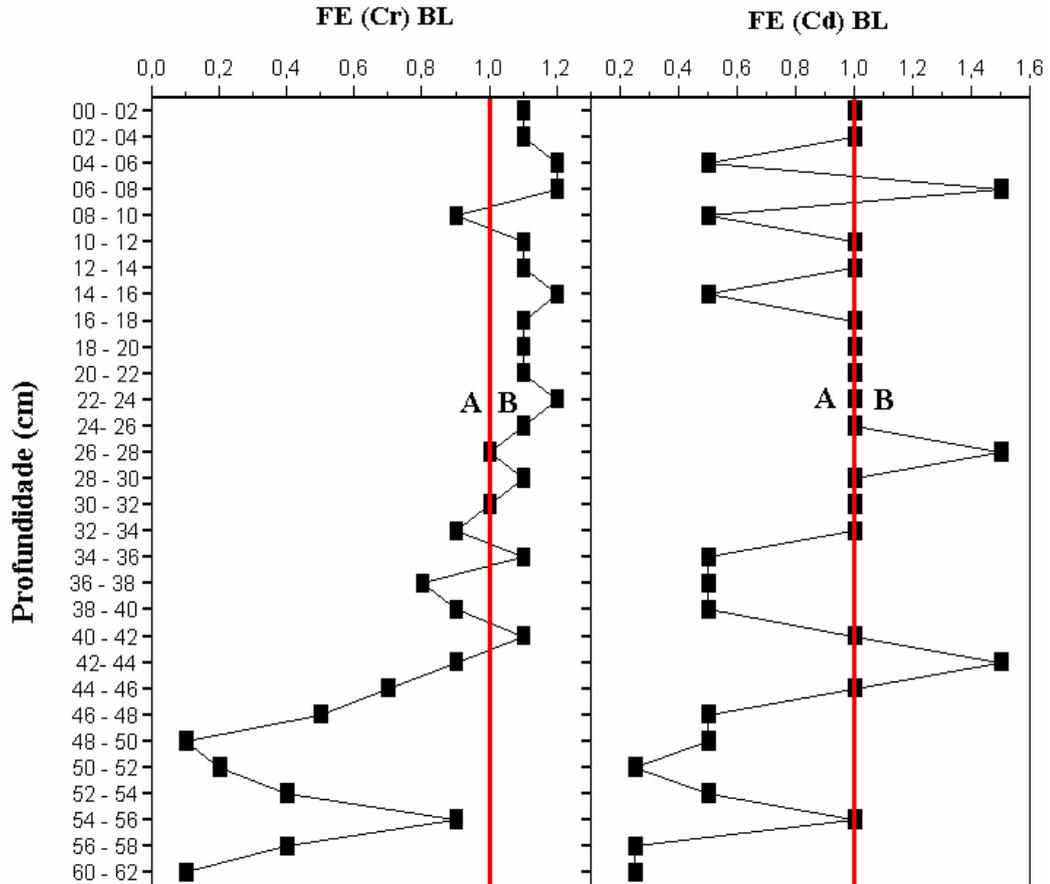


Figura 63 - Fator de Enriquecimento do arsênio de cádmio ao longo do perfil.

O cobre e o zinco, a partir do intervalo de 42- 44 cm (início da ampliação do cultivo de cana-de-açúcar, com emprego sistemático de fertilizantes fosfáticos) apresentam valores na categoria B, pouco acima do valor de FE = 1 (Figura 64). Esse comportamento deve estar associado aos teores médios mais elevados em Zn, U, Y, Cd, Ag e MTR em fosforitos (Altschuler, 1980) utilizados na produção de fertilizantes, que em outras litologias sedimentares. Por outro lado, o aumento progressivo da fração argilomineral no sentido do topo, como importante vetor de fixação de MP demonstrado nessa pesquisa, favoreceu maior fixação dessas espécies químicas nos sedimentos.

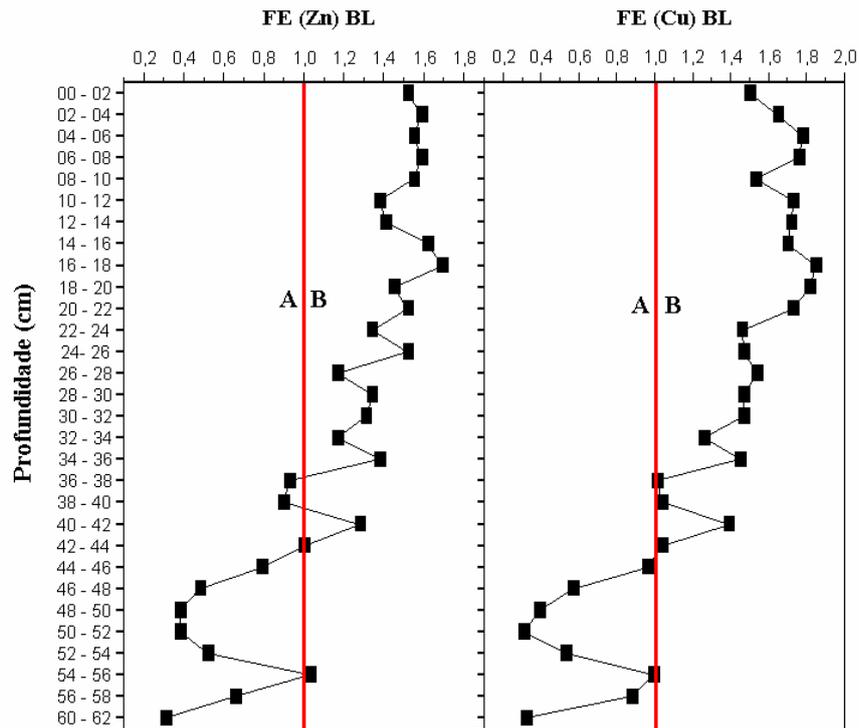


Figura 64 - Fator de Enriquecimento do Cu e Zn ao longo do perfil

Tal como o Zn e Cu o Ni e Pb ultrapassam timidamente o valor unitário para o FE a partir do intervalo de 42 – 44 cm, até o topo do perfil (Figura 65).

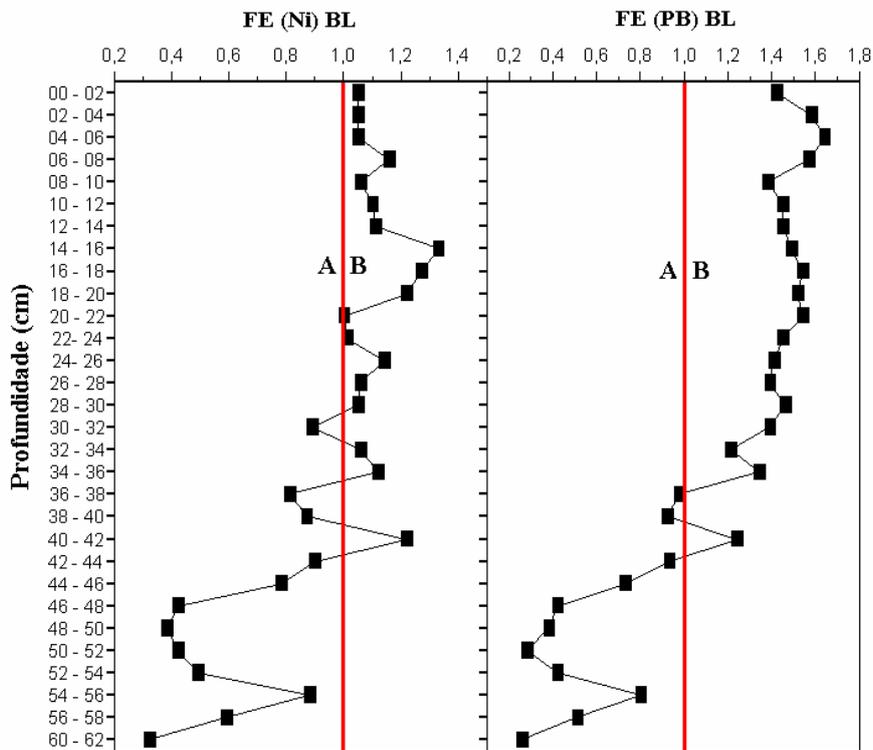


Figura 65 - Fator de Enriquecimento do níquel e chumbo ao longo do perfil.

Quanto aos níveis de enriquecimento, observados conjuntamente, pode-se enfeixar os seguintes aspectos relevantes:

- O mercúrio apresenta-se muito enriquecido, chegando a atingir níveis de contaminação classificados como Severo e Extremamente Severo no terço superior do perfil, com tendência ascendente. Seu principal vetor, indiscutivelmente, a exemplo de outras regiões do mundo, tais como o Rio Elba - Alemanha (Hintelmann & Winken, 1995) e o Rio Nura - Cazaquistão (Heaven *et al.*, 2000), é consequência da implantação de uma indústria de soda-cloro na bacia hidrográfica. No perfil, os valores de FE > 1 principiam no limiar de 1963-1965, conforme dados geocronológicos, que, historicamente, coincide com a implantação deste tipo de unidade fabril (1963), nas margens do rio Botafogo.

- Excetuando-se o cádmio que apresenta umas poucas amostras classificadas como Pouco Enriquecidas, o As, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, apresentam a maior parte de suas amostras enquadradas como Pouco Enriquecidas, configurando um quadro de leve contaminação destes MP. O incremento destes valores aconteceu a partir do nível 40 – 42 cm, ou seja, por volta de 1902, quando da forte expansão da atividade agrícola da cana-de-açúcar para atender a demanda da recente atividade fabril. Assim, os valores de FE > 1 destes MP podem ser imputados à conjunção de:

- Maior oferta destas espécies químicas, de origem antrópica, através de influxo de produtos residuais fosfáticos aplicados nos solos, lixiviados por águas de escoamento superficial e finalmente fixados no compartimento sedimentar do sistema estuarino.

- Aumento gradual da fração argilomineral no sistema sedimentar — principal vetor de fixação destes MP— no sentido do topo do perfil.

### 4.3 – PERFIL DO LANÇO DOS CAÇÕES

#### 4.3.1 – DESCRIÇÃO

A pequena enseada do Lanço dos Cações corresponde a um ambiente de relativa quietude deposicional, restritamente conectado ao Canal de Santa Cruz. Desta forma, está ao abrigo das zonas de maior hidrodinâmica das correntes de maré e de maiores fluxos do rio Botafogo.

No perfil sedimentar (Figura 66) coletado nesta enseada podem ser individualizados duas seções distintas: uma basal, areno-quartzosa e outra com predomínio de material argiloso e orgânico, ou seja:

- De 74 – 68 cm: predomínio de areias quartzosas de granulometria fina a média, com grãos arredondados, misturados subsidiariamente a material pelítico-orgânico, o que lhe confere uma cor cinza escura.
- De 68 – 0 cm: intervalo composto por sedimentos pelítico-orgânicos, homogêneos, cinza escuros a negros, incluindo escassos e diminutos fragmentos de conchas de moluscos no topo.

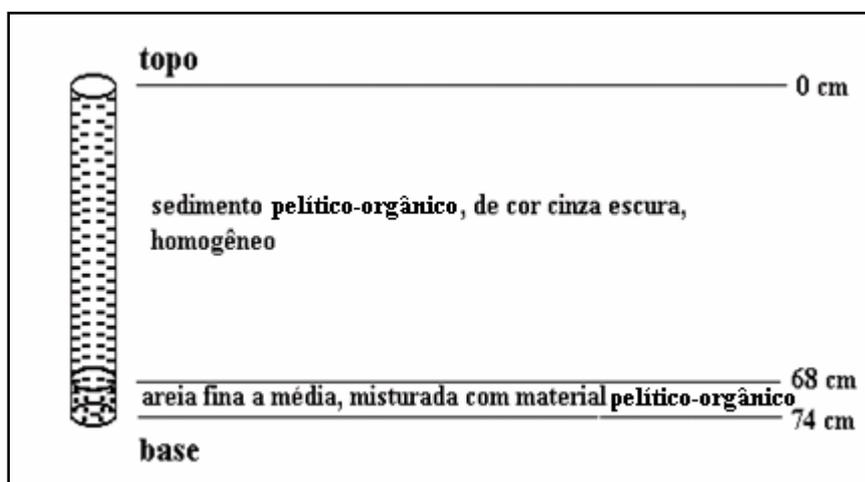


Figura 66 – Descrição do perfil de Lanço dos Cações

Esta divisão de natureza sedimentar é refletida, sobretudo, no registro dos componentes químicos orgânicos e inorgânicos, inclusive pelo fato do local amostrado estar menos propenso aos efeitos da erosão e ressuspensão.

## 4.3.2 – TRATAMENTO ESTATÍSTICO

### 4.3.2.1 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO

A matriz de correlação (Figura 67) revela grupos de intercorrelações e permite compor as seguintes deduções:

- O grupo do Si-Zr-Hf apresenta fortes e medianas correlações negativas com praticamente todos os elementos químicos, evidenciando não só as suas incapacidades sortivas, mas suas incompatibilidades com as frações capazes de imobilizar as espécies químicas. Ademais, face às suas características de maior resistência física e química, o quartzo (Si) e zircão (Zr e Hf) estão circunstancialmente associados por um seletivo processo físico, caracterizado por uma sedimentação de maior energia de transporte na bacia hidrográfica.

- O grupo do Al reúne um elevado número de intercorrelações envolvendo praticamente todos os elementos analisados, ou seja, os metais alcalinos (MA), metais alcalinos terrosos (MAT), a maior parte dos metais terras raras (MTR) e os demais MP, inclusive a associação com TOTC-TOTS. Este grupo é representado pelos argilominerais caulínicos, sedimentados em condições de baixa hidrodinâmica. Em contraposição ao grupo anterior, sua principal característica é a significativa capacidade sortiva.

- O Grupo do Ca apresenta forte correlação positiva apenas com o Sr e mediana com o Hg ( $r = 0,74$ ). Ca e Sr correspondem a fragmentos bioclásticos, onde o Sr está incluso na estrutura cristalina dos carbonatos, sem associação com outros componentes químicos.

Ao contrário do que se constatou nos sedimentos superficiais de fundo e o perfil do rio Botafogo, não se observou boa correlação entre Al e Hg. Assim, deduz-se que o Hg egresso do rio Botafogo, adsorvido em partículas dos argilominerais em suspensão, sofreu um processo de dessorção ao atingir a região do canal de Santa Cruz, ou seja, foi disponibilizado para o meio aquático, provavelmente em função de uma maior influência marinha ( $\text{pH} \geq 8$ ). Desta forma, parte do Hg inorgânico se combinaria com o Cl (Wang *et al.*, 1991), e parte assumiria as formas metálica ( $\text{Hg}^0$ ) e iônica ( $\text{Hg}^{+2}$ ) que se incluiriam nos sedimentos, como indicam Bisinoti & Jardim (2004), e ainda uma parcela poderia ficar adsorvida nos óxidos/hidróxidos de manganês ( $r = 0,64$ ). A associação de Hg com bioclastos carbonáticos estaria, portanto, circunstancialmente relacionada a condições de alcalinidade paralelamente favorável ao desenvolvimento de fauna com a preservação dos seus exoesqueletos carbonáticos, e à liberação de Hg a partir dos argilominerais.



O As apresenta forte correlação com TOTC, TOTS, LOI, Fe, Mg, porém medianamente correlacionado com o Al ( $r = 0,71$ ). Assim, estaria preferencialmente ligado à MO (provavelmente metilado), associado a óxidos/hidróxidos de ferro ( $r = 0,93$ ) e argilominerais.

O LOI apresenta muito fraca correlação com o Ca e, portanto, seus valores representam praticamente o conteúdo de MO nos sedimentos. Como o LOI, TOTC, TOTS e Al, apresentam-se com fortes intercorrelações, deduz-se que a MO não esteja tão somente associada, mas quimicamente ligada aos argilominerais nos sedimentos pelítico-orgânicos. Nestas condições estas frações estariam exercendo funções sinérgicas de imobilização generalizada de espécies químicas solubilizadas no meio aquático. De fato, a associação de argilominerais a ligantes orgânicos como as substâncias húmicas (SH) afigura-se como fundamental para aumentar a capacidade de adsorção (Arias *et al.*, 2004; Theng, 2006; Arnarson & Keil, 2001).

É provável que o fenômeno de desorção indicado para o Hg, e imputado a variações físico-químicas no meio aquático, também seja extensivo para outras espécies químicas. Desta forma, partículas de argilominerais, carregadas em suspensão pelo rio Botafogo, teriam liberado boa parte destas espécies químicas adsorvidas ao atingir o canal de Santa Cruz, onde uma parcela se combinaria a outras substâncias. Em seqüência, os argilominerais mais associados às SH (MO) passariam a compor uma fração pelítico-orgânica intimamente relacionada, com uma capacidade sortiva ampliada, capaz de readsorver praticamente todas as espécies químicas solubilizadas, ainda disponíveis no meio aquático.

#### 4.3.2.2 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

O conjunto dos principais autovetores detém 80% da informação total da variância, onde o componente PC1 contém 70% da informação e o PC2 apenas 10% (Figura 68).

Dois grupos aglutinados por variância foram colocados em evidência:

- O Grupo 1 reúne as cargas mais positivas do PC1, correspondendo aos intervalos basais do perfil.
- O Grupo 2 é composto de cargas predominantemente negativas e compreende os intervalos restantes até o topo. À semelhança da natureza sedimentológica e mineralógica do perfil testemunhado, onde há destacada predominância da fração quartzosa na restrita seção basal, o gráfico representa à perfeição tal composição, destacando a seção pelítico-orgânica que predomina ao longo de quase todo perfil. Foi balizado um pequeno conjunto de amostras,

denominado de Subgrupo 2.1, que se destaca na parte superior deste grupo, compondo as cargas mais positivas à luz do PC2, enquanto que outras amostras se reúnem com cargas mais negativas na parte mais inferior. Tal condição é indicativa que dentro deste grupo maior ocorrem pequenas diferenças composicionais capazes de separar grupos amostrais.

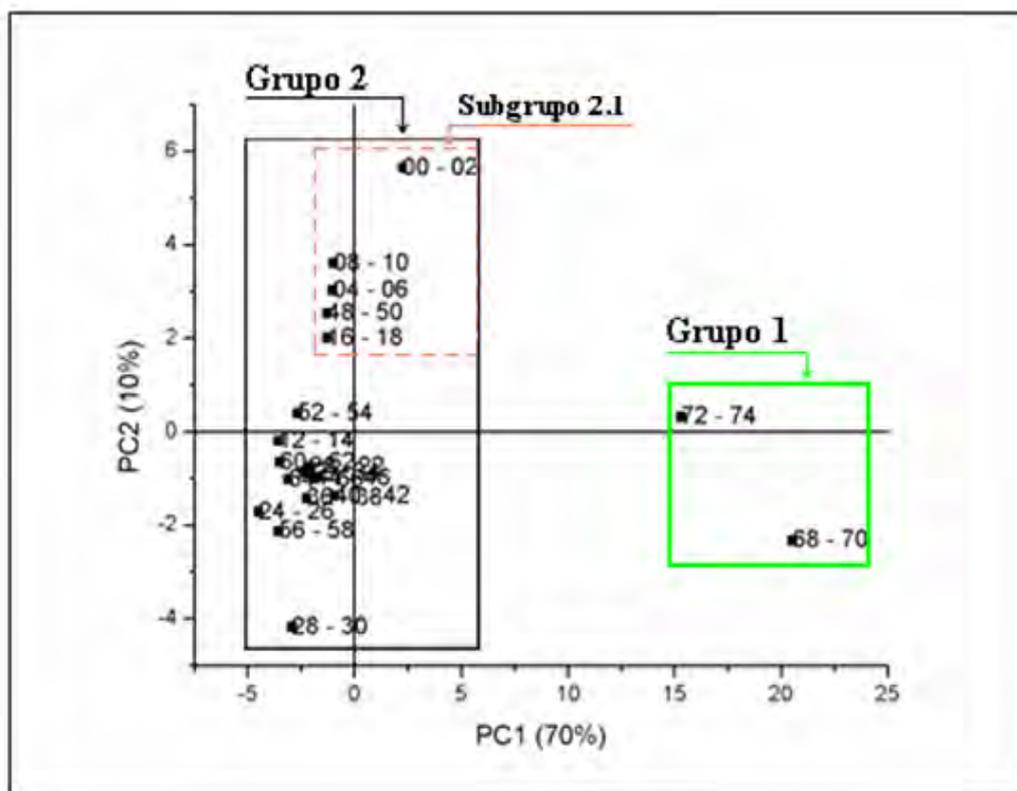


Figura 68 - Gráfico de PCA exibindo as amostras agrupadas por variância segundo o PC1.

No gráfico correspondente aos grupamentos de elementos químicos (Figura 69), é também possível individualizar dois conjuntos (correspondentes ao da figura anterior), segundo o PC1:

- O Grupo 1 contém os elementos com cargas mais positivas e engloba as amostras basais, reunindo SiO<sub>2</sub>-Zr-Hf, representantes da paragênese quartzo e zircão.
- O Grupo 2 reúne uma grande concentração de elementos com cargas predominantemente mais negativas, mesclando-se por variância ao Al (argilominerais), MO e Fe (óxidos/hidróxidos de Fe). Neste grupo, algo mais afastados na parte superior e com cargas mais positivas em relação ao PC2, destacam-se CaO-MnO-Sr-Tm-Yb-Hg-Lu (Subgrupo 2.1), situados em concentrações mais significativas na parte superior do perfil, e com menor variância em relação aos pelitos orgânicos e óxidos/hidróxidos de Fe. Assim, pode-se pressupor que o Hg se encontre parcialmente particulado (Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>+2</sup>), associado

circunstancialmente às partículas bioclásticas através de um vetor comum (alcalinidade), e em parte adsorvido nos óxidos/hidróxidos de manganês. As outras espécies químicas destacadas neste subgrupo, com exceção de CaO-Sr, estariam adsorvidas em particulados de óxidos/hidróxidos de manganês.

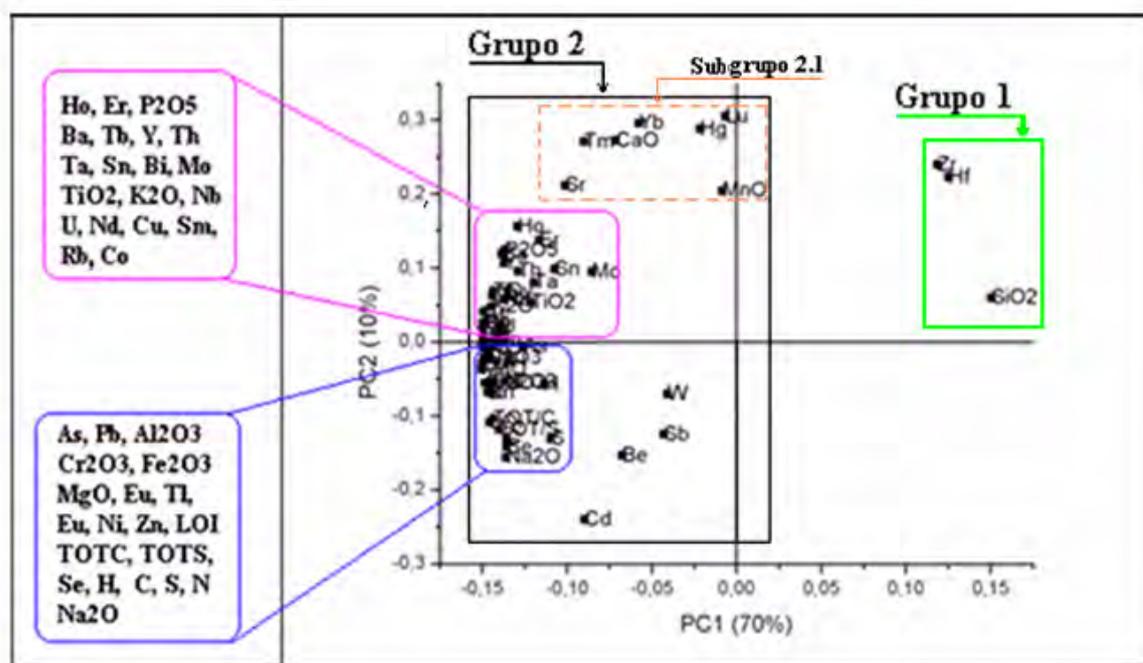


Figura 69 - Gráfico de ACP exibindo os elementos agrupados segundo o PC1, destacando as espécies não identificáveis devido as elevadas intercorrelações.

#### 4.3.3 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS

A informação básica acerca do comportamento geoquímico do perfil, compatível com a descrição sedimentológica e mineralógica, indicou a existência de uma restrita seção basal (68 a 74 cm), essencialmente quartzosa, enquanto que pelitos orgânicos predominam daí até o topo. Efetivamente, as distribuições das concentrações de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são completamente antagônicas e especulares (Figura 70), e a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é apenas muito alta na seção basal, mostrando baixos valores e relativa uniformidade por quase todo o perfil, indicativa do predomínio da fração pelítica sobre a areno-quartzosa.

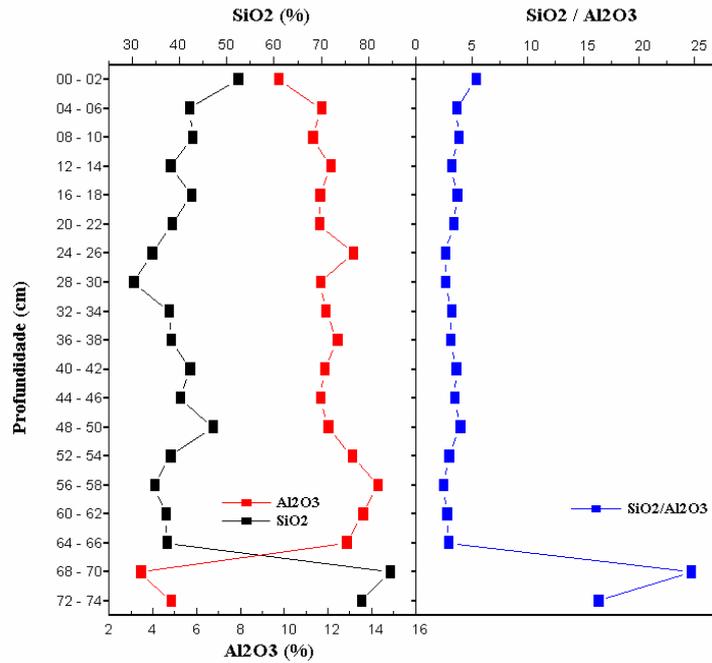


Figura 70 - Concentrações de  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  no PLC.

Observa-se a forte correlação positiva expressa ao longo de todo o perfil para o TOTC com o LOI, TOTS, U e  $\text{Na}_2\text{O}$ , evidenciando que a MO está com teores mais expressivos nos intervalos de 28 – 30 cm e 12 – 14 cm, embora apresente valores pouco oscilantes em quase toda seção. Registra-se ainda a habitual afinidade geoquímica do U com a MO (Figura 71) e a evidente semelhança comportamental entre os parâmetros considerados, face à notável correspondência biunívoca entre as variáveis. A expressiva correlação entre o TOTC e o  $\text{Na}_2\text{O}$  seria indicativa do relacionamento da MO com a conspícua influencia marinha (alcalinidade) neste ecossistema aquático natural.

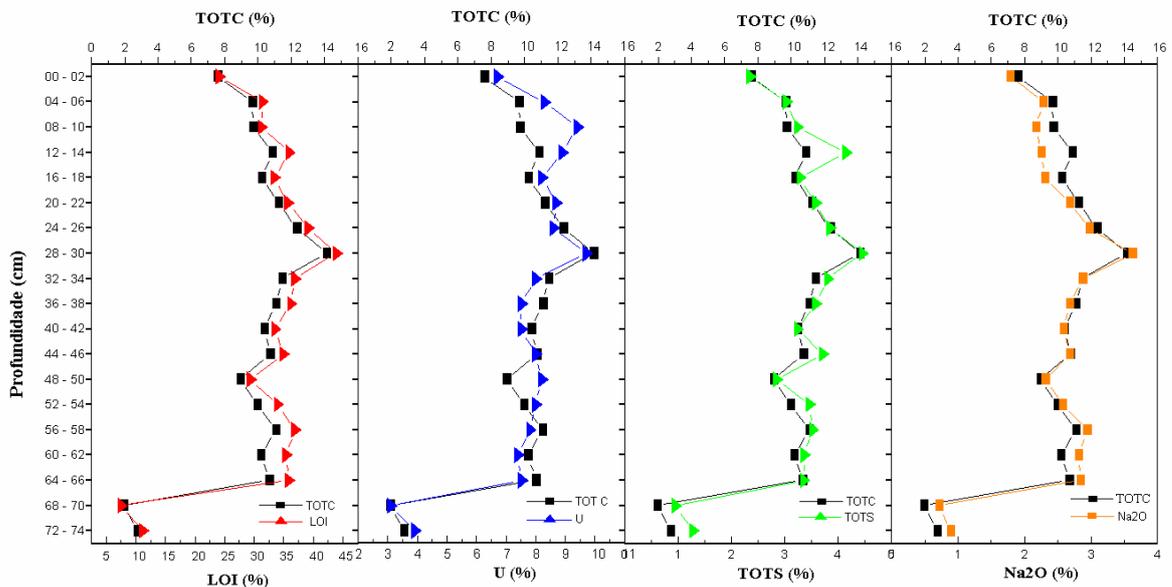


Figura 71 - Concentrações de TOTC, LOI, U e  $\text{Na}_2\text{O}$  no PLC.

O comportamento interdependente das variações de teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e TOTC corrobora a indicação que os sedimentos pelítico-orgânicos, no Lanço dos Cações, devem incorporar não somente a associação entre as frações argilomineral e MO, mas também compostos argilo-orgânicos. A elevada correlação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é indicativa que ambos constituem uma associação de particulados finos, cuja capacidade sortiva resultante foi ampliada. (Figura 72).

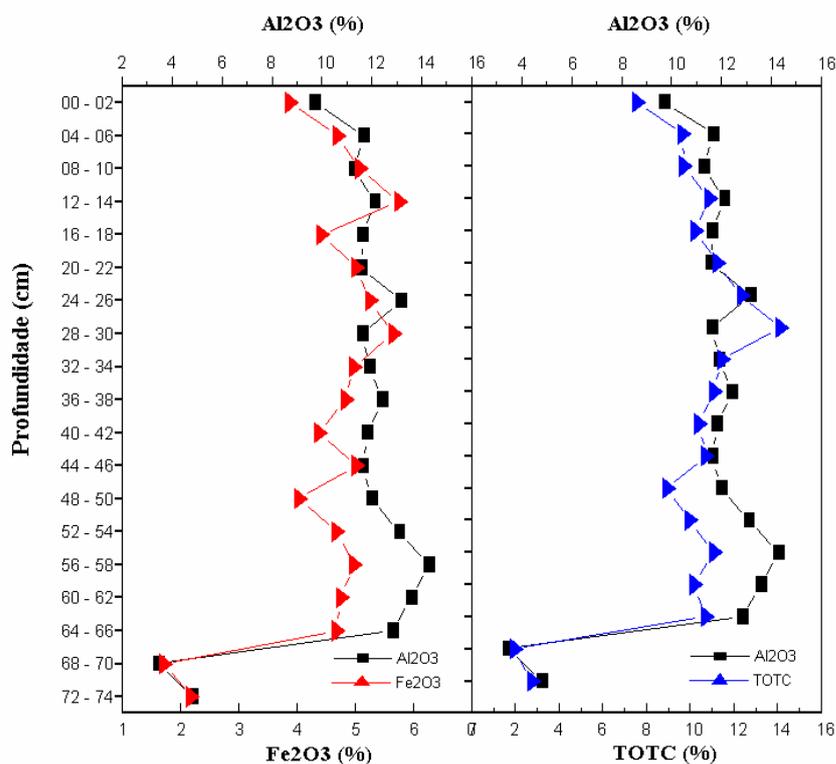


Figura 72 - Concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e TOTC no PLC.

Ao longo do perfil, as concentrações de  $\text{CaO}$  são bastante divergentes com as de LOI mantendo, todavia, sua habitual estreita correlação com o  $\text{Sr}$  (Figura 73). Esse comportamento ratifica que a LOI expressa essencialmente o conteúdo de MO nos pelitos.

As variações de concentração de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaO}$  são mais ou menos constantes em quase todo o perfil, onde exprimem participações reduzidas de calcitas e apatita nos ST. Por outro lado, enquanto as concentrações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  apresentam uma discreta elevação, se sobressai o notório crescimento em  $\text{CaO}$  nos últimos intervalos do topo (que não chega a afetar a correlação entre TOTC e LOI), indicando um incremento da participação de organismos com exoesqueletos carbonáticos nos sedimentos nas últimas décadas.

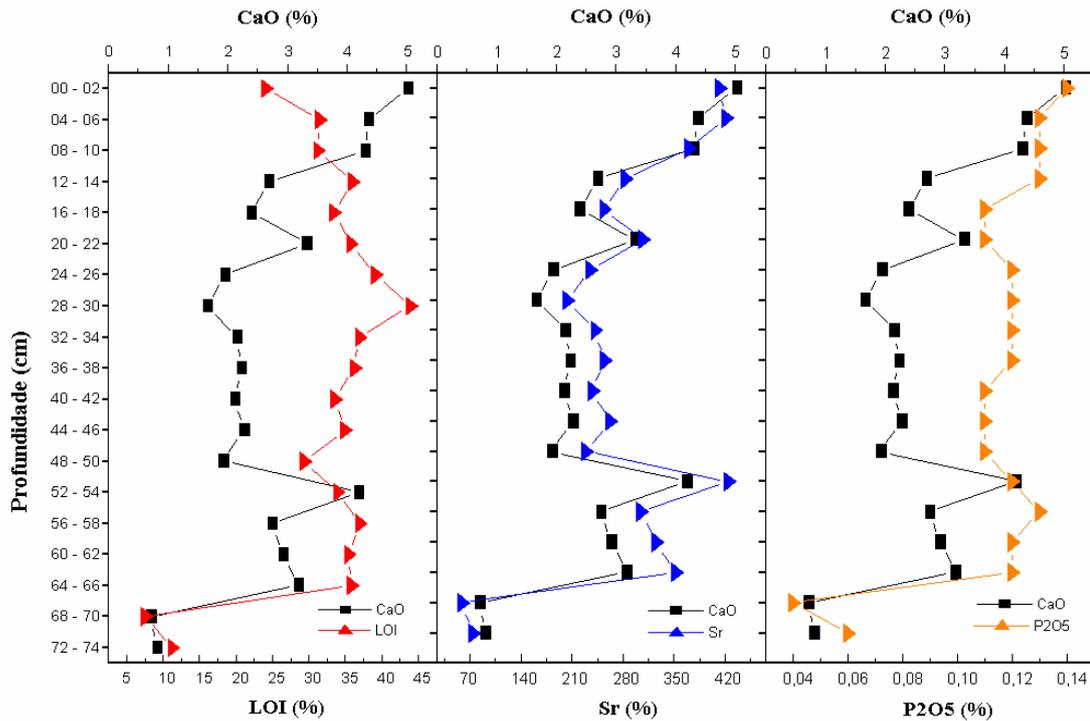


Figura 73 - Concentrações do CaO com o Sr, LOI e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no PLC.

A forte correlação existente entre os as concentrações de As com os teores de TOTC ao longo do perfil também é verificada com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido à ligação das argilas com a MO. Os argilominerais também têm forte correlação positiva com o TOTS (MO) e o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estando este último associado com os compostos de hidróxidos de ferro, que também estão coligados ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 74).

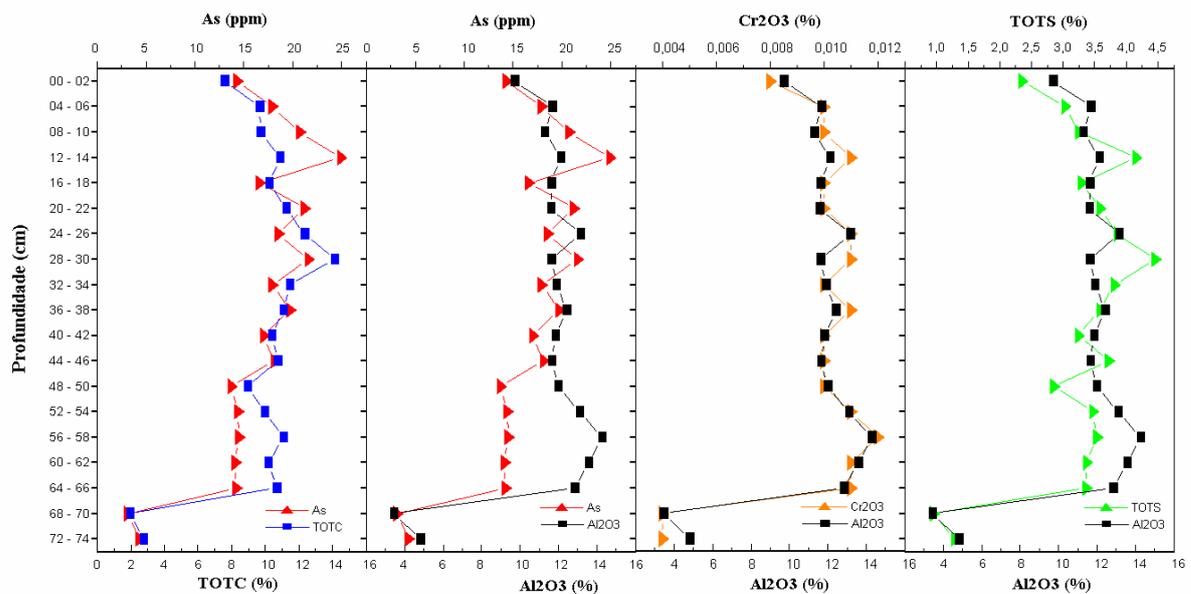


Figura 74 - Concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o As, TOTC, TOTS e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no PLC.

A distribuição dos teores de Hg mostra-se independente daquelas do TOTC e  $Al_2O_3$ , indicando que este MP não se encontra adsorvido nos sedimentos pelítico-orgânicos. Sua fraca dependência com o CaO e  $P_2O_5$ , ao longo do perfil, torna-se mais forte apenas na seção superior. Como o  $P_2O_5$  está associado aos pelitos orgânicos e o CaO representa a fração bioclástica localizada principalmente na seção superior, deduz-se que esta aproximação é meramente circunstancial (Figura 75).

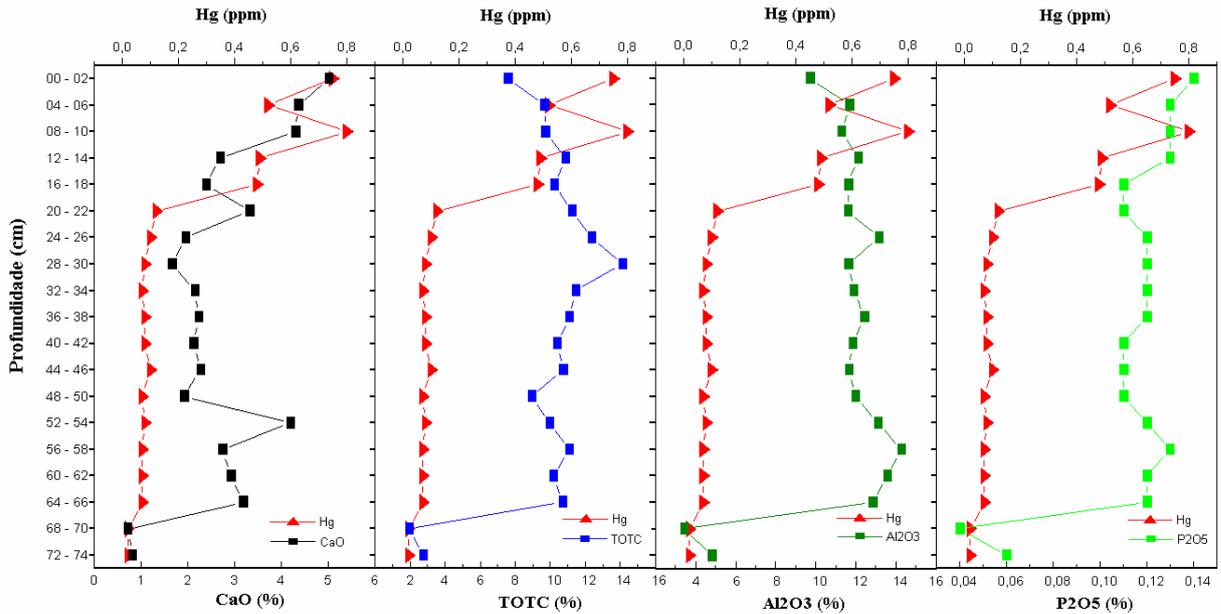


Figura 75 - Concentrações de Hg e TOTC,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e CaO no PLC.

O LOI não apresenta dependência com o Hg, mas têm correlação negativa como com o CaO, mostrando ainda forte correlação com o  $Al_2O_3$ . Tal comportamento indica que o material calcinado (perda ao fogo) não contém CaO em sua composição, mas está relacionado a MO. Como os argilominerais estão intimamente associados MO, decorre a forte correlação do LOI com o  $Al_2O_3$ . As concentrações de  $P_2O_5$  são fortemente correlacionáveis com o  $Al_2O_3$  por quase toda seção do perfil, entretanto, a partir do intervalo 12 - 14 cm os teores dos primeiros crescem enquanto os das argilas decrescem. Constata-se ainda que o Hg não apresenta correlação com o material sedimentar pelítico-orgânico (Figura 76).

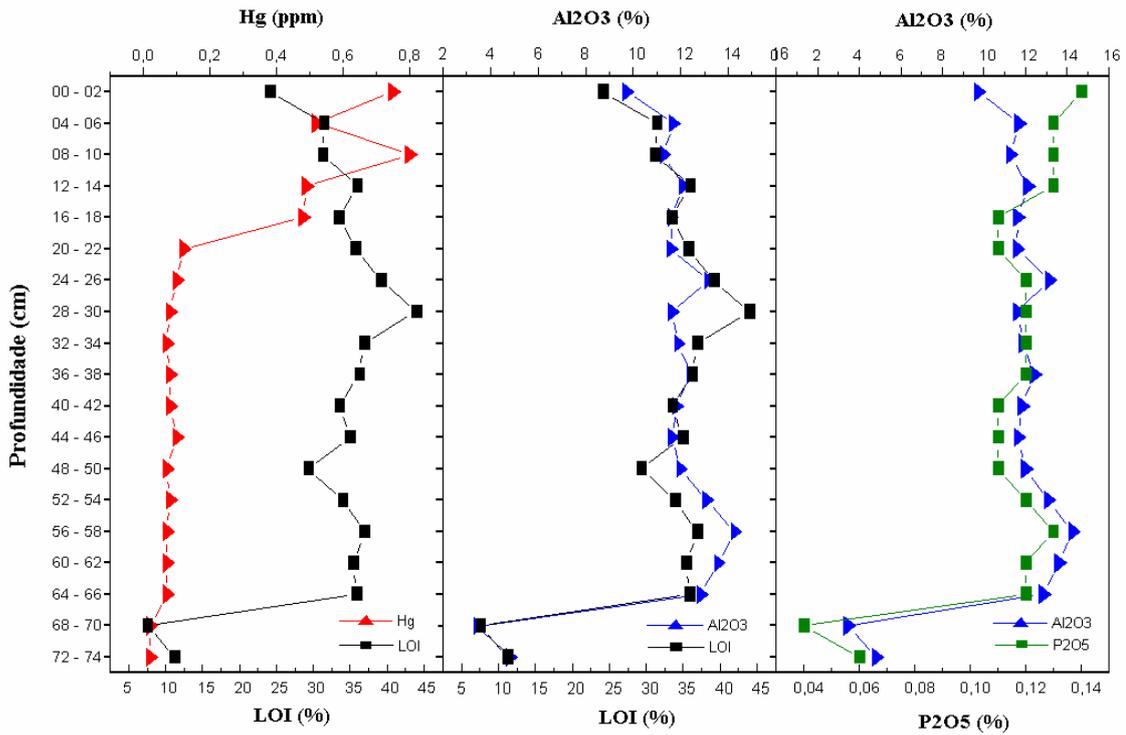


Figura 76 - Concentrações de LOI com HG e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no PLC.

Verifica-se ao longo de todo perfil uma forte correlação entre o Zn-Cu-Pb-Ni, com a distribuição dos seus teores em estreita dependência com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ratificando tal relacionamento geoquímico, que estes MP encontram-se adsorvidos nos sedimentos pelítico-orgânicos (Figura 77).

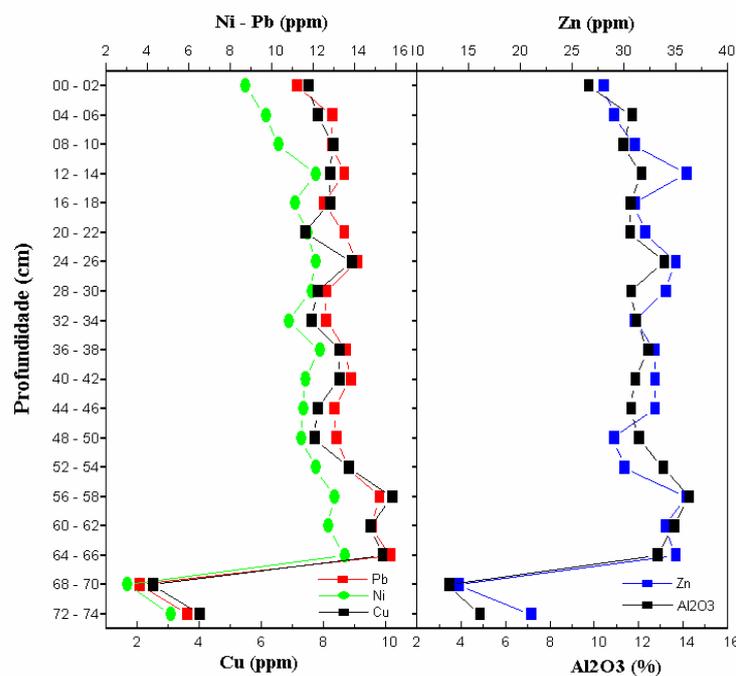


Figura.77 - Concentrações de cobre, chumbo, níquel, zinco e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no PLC.

#### 4.3.4 - EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS ORGÂNICAS (C-N-H-S)

O perfil de Lanço dos Cações (Figura 78), de modo geral, apresenta um comportamento de preservação das espécies químicas relacionadas com compostos orgânicos, mostrando, no entanto, um decréscimo da MO na seção superior. Podem ser individualizadas três seções, com características mais homogêneas e semelhantes, ou seja:

- Na seção 1 os valores de C-N-H-S são destacadamente mais baixos, em decorrência da pouca preservação de MO nos sedimentos areno-quartzosos. As condições de maior hidrodinâmica e aeração certamente constituíram os principais fatores que contribuíram para tal condição.
- Na seção 2 os teores são mais altos, relativamente constantes e com tendência suavemente crescente, mostrando-se mais oscilante para o S em função de suas susceptibilidade às variações das condições redox. Apenas o H, apesar dos maiores valores assumidos, exibe uma tendência decrescente no sentido do topo. Esta circunstância é promovida por um maior aporte e condições de preservação da MO, indicando ainda sua maior maturação, promovida pelo decréscimo dos valores de H.
- Na seção 3, os teores de C-N-S decrescem gradativamente no sentido do topo. Por outro lado, observam-se valores mais uniformes para o H, apresentando, embora mais discretamente, decréscimo nos três últimos intervalos do perfil.

Em síntese, a partir do início da seção 3, pode-se indicar que no ambiente sedimentar no Lanço dos Cações as condições de preservação da MO estão em declínio, aproximadamente nesses últimos 100 anos se considerarmos uma taxa de sedimentação média e linear ao redor de 3,2 mm/ano.

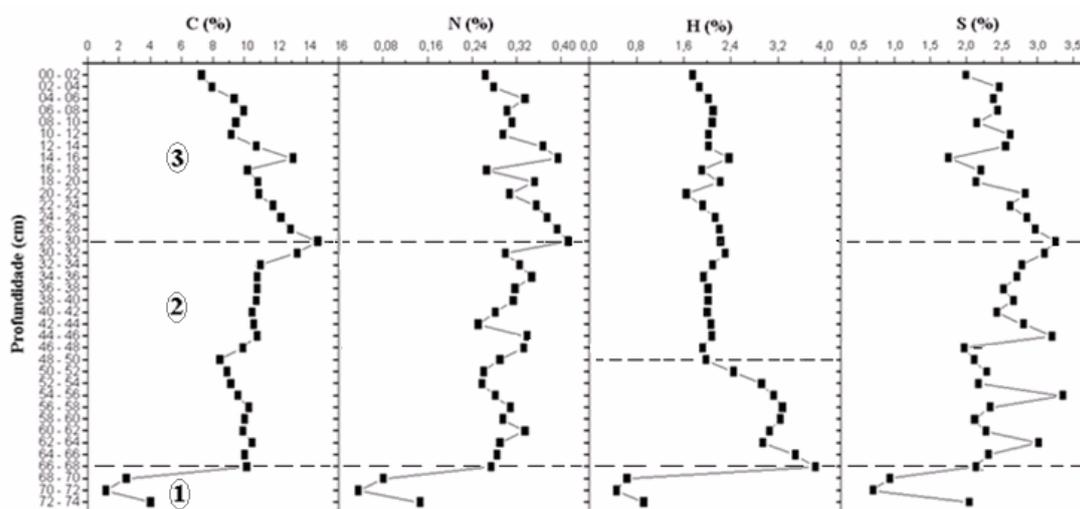


Figura 78 - Gráfico dos componentes orgânicos C-N-H-S no PLC.

#### 4.3.4.1 – AS RAZÕES C/N, C/H, C/S, C/P e Si/Al.

O comportamento distributivo das razões C/N, C/H, C/S e C/P permite visualizar no conjunto, três seções semelhantes, mas não exatamente coincidentes (Figura 79):

- Na seção 1 os padrões C/N, C/S e C/P situam-se entre os mais baixos observados ao longo de todo o perfil, à exceção dos valores de C/H que indicariam para uma preservação mais seletiva de MO com estruturas aromáticas. Por outro lado, quando se observam valores tão baixos para esta seção, decorrente dos dados de C-N-H-S e P, vale ponderar que a dedutibilidade das condições ambientais, neste caso, pode tornar-se inconsistente, sendo preferível desconsiderá-las (Meyers & Ishiwatari, 1993).

Na seção 2 destacam-se as maiores razões e por não serem coincidentes serão comentadas isoladamente:

- Para a razão C/N os valores são relativamente altos e crescentes, e suas oscilações podem estar relacionadas às amplitudes de marés, a extensão da área estuarina e a variação da energia do aporte de águas doces continentais por condições climáticas, onde a contribuição da MO originada de vegetais superiores manteve-se relativamente estável e com influência ascendente.

- A distribuição da razão C/H tem comportamento idêntico da razão C/N, com progressiva ascensão no sentido do topo, mostrando uma maior abundância de componentes aromáticos, significando que o aporte de MO é predominantemente de plantas superiores.

- Quanto à razão C/S foram observadas condições de poucas variações, mas não plenamente anóxicas, situando-se com valores acima de 2,8, oscilando entre 3,2 a 4,6 o que indica condições ainda redutoras, mas com valores limiares e de tendência oxidante.

- A razão C/P também mostra valores ascendentes atingindo a um máximo de 276 no intervalo de 28 – 30 cm, constituindo uma exceção, porquanto o restante oscila entre 175 e 225, compatível com boa oferta deste nutriente.

Na seção 3, apesar de não muito coincidente, guarda notável semelhança entre si, podendo-se observar o seguinte:

- A razão C/N sai do patamar de 38 para 28, indicando notável declínio, rumo a condições estuarinas com maior influência de plantas marinhas. Ressalte-se que apesar do PLC estar situado ao lado do Canal de Santa Cruz, com influência marcadamente marinha, a sua condição protegida de enseada, cercada de manguezais, fornece ao sedimento a MO de plantas superiores, com influência subsidiária de plantas marinhas, resultando em valores de C/N relativamente altos.

- A razão C/H diminui substancialmente para os intervalos mais superiores, apresentando a tendência de conter proporcionalmente uma maior parcela de componentes orgânicos de cadeia aberta, fornecido pelas plantas marinhas.

- A razão C/S mantêm-se estável, embora com valores algo decrescentes, tendendo para condições mais anóxicas.

- Os valores da razão C/P oscilam entre 115 e 225, como a maior parte do perfil. Estes valores associados a razões de C/N entre 28 e 38 indicam a mineralização do C e um bom nível de nutrientes, compatível com condições estuarinas onde predominam os manguezais.

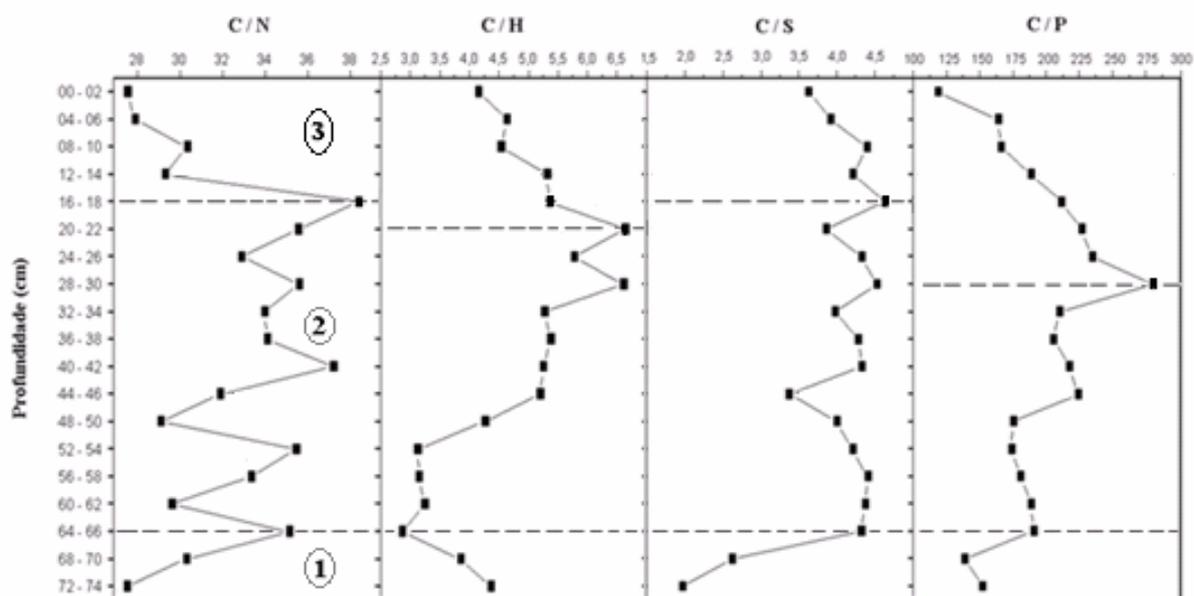


Figura 79 - Gráfico das razões C/N, C/H, C/S e C/P no PLC.

As razões C/N e C/P (Figura 80) mostram idêntica variabilidade para os valores correspondentes ao longo de todo o perfil, evidenciando que os nutrientes N e P oscilam em relação ao C na mesma proporção, e suas variações são correspondentes ao maior ou menor influxo de MO carreada para os sedimentos estuarinos, destacando-se os maiores valores na seção 3. No nível 1 os valores mais basais são semelhantes aos mais superiores, por distintas razões: na base, com maior hidrodinâmica e maior aeração, a preservação da MO torna-se mais dificultada, e no topo, as concentrações são menores devido a uma maior influência marinha.

Para uma melhor visualização das variações dos valores das razões envolvendo o Si e Al, por problemas de escala, foram retiradas as concentrações correspondentes aos dois últimos intervalos basais, com valores muito altos. Assim, é possível verificar a correspondência entre Si/Al e C/N notadamente no nível 3, onde os maiores valores de C/N,

correspondem aos menores valores de Si/Al, indicando que a um maior influxo e preservação da MO, corresponde a uma sedimentação com maior quantidade de sedimentos pelíticos. No nível 4 destaca-se a divergência entre os valores das razões, evidenciando que a um maior aporte de areias quartzosas, há uma diminuição de pelitos orgânicos.

As razões C/P e Si/Al apresentam uma clara divergência de valores, mais acentuadamente nos níveis 3 e 4, destacando que a um aumento na sedimentação pelítica, corresponde a um maior taxa de C/P e C/N, salientando a forte ligação da componente pelítico-orgânica com o P.

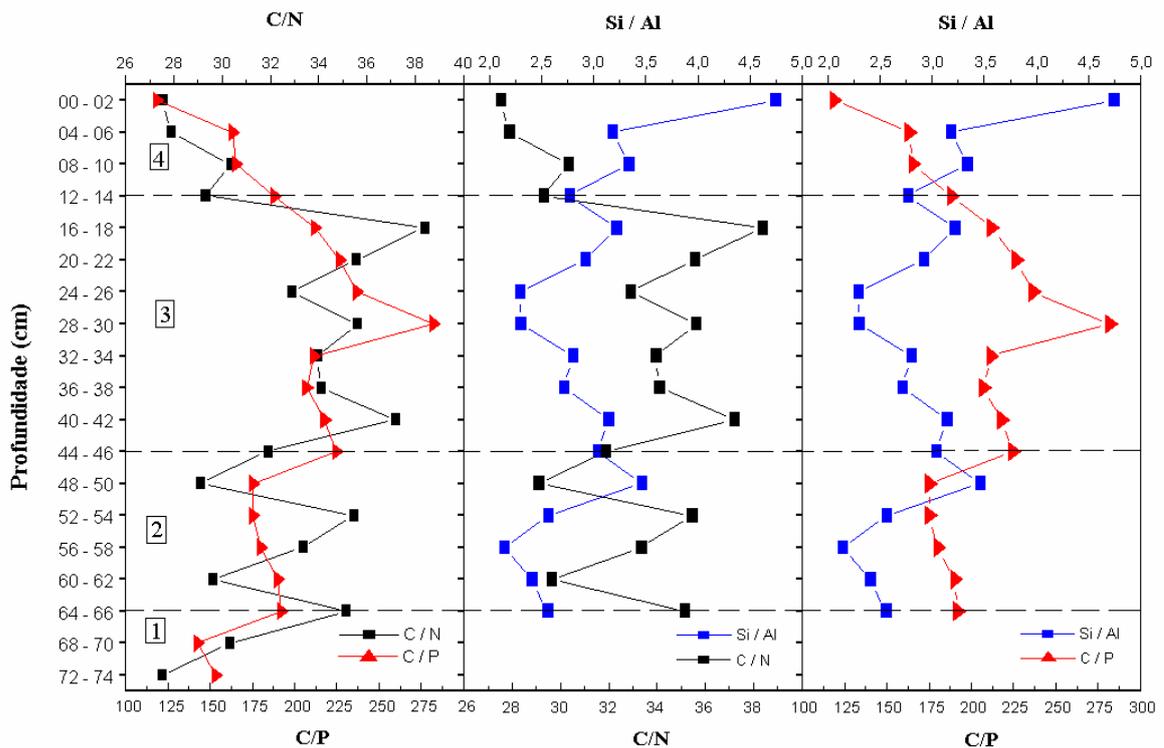


Figura 80 - Gráfico comparativo das distribuições das razões C/N, C/P e Si/Al.

#### 4.3.4.2 - ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ ) E NITROGÊNIO ( $\delta^{15}\text{N}$ ).

As análises isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  tiveram como objetivo auxiliar a composição do modelo da qualidade da MO preservada e de suas variações, que foram objeto de influxo no compartimento sedimentar de Lanço dos Cações.

As concentrações de C-N possuem valores que mostram elevada interdependência e seus menores registros situam-se na base do perfil, em plena vigência de uma sedimentação predominantemente areno-quartzosa (Figura 81). No segmento restante, estes valores

apresentam poucas variações, com teores máximos observados na altura do intervalo 30 – 32 cm que corresponde a um intervalo de maiores valores em LOI nos ST.

Os sinais isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  (compreendidos entre  $-23$  e  $-26$  ‰) indicam que a MO preservada corresponde, em todo o perfil, a plantas superiores tipo C3 (Figura 82). Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$ , por sua vez, são característicos de plantas originais que absorviam nitrogênio do próprio solo hidromórfico do manguezal, já que os valores para plantas fixadoras de N da atmosfera seriam mais baixos dos que os registrados. Desta forma, as fontes de MO contidas nos sedimentos provêm essencialmente de restos de vegetais que se desenvolviam no entorno da área, ou seja, de manguezais.

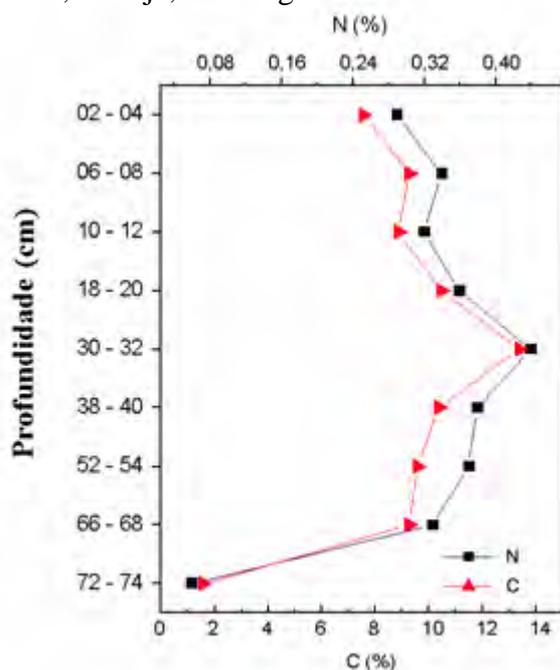


Figura 81 - Gráfico da distribuição percentual de C e N.

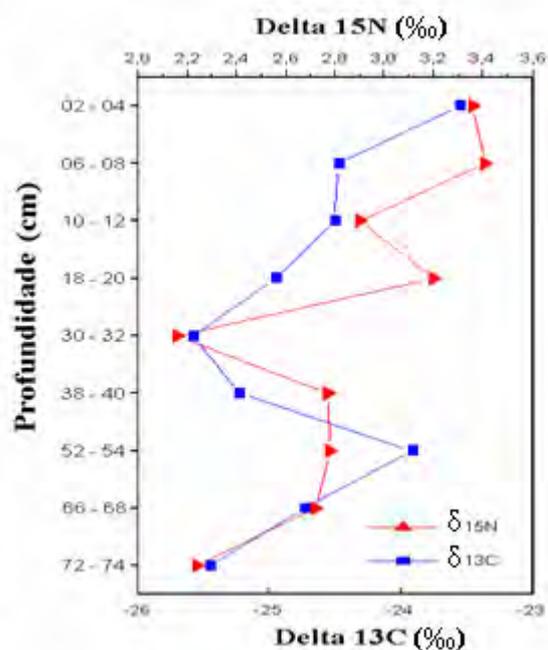


Figura 82 - Gráfico da distribuição isotópica do  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ .

Os resultados também indicam uma baixa variabilidade nos registros isotópicos, sugerindo não ter havido mudanças significativas na história da natureza da MO preservada nos sedimentos, em consonância com as variações dos valores percentuais do C e N, ratificando o predomínio de MO egressa do manguezal neste compartimento ambiental. Apesar disso, percebe-se que tanto os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  quanto os de  $\delta^{15}\text{N}$  indicam para uma tendência de maior influência de águas marinhas em um interregno estimado em um século (desde o intervalo 28 – 30 cm ao topo).

#### 4.3.5 – EVOLUÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS EM NÍVEIS DE TOXICIDADE

##### Mercúrio e cromo

O mercúrio apresenta seus mais elevados teores a partir do intervalo 16 – 18 cm até o topo do perfil (Figura 83), onde os valores anômalos crescentes ultrapassam os limites de ERL e ERM. As concentrações de cromo são mais baixas na base, crescem significativamente a partir do intervalo 64 – 66 cm, e se mantêm mais ou menos constantes ao longo do perfil, decrescendo apenas no último intervalo. O limite de ERL é atingido apenas no intervalo 56 – 58 cm.

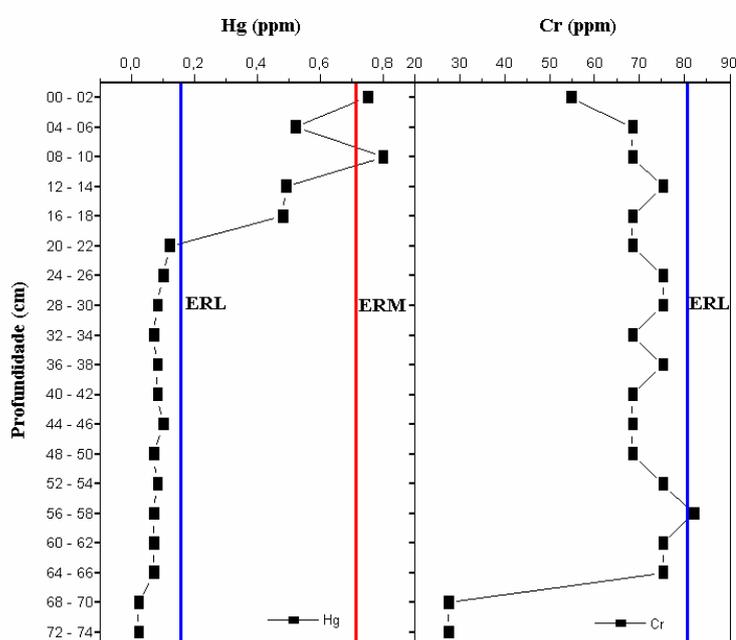


Figura 83 - Concentrações de mercúrio e cromo no perfil, com indicações de ERL.

##### Arsênio e cádmio

O arsênio apresenta baixos valores na base do perfil, tendo valores crescentes a partir do intervalo 64 – 66 cm até 12 – 14 cm, onde decresce até o topo, ultrapassando em toda esta seção o limite de ERL (Figura 84). O cádmio também mostra concentrações mais baixas na base e teores pouco mais elevados no restante perfil (0,1 a 0,3 ppm), com máximo de 0,4 ppm (intervalos de 24 a 26 e 28 a 30 cm), não atingindo o limiar ERL.

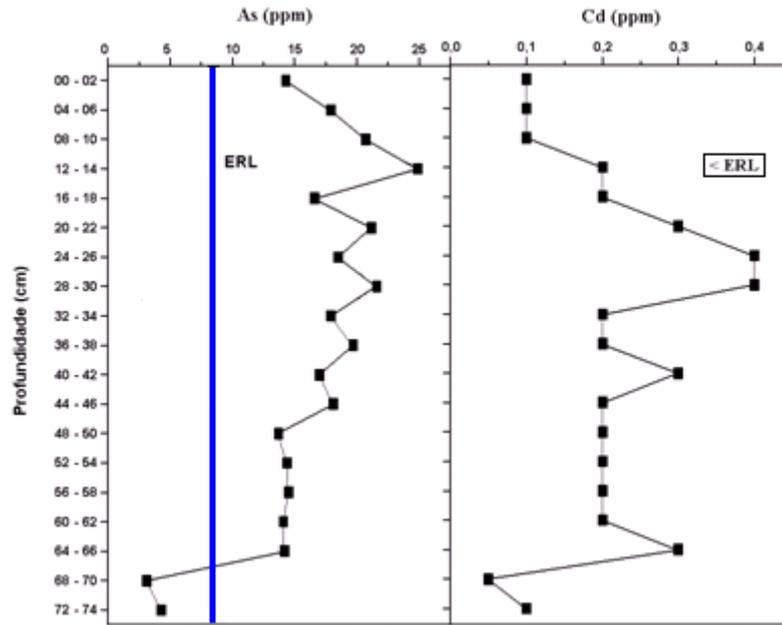


Figura 84 - Concentrações de arsênio e cádmio no perfil, com indicações de ERL.

### Níquel e chumbo

O níquel e chumbo apresentam concentrações com comportamento distributivo idêntico, tendo teores mais baixos na base do perfil. A partir do intervalo 64 – 66 cm (Figura 85), onde suas concentrações são máximas, observa-se uma gradual diminuição de teores, com poucas oscilações, até o topo do perfil, porém sem atingir o limite de ERL.

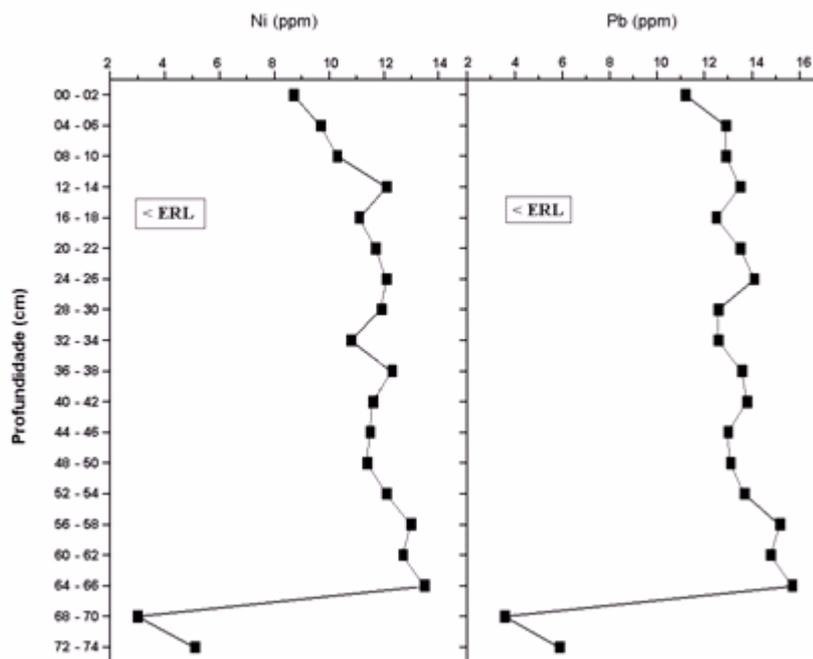


Figura 85 - Concentrações de níquel e chumbo no perfil, com indicações de ERL.

## Zinco e cobre

Zinco e cobre têm suas concentrações apresentando comportamento distributivo similar ao do níquel e chumbo, tendo também suas concentrações máximas no intervalo 64 – 66 cm, diminuindo até o topo do perfil (Figura 86), sem atingir o valor de ERL.

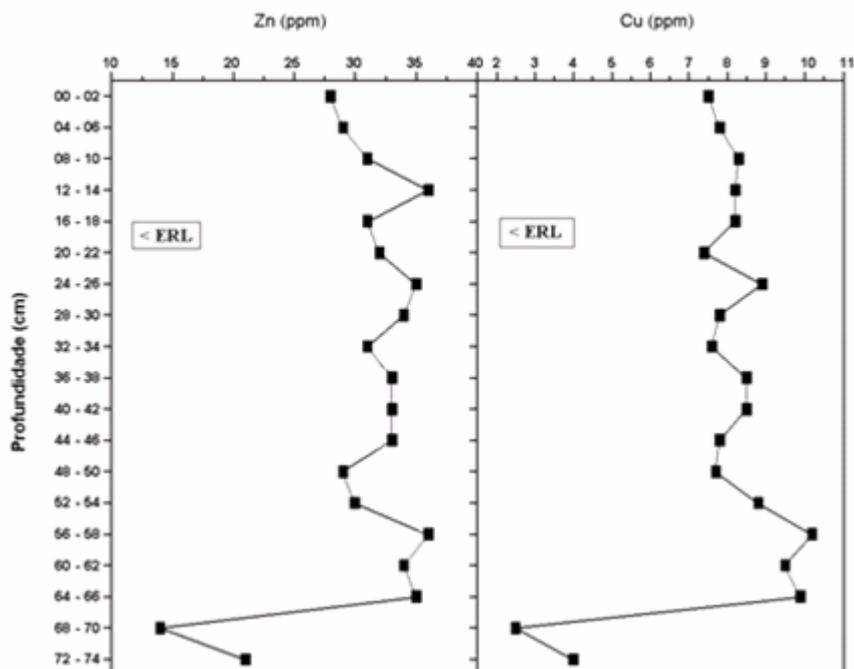


Figura 86 - Concentrações de zinco e cobre no perfil, com indicações de ERL.

O conjunto destas observações sobre as distribuições das concentrações das espécies químicas selecionadas em relação aos níveis de ERL e ERM, permite esboçar o seguinte quadro:

- Apenas o mercúrio ultrapassa os valores de ERL e ERM na seção superior do perfil, atingindo níveis capazes de causar toxicidade para os organismos bentônicos.

- O arsênio tem quase a totalidade das amostras com valores acima do ERL, à exceção dos dois últimos intervalos basais, areno-quartzosos. Tal fato já significa um nível de alerta, configurando um quadro de baixa toxicidade para os sedimentos.

- O cromo atinge o ERL em apenas um intervalo e os demais elementos químicos enfocados: Ni, Pb, Cd, Cu, e Zn, tem seus teores abaixo do ERL em toda extensão do perfil, o que significa que estas espécies químicas vêm mantendo concentrações em níveis não tóxicos neste compartimento do estuário.

#### 4.3.6 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Os valores de FE para mercúrio (Figura 87), mesmo na sua seção inferior, já ultrapassam o limite do nível A, à exceção do intervalo 72 – 74 cm. A partir do intervalo 20 – 22 cm até o topo do perfil, esta seção mais superior encontra-se fortemente enriquecida pelo contaminante, atingindo os níveis B, C, D, E.

Para o cromo, todos os valores de FE situam-se na categoria B sem, no entanto, apresentar maiores destaques.

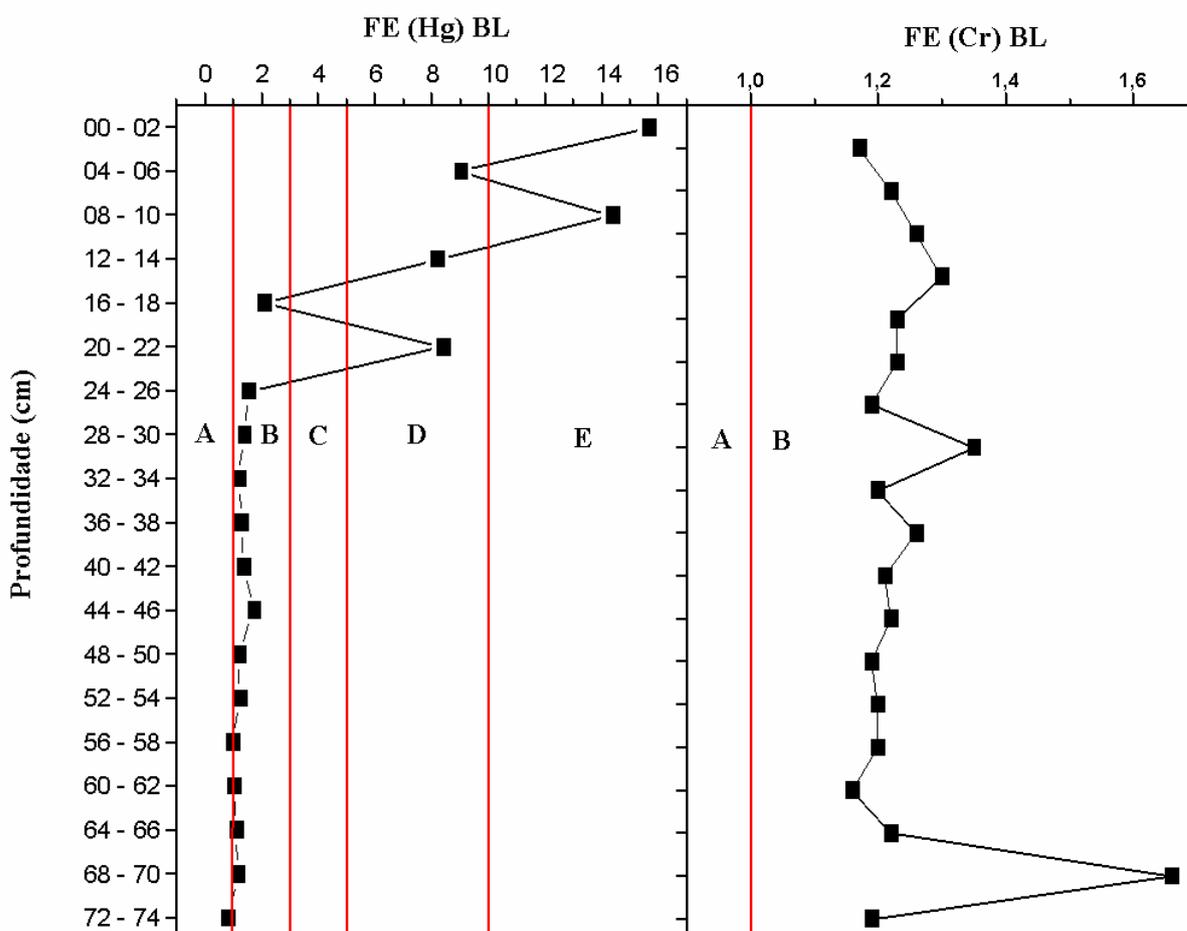


Figura 87 - Gráficos do FE do mercúrio e cromo no PLC.

Para o arsênio, apenas os dois últimos intervalos são considerados não contaminados, enquanto para todo o perfil sedimentar os valores de FE situam-se no nível B. Quanto ao chumbo, suas concentrações mostram todos os valores de FE no nível B, portanto, pouco enriquecido. (Figura 88).

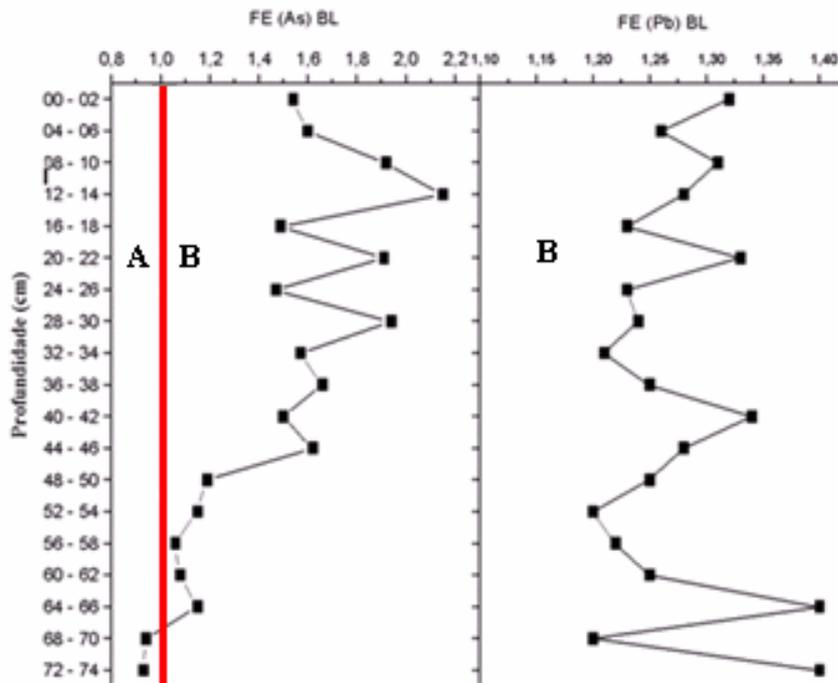


Figura 88 - Gráficos do FE do arsênio e chumbo e no PLC.

O níquel ao longo de todo perfil tem valores de FE mantidos no nível B, enquanto no cádmio, apenas os três últimos níveis são considerados não contaminados, mostrando uma situação de decrescente aporte do metal nos sedimentos (Figura 89).

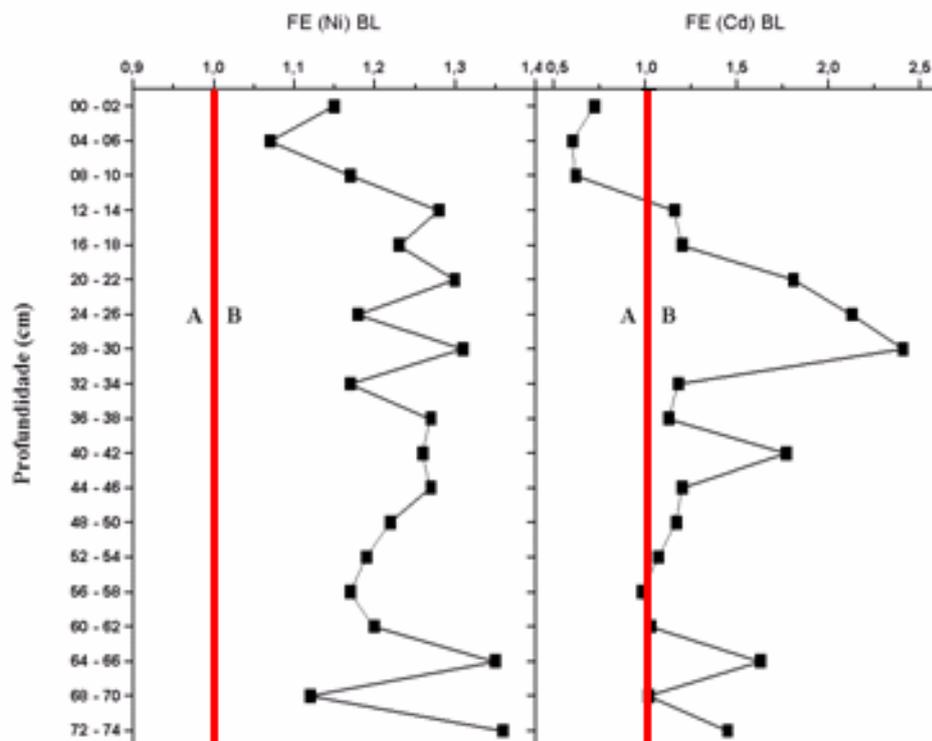


Figura 89 - Gráficos do FE do níquel e cádmio no PLC.

O zinco e o cobre apresentam todos os valores de FE enquadrados como pouco enriquecidos ao longo de todo perfil, tendo idêntico comportamento ao Cr, Pb, Cd, As, e Ni (Figura 90).

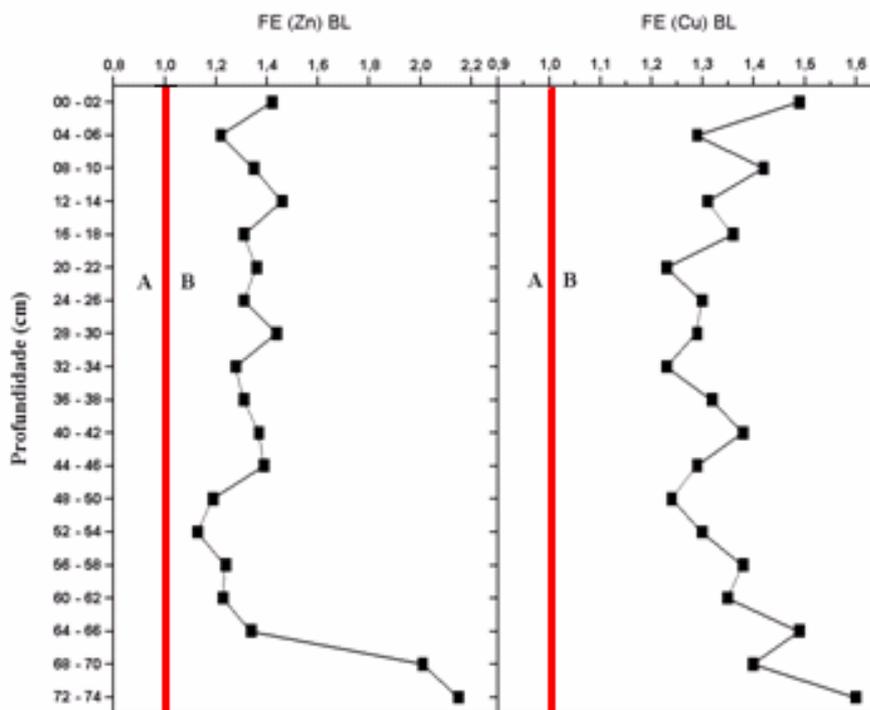


Figura 90 - Gráficos do FE do zinco e cobre no PLC.

Enfeixando-se os resultados obtidos quando ao FE, é possível estabelecer a seguinte situação qualitativa dos sedimentos deste perfil:

- Apenas o mercúrio apresenta valores de enriquecimento que chegam a atingir o nível de Enriquecimento Severo, no topo do perfil.
- As demais espécies químicas enfocadas, ou seja, As, Cr, Pb, Cd, Cu, Zn, e Ni, situam-se na categoria de Pouco Enriquecidas, indicando que a maior parte do perfil está levemente enriquecida com estes MP.

#### 4.4 – COMPARAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE MERCÚRIO NOS PERFIS

No perfil rio Botafogo (PRB), podem ser individualizadas duas seções (Figura 91): 1) da base ao intervalo 20 – 22 cm, com teores de Hg entre 0,07 a 0,14 ppm; 2) de 10 - 20 cm até o topo, onde as concentrações apresentam um vertiginoso crescimento contínuo, passando de 0,21 ppm até atingir 6,03 ppm. Assim, são identificadas duas populações amostrais distintas, cujos valores anômalos situam-se na seção superior.

Quanto ao perfil do Lanço dos Cações (PLC), também podem ser individualizadas duas seções (Figura 91): 1) da base ao intervalo 20 – 22 cm, iniciando-se com teores de Hg muito baixos (0,02 ppm) nos dois intervalos mais inferiores (sedimentos areno-quartzosos), seguindo-se oscilações entre 0,07 a 0,1 ppm; 2) do intervalo de 18 – 20 cm até o topo, tendo concentrações variando entre 0,48 a 0,12 ppm. Desta forma, a seção inferior abriga os mais baixos valores, e a superior inclui a população anômala. Como no PLC os intervalos foram analisados alternadamente, os valores correspondentes aos não analisados foram inferidos por interpolação gráfica.

Em termos comparativos, os dois perfis apresentam uma seção superior anômala da mesma espessura, mas com valores de Hg expressivamente mais altos no PRB em relação ao PLC. Por outro lado, os valores de *background* são equivalentes em ambos os perfis, embora levemente mais elevados no PRB.

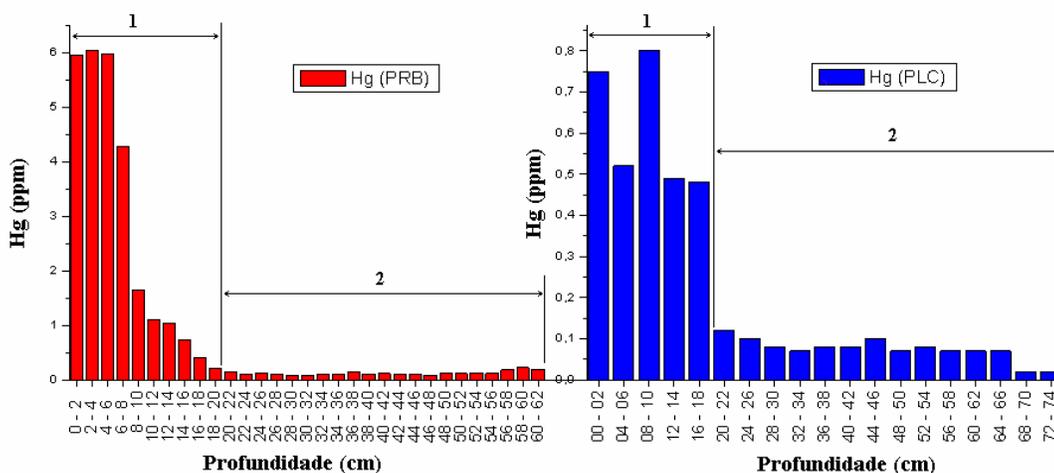


Figura 91 - Variações das concentrações de Hg nos perfis do rio Botafogo (PRB) e Lanço dos Cações (PLC)

Os histogramas permitem visualizar a natureza da distribuição das concentrações de Hg nos dois perfis (Figura 92) e revelam uma flagrante bimodalidade, tipificada por uma destacada moda e pela ausência de alguns intervalos de classe. Nesta caracterização três aspectos importantes são colocados em evidência:

a) A notável correlação histórica entre os dois perfis quanto ao início da seção superior, marcada pelo padrão de valores anômalos em Hg, ratifica a existência de uma única fonte pontual fortemente poluidora, correspondendo ao início da produção industrial de soda-cloro (1963);

b) A ausência de intervalos de classe, separando as duas populações de concentração em Hg, traz ao lume estágios historicamente diferenciados da evolução do sistema estuarino, demarcados pela rotura do equilíbrio ambiental natural, com vetorização inequivocamente vinculada ao evento e continuidade da aludida produção fabril;

c) O compartimento de Lanço dos Cações, com expressiva menor intensidade de concentrações anômalas, corresponde a um reduto do ecossistema aquático natural, relativamente resguardado do impacto antrópico industrial, cujo foco está situado a montante do estuário do rio Botafogo.

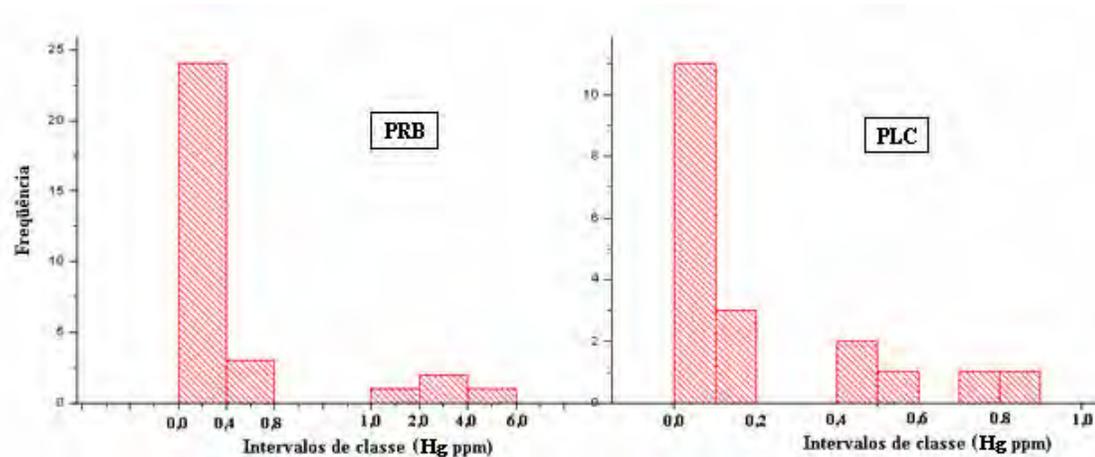


Figura 92 - Histogramas das concentrações de Hg dos perfis PRB e PLC

Os dados de *box-plot* demonstram uma nítida assimetria das concentrações de Hg do PRB (Figura 93), relativas à distância da mediana à média, aos quartis e aos pontos de máximo e mínimo. Do ponto de vista estatístico, estas variáveis apresentaram a média de 0,96 ppm, o valor mínimo de 0,071 ppm e máximo de 6,03 ppm, tendo assim uma variação de 5,964 ppm, e um alto desvio padrão de 1,85, indicando que há pontos amostrais bem afastados da média, o que é corroborado pela assimetria de distribuição das concentrações.

Para o PLC, a assimetria dos dados é também conspícua, verificando-se uma acentuada distância da mediana em relação à média, aos quartis, e aos pontos máximo e mínimo. A média é de 0,21 ppm, o valor mínimo de 0,02 ppm e o máximo de 0,8 ppm (variação de 0,78 ppm), entretanto, com desvio padrão não muito elevado ( $\sigma = 0,25$ ) indicativo que seus pontos não exibiram valores muito afastados da média, comparativamente ao PRB.

Em síntese, o PRB apresentou uma maior assimetria das variáveis e maior variação entre máximos e mínimos, em relação ao PLC. Além disso, o PRB apresentou um maior desvio padrão, correspondendo a um significativo número de variáveis mais afastadas da média, o que evidencia uma população mais fortemente anômala. Dessa forma, os teores de Hg apresentam-se mais depletados no PLC, inclusive em sua seção anômala. Em contraposição, os valores das concentrações correspondentes à seção inferior dos dois perfis, apresentaram comportamento acentuadamente semelhante, correspondendo ao padrão de *background* local para o período pré-industrial.

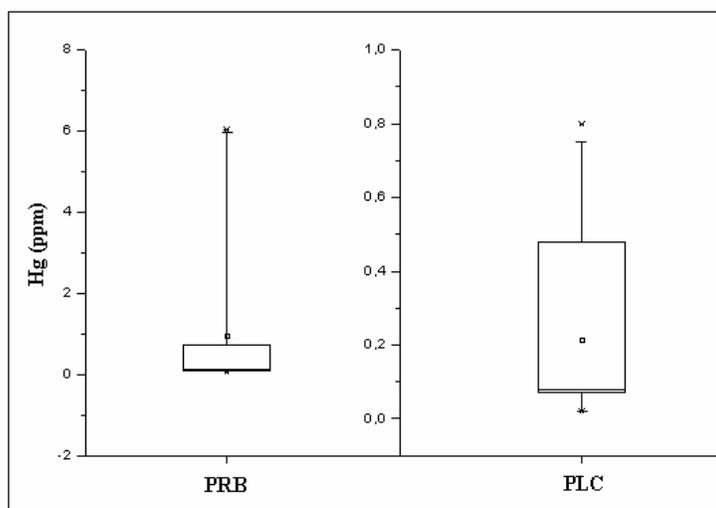


Figura – 93 - *Box-plot* das concentrações de Hg dos perfis PRB e PLC

Como os dados das amostras superficiais de fundo (Capítulo 4.1) indicam valores de Hg tão maiores quanto mais próximos da fonte poluidora, é conseqüente esperar que em relação aos perfis, a distância à juzante relativamente mais afastada do PLC, tenha sido responsável por suas concentrações mais baixas. Essa circunstância é também resultante do fato que o Lanço dos Cações é um compartimento adjacente ao canal de Santa Cruz, ao longo do qual fortes correntes marinhas certamente diluem e dispersam a contaminação deste MP, sendo inclusive admissível que parte desse poluente esteja sendo carregado para a plataforma marinha.

#### 4.5 – ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE MERCÚRIO CONTIDO NO ESTUÁRIO

A existência de um passivo ambiental de Hg nos sedimentos estuarinos alerta para o fato de que, enquanto existir, este MP estará sendo gradual e lentamente metilado, passando para uma forma assimilável pela biota, o que torna imperioso avaliar a quantidade estocada deste contaminante no compartimento sedimentar.

Na estimativa da quantidade de mercúrio considera-se o compartimento sedimentar que contém o metal como sendo um acúmulo mineral, geneticamente relacionada à contaminação industrial. Assim, a área de pesquisa abriga um corpo sedimentar com teores anômalos deste MP, funcionando como uma mineralização não visível à observação direta, constituindo uma “ocorrência mineral” antropogênica.

Do ponto de vista de avaliação, este compartimento é constituído de sedimentos holocênicos inconsolidados de manguezais contaminados com mercúrio, apresentando uma forma alongada e pouco sinuosa ao longo dos canais de drenagem, com boa regularidade quanto à disposição horizontal. Para os cálculos, é considerada apenas a sua acumulação a partir da instalação da indústria de soda-cloro, em 1963. Isto corresponde nos perfis PRB e PLC ao segmento superior, com 20 cm de espessura.

É admitido que o teor médio deste segmento superior dos perfis seja representativo para toda extensão do bloco das áreas, considerando-se o posicionamento aproximadamente mediano de cada um desses perfis, em termos geográficos e de teores, nos respectivos compartimentos. Assim, admite-se que o PRB represente a área 1 e o PLC a área 2 (Figura 94). De fato, os resultados das amostras de sedimentos de fundo dão suporte a tal inferência e Lima (2006) indicou não haver nos sedimentos estuarinos superficiais variações laterais mais significativas, embora seus teores diminuam no sentido do canal de Santa Cruz, comportamento também registrado por Meyer (1996).

Toda a área da calha de drenagem, inclusive as margens e a parcela coberta por vegetação de manguezal contendo sedimentos pelíticos foram delineadas, digitalizadas e calculada a superfície utilizando-se o programa ArcGis 9.2 através de imagens Landsat TM+ (*Thematic Map*), com a fusão das bandas 4, 5 e 3 com a banda pancromática 8, tendo sido obtida tal imagem na passagem do satélite em 08.08.2001. (Figura 94)

A porosidade de sedimentos pelíticos em ambientes aquáticos é muito grande, da ordem de 50% (Pettijohn, 1957). Assim, para efeito de cálculo, faz-se necessário excluir a água do volume do sedimento original. Dessa forma, as espessuras das amostras essencialmente

pelíticas dos perfis serão reduzidas em 50%, sendo teoricamente transformadas em folhelhos, eliminando-se assim o efeito da porosidade.

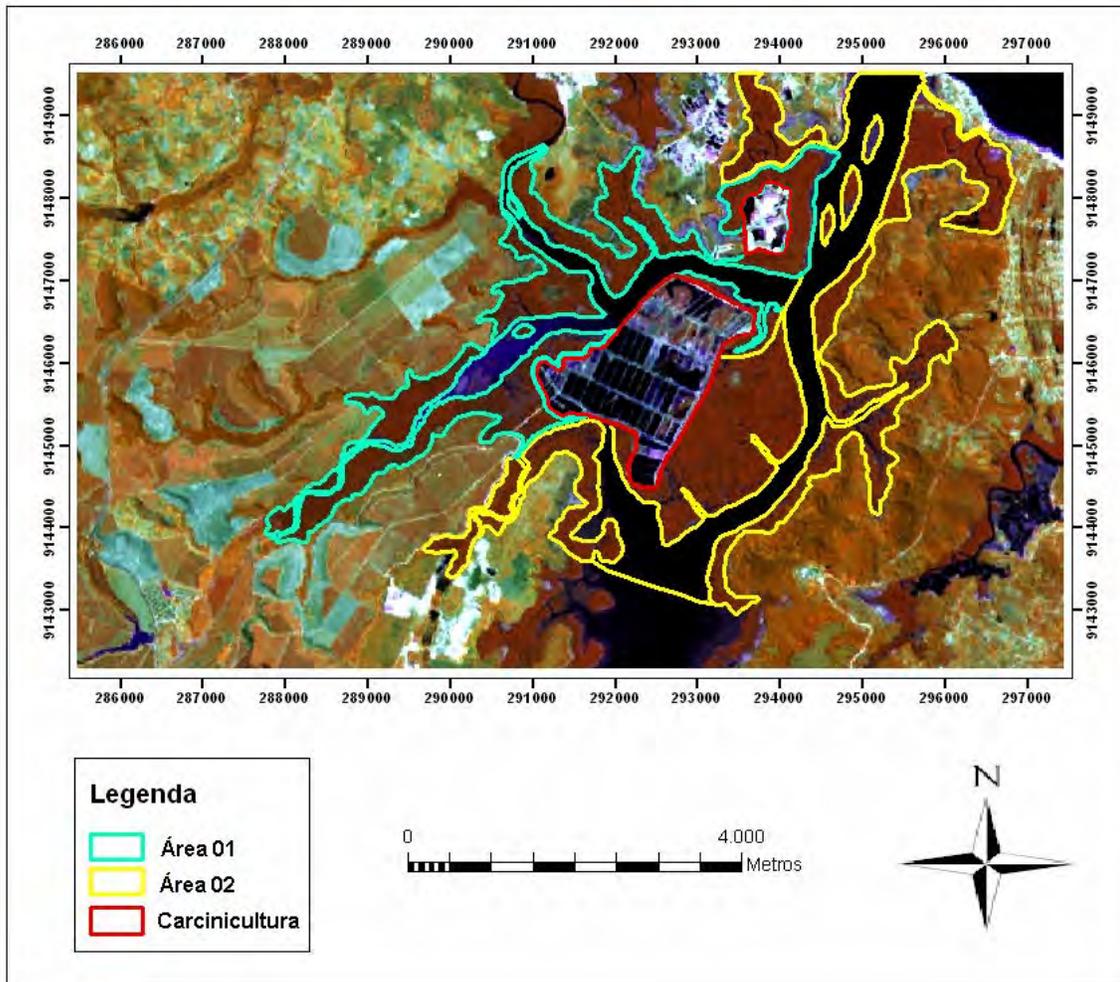


Figura 94 - Mapa de balizamento de áreas de manguezais no rio Botafogo, canal de Santa Cruz e tributários.

A densidade de folhelhos varia entre 1,7 a 2,9 g/cm<sup>3</sup> (Paniukov, 1981) ou de 2,0 a 2,7 g/cm<sup>3</sup> (Boyd, 1997). Fontoura & Lomba (2002) registram uma densidade de 2,69 g/cm<sup>3</sup> para essa litologia, enquanto a WELLOG (2007) encontrou variações entre 1,8 g/cm<sup>3</sup>, próximo à superfície, até 2,60 g/cm<sup>3</sup> à profundidade de 3.900 m. Neste trabalho, adotou-se a densidade de 1,8 g/cm<sup>3</sup>, por se tratar de um material de superfície.

No perfil do rio Botafogo, as amostras foram sequencialmente analisadas a cada seção de 2 cm, enquanto que no de Lanço dos Caçães, as análises químicas foram efetuadas apenas em intervalos alternados. Desta forma, para cálculo dos teores médios, utilizou-se a média aritmética para o caso do PRB, e para estimativa do teor de Hg dos intervalos não analisados

no PLC foi utilizada uma interpolação gráfica, baseada na tendência da curva de distribuição dos teores.

Para o cálculo do volume de sedimentos e do metal contido (Hg), quando é previamente conhecida a espessura, a densidade e o teor médio, utiliza-se o processo dos Valores Médios (Maranhão, 1985), conforme as expressões:

$$T = S.e.d$$

$$Q = T.t$$

Onde:

T = tonelagem; S = superfície; e = espessura; d = densidade; Q = metal contido; t = teor médio.

Foram excluídas dos cálculos, embora dentro dos manguezais contaminados, as áreas de carcinicultura, ou seja, a da margem direita do rio Botafogo (3.050.662,5 m<sup>2</sup> ou 305,1 ha) e a da margem esquerda (425.357,1 m<sup>2</sup> ou 42,5 ha), uma vez que, para instalação dos tanques de cultivo, além da retirada dos bosques de mangue, certamente foram feitas escavações com a conseqüente remoção total ou parcial do substrato lamoso.

#### Área 01

- Superfície do rio Botafogo: 2.013.525,7 m<sup>2</sup> ou 201,4 ha.
- Superfície dos manguezais: 5.754.494,6 m<sup>2</sup> ou 575,4 ha.
- Densidade: 1,8 g/cm<sup>3</sup>
- Teor médio do perfil: 2,74 g/t
- Espessura considerada: (Intervalo de 18 - 20 cm ao topo) = 20 cm ÷ 2 = 10 cm
- Resultado: 3.831 Kg de Hg ou 4,93 g/m<sup>3</sup>.

#### Área 02

- Superfície do canal de Santa Cruz: 4.366.543,2 m<sup>2</sup> ou 436,7 ha.
- Superfície de manguezais: 8.019.080,5 m<sup>2</sup> ou 801,9 ha.
- Densidade; 1,8 g/cm<sup>3</sup>
- Teor médio do perfil: 0,61 g/t.
- Espessura considerada: 20 cm ÷ 2 = 10 cm.
- Resultado: 1.360 Kg de Hg ou 1,10 g/m<sup>3</sup>.

Assim, têm-se um total de **5.191 kg** de Hg contido nos “folhelhos” (sedimentos essencialmente pelítico-orgânicos) da área de estudo, desde a implantação da indústria de soda-cloro à hodiernidade (2005)..

Caso estes níveis de aporte do contaminante dos últimos 30 anos persistam em igual período no futuro, ter-se-á um acréscimo de mais 4.135 Kg de mercúrio, totalizando 9.326 Kg , na zona estuarina considerada, o que agravará ainda mais o já elevado quadro de acúmulo deste MP.

Embora considerando a boa regularidade dos teores de mercúrio no tempo e no espaço (Meyer, 1996 e Lima, 2006 *op cit*) na seção amostrada, a distância entre os perfis com suas grandes áreas de abrangência acarreta em expressivas inferências para o cálculo volumétrico. Assim, em razão do melhor rigor técnico, a classificação para efeito de cálculo, será considerada como Recurso Geológico ou Hipotético, no mesmo sentido de Kreiter (1968), e das conceituações básicas estabelecidas pelo *Bureau of Mines e Geological Survey* dos EUA (Falkie & McKelvey, 1976), incorrendo em uma margem de erro estimativo da ordem de 60%.

#### 4.6 – FATOR DE ENRIQUECIMENTO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO

Para determinação do Fator de Enriquecimento são tomadas as concentrações de espécies químicas contidas nos sedimentos e normalizadas em relação a um elemento químico escolhido, utilizando padrões de *background* ou médias crustais adotadas por organismos internacionais. Existe uma variada gama de modelos geoquímicos para avaliação da qualidade dos sedimentos, guias de qualidade, e padrões que indicam limiares de toxicidade, permitindo avaliar se a contaminação contida no sedimento é capaz de causar danos à biota.

Com o objetivo de conjugar estas linhas de avaliação, compondo um quadro capaz de associar à contaminação a possibilidade de predição de efeitos tóxicos, foram ajustados à concepção do Fator de Enriquecimento de Birch (2003) os padrões de toxicidade adotados pela USEPA (1998), atribuindo-se empiricamente o mesmo peso para cada parcela avaliável. Desta forma, foi plasmado o **Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento - FEQS**, como uma tentativa de se estabelecer uma correspondência entre o enriquecimento do contaminante e a predição de toxicidade no sedimento.

Metodologicamente, nesta avaliação da qualidade dos sedimentos estuarinos foram excluídos os padrões e médias crustais internacionais e utilizado o *background* local (BL) para cada espécie química enfocada. Os níveis de enriquecimento estabelecidos por Birch (2003) para o FE foram ajustados às indicações das classes de toxicidade da USEPA (1989), cujos intervalos foram balizados através do Quociente Médio-ERMq (MacDonald *et al.*, 2000; Figura 95).

Fator de Enriquecimento	Birch, 2003	USEPA, 1998	FEQS (QUALIDADE)
< 1	Não enriquecido	< ERL	BOA
1 – 3	Pouco enriquecido	>ERL <ERM	MÉDIA
3 – 5	Moderado		
5 – 10	Moderadamente Severo	> ERM	RUIM
10 – 25	Severo	> 2 ERM	PÉSSIMA
25 – 50	Muito Severo		
> 50	Extremamente Severo		

Figura 95 - Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento adaptado de Birch (2003), USEPA (1989) e Macdonald *et al.*(2000).

Classificação da qualidade dos sedimentos segundo o FEQS:

- FEQS (< 1) - Qualidade BOA: sedimento abaixo do limiar ERL, não enriquecido, sem previsão de efeitos tóxicos.
- FEQS (1 - 5) - Qualidade MÉDIA: sedimento com valores do contaminante entre ERL e ERM, pouco enriquecido, com previsão para efeitos tóxicos entre 30% a 32% dos anfípodas.
- FEQS (5 - 10) - Qualidade RUIM: sedimento enriquecido, com valores do contaminante acima do ERM, com previsão de efeitos tóxicos para 46% a 52% dos anfípodas.
- FEQS (> 10) - Qualidade PÉSSIMA: sedimento muito enriquecido, com valores do contaminante acima de duas vezes o ERM, com previsão de efeitos tóxicos em 74% a 85% dos anfípodas.

### **Estabelecimento da equação**

O FEQS é definido pela média aritmética dos fatores de enriquecimento do metal em relação ao ERL e ao BL, onde cada parcela é multiplicada por uma variável de ajuste, condicionado à toxicidade do contaminante, segundo a expressão:

$$FEQS = \frac{\alpha \left( \frac{Me}{ERL} \right) + \beta \left( \frac{Me}{BL} \right)}{2}$$

Onde:

Me = teor do metal contaminante

ERL = valor limiar (faixa de efeito baixo) do metal contaminante.

BL = valor do background local do metal

$\alpha$  e  $\beta$  = variáveis de ajuste.

Para o ajuste da combinação dos fatores de enriquecimento obtidos quando o metal é normalizado pelo ERL e BL, é necessário definir as variáveis  $\alpha$  e  $\beta$ , como parâmetros que vão determinar o valor da unidade para o FEQS, quando o teor do contaminante se igualar ao ERL. Desta forma, a título de exemplo, é mostrado o cálculo das variáveis, tomando-se como referência o mercúrio no PRB, onde foi estabelecido o seu BL = 0,126 ppm. Como neste caso o limiar ERL é 0,15 ppm, o valor de FEQS deverá corresponder à unidade, quando a concentração deste MP variar até o máximo de 0,15 ppm na população das amostras analisadas.

Assim, para os valores de: Me = 0,15 ppm; ERL = 0,15 ppm; BL = 0,126 ppm; FEQS = 1, e aplicando-se na equação geral do FEQS, obtém-se:

$$FEQS = \frac{\alpha \left( \frac{0,15}{0,15} \right) + \beta \left( \frac{0,15}{0,126} \right)}{2} = 1 \quad \text{ou} \quad \alpha + 1,19 \beta = 2;$$

para  $\beta = 1$ ,  $\alpha = 0,81$ .

Assim, é obtida a equação geral do FEQS para o caso do mercúrio no Perfil do Rio Botafogo:

$$FEQS = \frac{0,81 \left( \frac{Me}{ERL} \right) + \left( \frac{Me}{BL} \right)}{2}$$

Neste contexto, ao se aplicar a fórmula do FEQS, a obtenção do valor  $\alpha$  variará para cada espécie química, porquanto é função direta da toxicidade intrínseca do contaminante e do seu BL.

Como apenas o mercúrio e o arsênio são os contaminantes que carecem de uma mais detalhada abordagem, serão expostas a seguir, as estimativas da qualidade do sedimento para estas espécies químicas em termos de FEQS.

#### 4. 6.1 – SEDIMENTO DE FUNDO

Verifica-se que os valores mais enriquecidos em mercúrio nos sedimentos se encontram ao longo do leito do rio Botafogo, sendo crescentes sentido da foz para montante, ou seja, maiores quanto mais próximos da fonte principal de contaminação, a planta industrial de soda-cloro. Considerando o BL = 0,126 ppm, tais valores são classificados como de Qualidade Péssima pelo critério do FEQS (Figuras 96 e 97).

Os valores indicados pelo FEQS apontam para um compartimento ambiental cujos sedimentos estão muito contaminados, exibindo em todo sistema estuarino preocupantes níveis de enriquecimento, com previsibilidade para consideráveis efeitos tóxicos. Já no canal de Santa Cruz, embora com menores níveis de enriquecimento, persiste uma elevada contaminação, tendo pontos amostrais com níveis de qualidade classificados como Médio, Ruim e Péssimo, com ponderáveis efeitos tóxicos previsíveis.

AMOSTRA	Teor (ppm)	FEQS	Fator de Enriquecimento	ERL - ERM	QUALIDADE
EL 72	6,98	47	FEQS > 10	FEQS > 2 ERM	PÉSSIMA
EL 27	6,59	44			
EL 29	6,81	45			
EL 08	9,6	64			
EL 56	9,75	65			
EL 37	9,97	66			
EL 71	6,92	46			
EL 77	7,43	50			
EL 47	5,63	38			
EL 26	2,68	18			
EL 43	6,52	43			
EL 85	8,08	54			
EL 61	5,18	35			
EL 28	5,38	36			
EL 32	2,72	18			
EL 81	2,67	18			
EL 79	1,46	10			
EL 75	2,07	14			
EL 62	0,63	4			
EL 86	0,33	2			
EL 98	0,8	5			
EL 93	1,43	10			
EL 52	1	7	5 < FEQS < 10	ERM < FEQS < 2ERM	RUIM
EL 97	0,58	4			
EL 54	1,15	8			
EL 95	0,45	3	1 < FEQS < 5	ERL < FEQS < ERM	MÉDIA
EL 09	1,15	8			
EL 33	0,36	2			
EL 66	0,34	2			

Figura 96 – Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do mercúrio para SF.

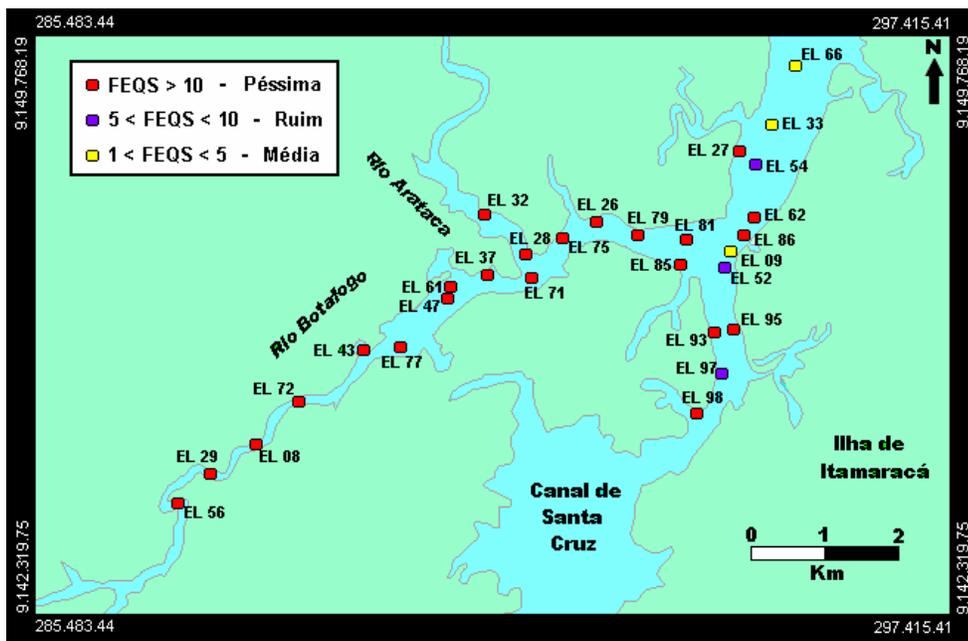


Figura 97 - Mapa da qualidade dos sedimentos para mercúrio segundo o FEQS, ao longo do rio Botafogo e canal de Santa Cruz.

Constatou-se (Capítulo 4.1) que para o arsênio (BL = 16,3 ppm) as concentrações das amostras situadas mais à jusante do rio Botafogo apresentaram maiores valores e são decrescentes para montante. Estes dados indicam que o comportamento geoquímico do As difere dos demais elementos, porquanto o metalóide encontra melhores condições de fixação nos sedimentos à medida que se aproxima da foz, onde o pH torna-se mais elevado (Figuras 98 e 99). Conseqüentemente, suas maiores concentrações estão no canal de Santa Cruz e cercanias. Entretanto, os níveis de FEQS indicam sedimentos superficiais de fundo não enriquecidos ao longo de todo sistema estuarino, diferindo da situação encontrada em profundidade nos perfis, onde é registrado um discreto enriquecimento com leve potencialidade tóxica.

Profundidade	Teor (ppm)	FEQS	Fator de Enriquecimento	ERL - ERM	Qualidade
EL 72	2,4	0	FEQS < 1	FEQS < ERL	BOA
EL 27	2,4	0			
EL 29	2,5	0			
EL 08	3	0			
EL 56	1,7	0			
EL 37	3,2	0			
EL 71	4,1	1			
EL 77	4,7	1			
EL 47	5,5	1			
EL 26	8	1			
EL 43	5,3	1			
EL 85	4,5	1			
EL 61	7,4	1			
EL 28	6,5	1			
EL 32	8,7	1			
EL 81	7,9	1			
EL 79	5,7	1			
EL 75	4,1	1			
EL 62	3,4	0			
EL 86	1,9	0			
EL 98	5,2	1			
EL 93	9,1	1			
EL 52	6,1	1			
EL 97	3	0			
EL 54	6,4	1			
EL 95	2,6	0			
EL 09	6,8	1			
EL 33	4,6	1			
EL 66	5,3	1			

Figura 98 – Qualidade dos sedimentos para o arsênio, segundo os níveis de FEQS ao longo do estuário.

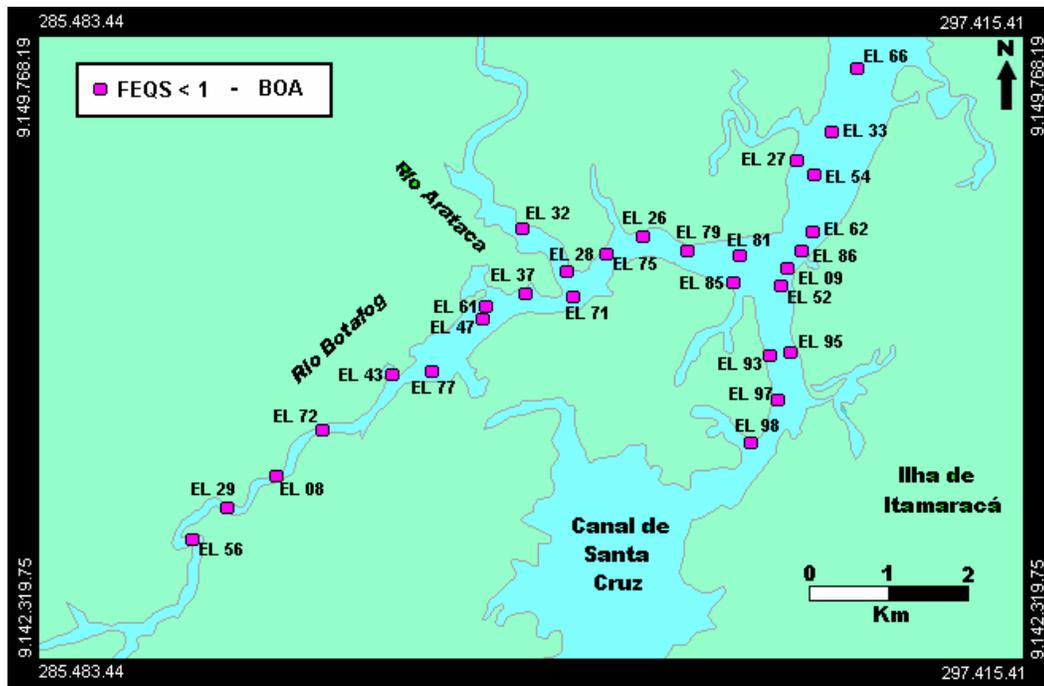


Figura 99 - Mapa de qualidade dos sedimentos segundo níveis de FEQS para o arsênio no rio Botafogo e canal de Santa Cruz.

#### 4.6.2 – PERFIL DO RIO BOTAFOGO

Para o mercúrio (BL = 0,126 ppm), os níveis de FEQS definem os sedimentos da seção inferior e média como de Qualidade Boa, seguindo-se os intervalos de 18 – 20 cm até o topo em crescente elevação do FEQS e conseqüente declínio da qualidade, atingindo finalmente a classe de Qualidade Péssima, condição previsivelmente capaz de causar significativos efeitos tóxicos (Figura 100).

Para o arsênio (BL = 13,6 ppm), quase todo o perfil é enquadrado no nível de Qualidade Média, indicando uma leve contaminação que se afigura originada antes do período industrial dos anos 50 do século XX, podendo estar relacionada a atividades agrícolas. Observa-se ainda que o valor de FEQS é declinante no topo do perfil, com evidente tendência para um patamar não contaminado. Todavia, há em profundidade baixa potencialidade tóxica, devendo ser, por conseguinte, alvo de monitoramento (Figura 101).

Profundidade	Teor (ppm)	FEQS	Fator de Enriquecimento	ERL - ERM	Qualidade
0 - 2	5,948	40	FEQS > 10	QSFE > 2 ERM	PÉSSIMA
2 - 4	6,035	40			
4 - 6	5,973	40			
6 - 8	4,278	29			
8 - 10	1,64	11			
10 - 12	1,102	7	5 < FEQS < 10	ERM < FEQS < 2 ERM	RUIM
12 - 14	1,043	7			
14 - 16	0,742	5			
16 - 18	0,398	3			
18 - 20	0,214	1	1 < FEQS < 5	ERL < FEQS < ERM	MEDIA
20 - 22	0,146	1			
22 - 24	0,102	1	FEQS < 1	FEQS < ERL	BOA
24 - 26	0,121	1			
26 - 28	0,098	1			
28 - 30	0,071	0			
30 - 32	0,084	1			
32 - 34	0,098	1			
34 - 36	0,093	1			
36 - 38	0,143	1			
38 - 40	0,103	1			
40 - 42	0,114	1			
42 - 44	0,111	1			
44 - 46	0,103	1			
46 - 48	0,089	1			
48 - 50	0,116	1			
50 - 52	0,113	1			
52 - 54	0,126	1			
54 - 56	0,116	1			
56 - 58	0,188	1			
58 - 60	0,222	1			
60 - 62	0,196	1			

Figura 100 - Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do mercúrio no PRB.

Profundidade	Teor (ppm)	FEQS	Fator de enriquecimento	ERL - ERM	Qualidade
00 - 02	12	1	1 < FEQS < 9	ERL < FEQS < ERM	MÉDIA
02 - 04	13,1	2			
04 - 06	13,5	2			
06 - 08	14,6	2			
08 - 10	16,4	2			
10 - 12	15,6	2			
12 - 14	14,1	2			
14 - 16	15,9	2			
16 - 18	15,4	2			
18 - 20	16,5	2			
20 - 22	14,6	2			
22 - 24	14,5	2			
24 - 26	19,1	2			
26 - 28	15,7	2			
28 - 30	16,4	2			
30 - 32	18	2			
32 - 34	16,3	2			
34 - 36	19,2	2			
36 - 38	15	2			
38 - 40	12,5	2			
40 - 42	16,3	2			
42 - 44	14,4	2			
44 - 46	12,1	1			
46 - 48	7,3	1	FEQS < 1	FEQS < ERL	BOA
48 - 50	6,8	1			
50 - 52	4,9	1			
52 - 54	7	1			
54 - 56	17,6	2			
56 - 58	4,8	1			
60 - 62	3,2	0			

Figura 101 - Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do arsênio no PRB.

#### 4.6.3 – PERFIL DO LANÇO DOS CAÇÕES

Para o mercúrio, os níveis de FEQS se apresentam comparativamente inferiores àqueles do PRB. Os resultados definem os sedimentos das seções inferior e média como de Qualidade Boa, seguindo-se o intervalo de 16-18 cm até o topo passando desde Qualidade Média à Qualidade Ruim (Figura 102). Destaca-se que apenas o último intervalo, mais contemporâneo, atinge um nível de qualidade que inspira atenção, ratificando um quadro de um processo de recente agravamento de contaminação.

Profundidade	Teor (ppm)	FEQS	Fator de Enriquecimento	ERL - ERM	Qualidade
00 - 02	0,75	5	5 < FEQS < 10	FEQS > ERM	RUIM
04 - 06	0,52	3	1 < FEQS < 5	ERL < FEQS < ERM	MÉDIA
08 - 10	0,8	5			
12 - 14	0,49	3			
16 - 18	0,48	3			
20 - 22	0,12	1	FEQS < 1	FEQS < ERL	BOA
24 - 26	0,1	1			
28 - 30	0,08	1			
32 - 34	0,07	0			
36 - 38	0,08	1			
40 - 42	0,08	1			
44 - 46	0,1	1			
48 - 50	0,07	0			
52 - 54	0,08	1			
56 - 58	0,07	0			
60 - 62	0,07	0			
64 - 66	0,07	0			
68 - 70	0,02	0			
72 - 74	0,02	0			

Figura 102 – Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do mercúrio no PLC.

Os valores de FEQS para o arsênio indicam Qualidade Média em quase toda inteireza do perfil, caracterizando uma área pouco contaminada pelo metalóide. Esta classificação aponta para sedimentos pouco enriquecidos e com alguma potencialidade tóxica em profundidade (Figura 103).

Profundidade	teor (ppm)	FEQS	Fator de Enriquecimento	ERL - ERM	Qualidade
00 - 02	14,3	2	1 < FEQS < 9	ERL < FEQS < ERM	MÉDIA
04 - 06	17,9	2			
08 - 10	20,7	3			
12 - 14	24,9	3			
16 - 18	16,6	2			
20 - 22	21,2	3			
24 - 26	18,5	2			
28 - 30	21,6	3			
32 - 34	17,9	2			
36 - 38	19,7	2			
40 - 42	17	2			
44 - 46	18,1	2			
48 - 50	13,7	2			
52 - 54	14,4	2			
56 - 58	14,5	2			
60 - 62	14,1	2			
64 - 66	14,2	2			
68 - 70	3,1	0	FEQS < 1	FEQS < ERL	BOA
72 - 74	4,3	1			

Figura 103 – Fator de Enriquecimento da Qualidade do Sedimento do arsênio no PLC.

Considerando a qualidade dos sedimentos sob o prisma do FEQS, podem-se enfeixar os seguintes aspectos:

- Os resultados dos sedimentos superficiais de fundo evidenciaram um agravante quadro de enriquecimento do mercúrio em praticamente todo sistema estuarino, mesmo na área onde há mais forte diluição, o canal de Santa Cruz. Neste contexto, há previsão de considerável toxicidade capaz de atingir todo o ecossistema. Para o arsênio não há enriquecimento e os sedimentos podem ser considerados de boa qualidade.

- Tanto para o PRB como para o PLC, os níveis de enriquecimento do mercúrio em profundidade são compatíveis com aqueles verificados para os sedimentos mais superficiais (SF), considerando-se suas localizações no sistema estuarino. Assim, têm-se um quadro onde os organismos bentônicos, que se desenvolvem no fundo lamoso com o material orgânico (entre 10 a 20 cm de profundidade), extraem seus nutrientes a partir de sedimentos contaminados, enriquecidos com mercúrio, com uma toxicidade previsível de atingir desde 46% (Qualidade Ruim) a 74% (Qualidade Péssima) de anfípodas. Desta forma, é imperioso um monitoramento ambiental do compartimento estuarino, objetivando verificar periodicamente a quantidade de mercúrio neste meio em todas as suas formas, inclusive a metilada.

Para o arsênio, mesmo ocorrendo em profundidade um pequeno enriquecimento (Qualidade Média) nos dois perfis (PRB e PLC), os seus FEQS são declinantes para a superfície. Considerando que os resultados dos sedimentos superficiais indicaram Qualidade Boa para o fundo lamoso superficial da calha do estuário, é sugestivo que esta área também deva ser monitorada para esta espécie química, já que em profundidade há uma predição de leve toxicidade ambiental.

## 5 – CONCLUSÕES

A escolha do sistema estuarino do rio Botafogo e parte do canal de Santa Cruz para avaliação da qualidade dos seus sedimentos resultou do conhecimento prévio de que esse compartimento natural já se encontrava impactado por mercúrio. Reforçou essa escolha o fato que uma planta industrial de soda-cloro foi instalada à montante do estuário em 1964 e que teria, a partir de 2006, diminuído de efluir este MP para o sistema fluvial (Lima, 2006). Apesar dos teores alarmantes em mercúrio, previamente reconhecidos nos sedimentos estuarinos, careciam serem postos ao lume, esclarecimentos sobre sua fixação, comportamento evolutivo, avaliação da qualidade destes sedimentos e conseqüências toxicológicas previsíveis.

Os resultados analíticos e geocronológicos demonstraram inequivocamente que o maior vetor de contaminação de mercúrio na bacia hidrográfica é a indústria de soda-cloro. Sua instalação, em 1964, está na origem do crescimento vertiginoso dos teores de Hg nos sedimentos estuarinos, que passam de um *background* regional pré-industrial de 126 ppb (anterior aos anos 30, século XX), para valores cada vez mais elevados, até alcançar 6000 ppb nos estágios mais contemporâneos. Tal comportamento distributivo de elevação de teores, verificado em ambos os perfis de fundo (PRB e PLC), exibe idêntica delineação quanto à sua evolução temporal, configurando um marco químico-estratigráfico neste ambiente sedimentar.

O passivo de mercúrio nos sedimentos está, sobretudo, vinculado à fração argilomineral caulínica, conforme demonstrado por expressivos coeficientes de correlação entre  $Al_2O_3$ -Hg. Contudo, as intercorrelações entre  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $P_2O_5$  permitem admitir que a adsorção aos argilominerais está compartilhada com óxidos/hidróxidos de Fe e fosfatos, todos de procedência pedogênica: geogênica (hidrólise) e antrópica (fertilizantes, biocidas). Do ponto de vista de interpretação estatística, não há evidências de especiação de mercúrio sob a forma de sulfetos.

Dois fatores principais controlam o conteúdo de mercúrio nos sedimentos: 1) Distância à jusante do foco emissor do contaminante; 2) Importância da fração argilomineral no ST. No primeiro caso, prevalece a dispersão mecânica e diluição dos compostos de Hg no meio aquático; no segundo, a natureza hidrodinâmica do regime sedimentar, ou seja, regimes de baixa energia geram sedimentos pelítico-orgânicos que concentram MP, enquanto que sob mais alta energia originam sedimentos silticos a arenosos, com fração argilomineral reduzida, resultando em baixas concentrações de MP.

Conforme evidência estatística ocorre dessorção de mercúrio na área de Lanço dos Cações, um compartimento relativamente isolado do domínio estuarino, possivelmente em razão de uma maior influência marinha, com um tempo mais dilatado de residência de cloretos em suas águas durante o ciclo das marés. A insignificância de correlações entre  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $P_2O_5$ -LOI e o Hg, sugere a possibilidade de sistemática conversão deste MP em  $Hg^0$  e  $Hg^{+2}$  abrigado nos sedimentos pelítico-orgânicos. Esta circunstância adverte que o poder regenerador das águas oceânicas, no transcurso das marés de enchente, não é um fenômeno completo nem irrestrito.

Para avaliação da qualidade dos sedimentos foi estabelecida uma nova metodologia, associando-se diferentes critérios avaliatórios de qualidade, relacionando níveis de enriquecimento aos padrões geoquímicos alusivos aos limiares de toxicidade, configurado o Fator de Enriquecimento de Qualidade do Sedimento – FEQS. Esta síntese de linhas de avaliação, fornece a estimativa do nível de enriquecimento dos sedimentos com previsibilidade de danos toxicológicos ao ecossistema. Em sua linha mestra, segue a concepção proposta por Birch (2003) para Fator de Enriquecimento associada aos limiares de toxicidade adotados pela USEPA (1998). Os intervalos de qualidade foram balizados através do grupamento de níveis de enriquecimento de Birch (op. cit.) e do Quociente Médio - ERMq (MacDonald *et al.*, 2000), adotando-se apenas resultados de análises químicas sobre ST. A nova proposta traz em seu bojo, alguns critérios poucas vezes adotados, sendo alguns deles, *per si*, inovadores:

- Não foram utilizadas médias crustais para padrões de *background* dos MP, uma vez que vêm sendo adotados valores de rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares francamente diagenizadas, formadas em períodos geológicos notavelmente mais antigos que o Holoceno, e sob distintos estágios de evolução da história da Terra. Os padrões crustais de rochas sedimentares diferem substancialmente das médias em MP de sedimentos inconsolidados, formados em tempos pré-industriais. No caso do mercúrio, têm-se como exemplo lapidar o padrão estabelecido por Turekian & Wedepohl (1961) para *shale*, de 400 ppb, que só é passível de ser encontrado em sedimentos pelítico-orgânicos estuarinos quando a bacia hidrográfica comporta unidades fabris onde compostos mercuriais integram os fluxogramas produtivos. A adoção deste tipo de padrão de *background*, conduziria inevitavelmente, a uma subestimação das estimativas no processo avaliatório.
- Também não foram adotados padrões mundiais de *background* estabelecidos a partir de valores isolados ou teores médios de sedimentos de sistemas fluviais ou estuarinos tidos como não poluídos, porquanto comportam as seguintes ressalvas: 1) Estes padrões têm, obviamente,

aplicabilidade de âmbito limitado, considerando-se ainda a difusão mundial dos contaminantes, que resulta no consenso da quase inexistência de sedimentos superficiais não impactados. 2) Quase sempre aos valores indicados como padrões não é esclarecido se as análises químicas foram sobre ST ou apenas uma fração deste, o que conduz a erros interpretativos.

- O valor de *background* local é definido a partir de análises de amostras de perfil de fundo – e não de amostras superficiais de fundo de calha – equivalentes, em profundidade, a períodos anteriores ao surto industrial. Este critério, em princípio, descarta a influência de contaminação antrópica industrial (século XX), regionalizando o *background*, e se evitando, adicionalmente, a adoção de um padrão de superfície comumente contaminado, que em última análise, constitui geoquimicamente um nível de base (*baseline*).

- Como os sedimentos argilosos com MO apresentam capacidade sortiva muito superior àquelas dos sedimentos areno-siltico-quartzosos, não são considerados horizontes com mais de 40% de quartzo em ST, para a estimativa do *background* local. Este critério evita o efeito diluidor dessa fração não sortiva. Por outro lado, são selecionados horizontes que contêm pelo menos um somatório de 50% para argilominerais e MO, onde a fração orgânica pode alcançar 20%. Sob o prisma siliciclástico, são preferencialmente utilizados sedimentos mais pelíticos, quando a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  varia entre 2,5 a 3,7. Com tal diretriz, dentro da faixa de oscilação dos valores *background* foi escolhido como padrão o seu maior teor, e não o teor médio. Este maior valor corresponde ao nível de maior assinatura geoquímica do contaminante que foi possível ter sido registrado em condições naturais no compartimento sedimentar. Se o critério de escolha recaísse sobre um teor médio ou dos mais baixos valores da referida faixa de oscilação dos teores naturais, acarretaria em valores de FEQS superestimados, o que ensejaria falsas interpretações sobre a qualidade dos sedimentos. Ademais, a adoção de um padrão para uma espécie química vinculada ao elemento sortivo exclui o efeito matriz.

De uma forma geral, os métodos e processos de avaliação não estabelecem vinculação com a natureza composicional do sedimento hospedeiro da contaminação, nem sempre indicando se são considerados apenas uma fração ou os sedimentos totais de amostras de assoalho sedimentar fluvial ou estuarino.

Para a obtenção do padrão de *background* local é também necessário considerar a localização do perfil em relação ao estuário, porque podem ser encontrados resultados idênticos sob condições extremas de regime sedimentar, ou seja, as de áreas mais protegidas e isoladas em contraposição àquelas mais expostas a uma maior hidrodinâmica (com maior

ação de correntes aquáticas e maior diluição). Em ambos os casos, os teores nos sedimentos apresentam-se mais depletados. Dessa forma, a locação dos perfis de fundo deve privilegiar as áreas centrais das principais calhas de drenagem, com águas mistas, pH oscilando entre pouco ácido a pouco alcalino, com boa proporção de material pelítico-orgânico, capazes de registrar com mais fidedignidade os influxos continentais.

Mesmo que tenha ocorrido recentemente ou venha a acontecer uma modificação no processo de fabricação da soda cáustica, cessando ou minimizando a liberação de mercúrio para o estuário, é preciso considerar que a literatura tem registrado que passivos de contaminação deste MP em sedimentos de sistemas aquáticos são persistentes por décadas, mesmo após a definitiva cessação da emissão do poluente (Hintelmann & Winke, 1995; Heaven *et al.*, 2000). Além disso, produtos assimiláveis pela biota, como MeHg, continuam a ser gerados nos sistemas aquáticos enquanto persistirem passivos de Hg. Por outro lado, caso o nível de aporte de mercúrio no estuário seja mantido, o conteúdo deste MP nos sedimentos estudados, estimado em 5.191 Kg (com data base: 2005), passará previsivelmente nos próximos 30 anos para 9.326 Kg. Assim, esta atual classificação de péssima qualidade dos sedimentos poderá se agravar ainda mais, piorando uma situação que já é preocupante quanto à saúde ambiental do estuário.

Com relação às demais espécies químicas discutidas (As, Cr, Pb, Cu, Zn, Cd, Ni), não há um passivo ambiental com níveis de enriquecimento preocupantes, capaz de provocar maiores danos à biota. Entretanto, o compartimento sedimentar encontra-se bastante contaminado por mercúrio e o acréscimo de outras espécies químicas, mesmo que pouco enriquecidas, poderia causar algum efeito sinérgico danoso, contribuindo para agravar a qualidade dos sedimentos.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B.D., Rodríguez-Sierra C.J., 2006. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, **141**:336–342.

ACME, 2003. Report of the Marine Habitat Committee. Tromsø, *International Council for the Exploration of the Sea*, Rel. Técn. ICES CM 2003/E:04, 88 p.

Ahlf, W., Hollert, H., Neumann-Hensel, H., Ricking, M., 2002. A Guidance for the Assessment and Evaluation of Sediment Quality. A German Approach Based on Ecological and Chemical Measurements. *Journal of Soils and Sediments*, **1**:37-42.

Andrade, M.C., 1989. História das usinas de açúcar de Pernambuco. Recife, Fundação Joaquim Nabuco, *Ed. Massangana*, 114 p.

Andrade, G.O., Lins, R.C., 1971. Os Climas do Nordeste In: Sobrinho, J.V.: As Regiões Naturais do Nordeste, o Meio e a Civilização. Recife, *CONDEPE*, p. 95-138.

Andrews, J.E., Greenaway, A.M., Dennis, P.F., 1998. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbor, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **46**:743-756.

Arias, M., Barral, M. T., Da Silva-Carvalho, J., Mejuto, J. C., Rubinos, D., 2004. Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes. *Clay Minerals*, **39**:35-45.

Armitage, T., 1997. Contaminated Sediment Management Activities: Goals, Objectives, and Supporting Research needs. Denver, Proceedings U.S.G.S. Sediment Workshop, *U.S.G.S.*, 1997.

Arnarson, T.S., Keil, R.G., 2001. Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron spectroscopy. *Organic Geochemistry*, **32**:1401-1415.

Azevedo, F. A., Chasin, A. M., 2003. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo, *Edit. Atheneu*, 554 p.

Azevedo, F. A., 2003. Toxicologia do Mercúrio. São Carlos, *RiMa InterTox*, 292 p.

Barbosa, J.A., 2004. Evolução da Bacia da Paraíba durante o Maastrichtiano-Paleoceno: formações Gramame e Maria Farinha, NE do Brasil. Recife, *Univ. Fed. Pernambuco*, Centro Tecn. Geociências, Diss. Mestrado, 230 p.

Barbosa, J. A., 2007. A deposição carbonática na faixa costeira Recife - Natal: aspectos estratigráficos, geoquímicos e paleontológicos. Recife, *Univ. Fed. Pernambuco*, Centro Tecnol. Geociências, Tese Dout., 270 p.

Barbosa, J.A. & Lima Filho. M.F., 2005. Os domínios da Bacia da Paraíba. In : III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005. Rio de Janeiro, *Inst. Brasil. Petról.* (CD.Rom).

Barbosa, J.A. & Lima Filho, M.F., 2006. Aspectos estruturais e estratigráficos da faixa costeira Recife-Natal: observações em dados de poços. Rio de Janeiro, *Boletim de Geociências da Petrobrás*, **14(1)**:287-306.

Barkay T., Döbler I.W., 2005. Microbial transformations of mercury: potentials. challenges. and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. *Adv. Appl. Microbiol.*, **57**:1-52.

Barra, C.M., Santelli, L.E., Abrão, J.J., Guardia, M., 2000. Especificação de arsênio – uma revisão. *Química Nova*, **23(1)**:58–70.

Basílio, M.S., Friese, K., Lena, J.C., Nalini Jr., H.A., Roeser, H.M.P., 2005. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduos de mineradoras de ferro. *Química Nova*, **28(5)**:822-828.

Berner, R.A., 1969. Diagenetic Redox Reactions in the System C-N-S-H-O. In: Principles of Chemical Sedimentology. New York, *McGraw Hill*, p. 114–136.

Bevilacqua, J.E., 1996. Estudos sobre a Caracterização e Estabilidade de Amostras de Sedimentos do Rio Tietê, SP. São Paulo, *USP-IQ*, Tese Dout., 171 p.

Birch, G., 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: C.D. Woodcoffe & R.A. Furness (Eds.), Coastal GIS 2003, *Wollongong University Papers*, 14 p.

Birch, G.F, Taylor, S.E., 2002. Assessment of possible sediment toxicity of contaminated sediments in Port Jackson, Sydney. *Hydrobiology*, **472**:19–27.

Bisinoti, M.C., Jardim, W.F., 2004. O comportamento do metilmercurio (METILHg) no ambiente. *Quim. Nova*, **27(4)**:593-600.

Bohrer, M.B.C., 1995. Biomonitoramento das lagoas de tratamento terciário do sistema de tratamento dos afluentes líquidos industriais (SITEL) do Pólo Petroquímico do Sul, Triunfo.RS, através da comunidade zooplânctônica, São Carlos, *Univ. São Carlos*, Tese Dout., 428 p.

Bordovskiy, O.K., 1965. Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Marine Geology*, **3**:33-82.

Boutton, T.W., 1991. Stable Carbon Isotope Ratio of natural materials: sample preparation and mass spectrometric analyses. In: D.C. Coleman & B. Fry (Eds.), *Carbon Isotope techniques*. New York, *Academic Press Inc.*, p. 173-185.

Boyd, T. M., 1997. Introduction to Geophysical Exploration. The SEG Multi-Disciplinary Initiative: Teaching the Essence of Geophysics. Denver, *Colorado School Mines*. In: *The Leading Edge*, p. 1039-1043. Disponível no site: <http://www.earthsci.unimelb.edu.au/ES304/index.html>. Consulta em 09.2007.

Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J.G.L., Barros, M.T.L., Spencer, M., Porto, M., Nucci, N., Juliano, N., Eiger, S., 2002. Introdução à Engenharia ambiental. São Paulo, *Prentice Hall do Brasil*, 336 p.

Buchman, M. F., 1999. NOAA Screening Quick Reference Tables. Seattle, *NOAA HAZMAT*, Coastal Protection and Restoration Division, Report 99-1., 12 p.

Burone L.; Muniz, P.; Pires-Vanin, A.M.S., Rodrigues, S., 2003. Spatial Contribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba bay (Southeastern Brazil). *Anais Academia Brasileira de Ciências*, **75(1)**: 77-90.

Burton, G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, **3**:65-75.

Calmano, W., 2001. Investigation and Assessment of Sediments: ecotoxicological and chemical tests methods. Heidelberg, *Springer Verlag*, 551 p.

Cardoso, A.G.A., 2000. Distribuição de Metais em Sedimentos na Baía da Ribeira, Angra dos Reis – RJ. Brasília, Univ. Brasília – Inst. Geoc., Diss. Mestrado, 148 p.

Carroll, S., O'Day, P.A., Esser, B., Randall, S., 2002. Speciation and fate of trace metals in estuarine sediments under reduced and oxidised conditions, Seaplane Lagoon, Alameda Naval Air Station (USA). *Geochem. Trans.*, **3(10)**:81-101.

Cerri, C.C., Feigl, B.J., Piccolo, M.C., Andreux, F., 2001. Uso de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio no estudo da dinâmica da matéria orgânica no solo. In: *Conservação da Biodiversidade em Ecossistemas Tropicais: avanços conceituais e revisão de novas metodologias de avaliação e monitoramento*. I. Garay & B.S.F. Dias (Eds.), Petrópolis, *Editora Vozes*, p. 338-346.

CETESB, 1981. Estudo do mercúrio nas águas e estuários do rio Botafogo, Pernambuco. Fase 1. estudo preliminar. São Paulo, *Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental*, Rel. Técnico, 39 p.

Chapman, P.M., Wang, F., Adams, W.J., Green, A., 1999. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science Technology*, **33**:3937-3941.

Chapman, P.M., McDonald, B.G., Lawrence, G.S., 2002. Weight of evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments. *Human Ecol Risk Assessment*, **8(7)**:1489-1515.

Chenall, B.E., Yassini, I., Jones, B.G., 1992. Heavy metal concentrations in lagoonal saltmarsh species, Illawarra region, southeastern Australia. *Science Total Environment*, **125**:203-225

Cholakova, Z., 2004. Geochemical peculiarities of migration and concentration of some heavy metals in Iskar river basin in Stara Planina Mountain. In: Proceedings of First Internat.Conf. "Human Dimensions of Global Change in Bulgaria", Sofia, *Sofia Univ., Fac. Geol. Geogr.*, 10 p., Disponível site: [http://balwois.mpl.ird.fr/balwois/administration/full\\_paper/ffp-657.pdf](http://balwois.mpl.ird.fr/balwois/administration/full_paper/ffp-657.pdf), consulta em 03/2008.

Cortecchi, G., 2000. Geologia e Saúde. Bologna, *Università degli Studi di Bologna*, Dip. Scie. Terra e Geológico-Ambientale, 5 p (Trad. W. Scarpelli). Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/geosaude.pdf>>. Acesso em 08/2006.

Cossa, D., Masson, R.P., Fitzgerald, W.F. 1994. Chemical speciation of mercury in a meromitic lake. In: Mercury pollution - integration and synthesis; C.J. Watras & J.W. Huckabee (Eds.). Boca Raton, Lewis Publishing Co., p. 57-67.

Cossa, D., Coquery, M., Gobeil, C., Martin, J-M., 1996. Mercury fluxes at the ocean margins. In: W. Baeyens, R. Edibinghaus, O. Vasiliev (Eds.): Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Norwell (MA), *Kluwer Academic Publish.*, p. 229-247.

Costa, A.B., 2006. Caracterização molecular e isotópica de material orgânico em sedimentos da Bahia de todos os santos - Bahia. Salvador, *UFBA*, Tese Dout., 124 p.

CPRH, 2000. Relatório de monitoramento de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco. Recife, *Companhia. Pernambucana do Meio Ambiente*, Rel. Técnico, 101 p.

CPRH, 2003. Relatório de monitoramento de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco. Recife, *Companhia. Pernambucana do Meio Ambiente*, Rel. Técnico, 98 p.

CPRH, 2005. Relatório de monitoramento de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco. Recife, *Companhia. Pernambucana do Meio Ambiente*, Rel. Técnico, 90 p.

CPRM, 2003. Sistema de informações geoambientais da Região Metropolitana do Recife. Recife, *Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais*, P.A.S. Pfaltzgraff (Coord.), 119 p., (CD.).

Darnley, A.G., Djörklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P., Plant, J.A., Stenfelt, A., Tauchid, M., Xuejing, X., 1995. A global geochemical database for environmental and resource management. Paris, *UNESCO Earth Sciences*, **19**, 122 p.

Daskalakis, K.D.A., O'Connor, T.P., 1995 Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environ. Sci. Technol.*, **29**:470-477.

Davis, A.M., Holland, H.D., Turekian, K.K., 2003. Treatise on Geochemistry. Amsterdam, *Pergamon Press*, 5155 p.

Dean, W.E., 1999. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, **21**:375–393.

DiToro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., Paquin, P.R., 1991. Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning. *Environmental Toxicology Chemistry*, **10**:1541-1583.

Engel, M.H., Macko S.A., 1993. Organic Geochemistry, Principles and Applications. New York, *Plenum Press*, 861p.

Eskinazi-Leça, E., Barros, H.M., 2000. Síntese Global e Recomendações. In: H.M. Barros, M., E. Eskinazi-Leça, S.J. Macedo, T. Lima (Coord.): Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais. Recife, UFPE, *Ed. Universitária UFPE*, 252 p.

Falkie, T.V., McKelvey, V.E. 1976. Principles of the mineral resources classification system of the Bureau of Mines and US Geological Survey. Washington, U.S. Government Printing Office, *Geological Survey Bulletin*, **1450 – a**, 5 p.

Fávaro, D.I.T., Oliveira, S.M.B., Damatto, S.R., Menor, E., Moraes, A.S., Mazilli, B.P., 2006. Caracterização Química e mineralógica do material inconsolidado do fundo da Lagoa da Viração, arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco. São Paulo, USP, *Revista do Instituto de Geociências, Sér. Cient.*, **6(1)**:1-11.

Fávaro, D.I. T., Falco, P., Damatto, S.R., Lima, E.A.M., Menor, E., 2007. Avaliação do teor de metais e elementos traços em um testemunho de perfil sedimentar no rio Botafogo datado pelo método de  $^{210}\text{Pb}$ , Recife, Pernambuco. In: IX Congr. Brasil. Geol., 2007, Atibaia, *SBGq*, 4 p.

Feng, H., Han, X., Zhang, W., Yu, L., 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Mar. Pollut. Bull.*, **49(11-12)**:910-915.

- Ferreira, A., Martins, M., Vale, C., 2003. Influence of diffusive sources on levels and distribution of polychlorinated biphenils in the Guadiana River estuary, Portugal. *Marine Chemistry*, **83**:175-184.
- Fontoura, S.A.B., Lomba, R.F.T., 2002. Characterization of Shales for Drilling Purposes. In: Proc. SPE/ISRM Rock Mechanics Conference, Irving (Texas, USA), 2002, *Society of Petroleum Engineers Journal*, **Paper 76705**, p. 164-172.
- Förstner, U., 1977. Metal Concentration in Freshwater Sediments – Natural Background and cultural Effects. In: Interactions Between Sediments and Freshwater. H.L. Golterman (Ed.), New York, Wagening, p. 94-103.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. New York, *Springer Verlag*, 486 p.
- Gagné, F., Blaise, C., Aoyama, I., Luo, R., Gagnon, C., Couillard, Y., Campbell, P.G.C., Salazar, M., 2002. Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume for two species of freshwater mussels. *Environmental Toxicology*, **17(3)**:44-159.
- Gomes, A.O., Azevedo, D.A., 2003. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Braz. Chem. Soc.*, **14(3)**:358-368.
- Gonçalves, F.T.T., 2001. Controles Limnológicos sobre a Formação de rochas geradoras de petróleo lacustres: o exemplo da bacia de Camamu, Nordeste do Brasil. São Paulo, UNESP, *Geociências*, **20(1)**:5-23.
- Gough, L.P., 1993. Understanding Our Fragile Environment; Lessons from Geochemical studies. Denver, U. S. Geological Survey Circular, **1105**, 34 p.
- Grobbelaar, J.U., House, W.A., 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters: Interactions with Nitrogen. In: Phosphorus in the Global Environment. H. Tiessen (Ed.), New York, *John Wiley & Sons Ltd*, p. 255–273.
- Gupta, L.C., 2001. Nature of sedimentary organic matter in the lower reaches of the Godavari River basin, India. *Journal of Asia Earth Sciences*, **19**:727-736.
- Hakanson, L., 1980. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: a sedimentological approach. *Water Research*, **14**:975-1001.
- Harrison, R.M., De Mora, E., 1996. Introductory Chemistry for the environments science. Cambridge Environmental Series, *Cambridge University Press*, (2<sup>nd</sup> Ed.), 322 p.
- Hawkes, S.J., 1997. What is a "Heavy Metal"? *J. Chem. Educ.*, **74**:1374.

Heaven, S., Ilyushchenko, M.A., Tanton, T.W., Ullrich, S.M., Yanin, E.P., 2000. Mercury in the river Nura and this floodplain, Central Kazakhstan in. river sediments and water. *Science Total Environment*, **260**:35–44.

Hintelmann, H., Winken, R-D., 1995 Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Science of the Total Environment*, **166**:1–10.

Hissler, C.; Probst J-L., 2006. Chlor-alkali industrial contamination and riverine transport of mercury: Distribution and partitioning of mercury between water, suspended matter, and bottom sediment of the Thur River, France. *Applied Geochemistry*, **21**:1837–1854..

Hu, J., Peng, P., Jia, G., Mai, B., Zhang, G., 2006. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. *Marine Chemistry*, **98**:274–285.

Ilyinsky, S., Ilina, I., Ivashkina, I., 1998. The Envibase Project. Documentation on-line Handbook. Chapter 3: Soil. *Moscow Committe for Environment and Natural Resources Protection–MOSKONPRIRODA*. Disponível no site: [stadtentwicklung.berlin.de/archive\\_sensut/umwelt/uisunlir](http://stadtentwicklung.berlin.de/archive_sensut/umwelt/uisunlir). Consulta em 09/2007.

Ingersoll, C.G., Dillon, T., Biddinger, G.R., 1997. Ecological Risk Assessment of Contaminated Sediments. Pensacola, *SETAC Press*, 390 p.

IPCC, 2007. Climate change 2007. The Physical Science Basis: Summary for Policemakers. Fourth Assessment Report. Paris, *IPCC*, Rajendra Pachauri (Chairman), 18 p. Disponível no site: [www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4\\_syr\\_spr](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spr). Consulta em 12/2007.

Jackson, J., 1991. Heavy Metals and other inorganic toxics substances. In: Guidelines of Lake Management, S. Matsui (Ed.). New York, *ILEC*, p. 65-80.

Jackson, E., 1991. A User's guide to Principal Components. *Environmental Pollution*, **105**:355-366.

Jesus, H.C., Costa, E.A., Mendonça, A.S.F., Zandonade, E., 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, **27**:378-386.

Jönsson, A., Lindström, M., Carman, R., Mörtz, C-M., Meili, M., Gustafsson, O., 2005. Evaluation of the Stockholm Archipelago sediments, northwestern Baltic Sea Proper, as a trap for freshwater runoff organic carbon. *Journal of Marine Systems*, **56**:167-178.

Kemp, R., 1971. Organic Carbon and Nitrogen in the Surface Sediments of Lake Ontario, Erie and Huron. *Jour. Sedim. Petrol.*, **41**:537-548.

Kemp, A.L.W., Thomas, R.L., 1976. Cultural impact on the geochemistry of the sediments of Lake Ontario. *Geoscience Canada*, **3**:191-207.

Kempf, M., 1971. Nota preliminar sobre fundos costeiros da região de Itamaracá, norte de Pernambuco, Brasil. Recife, UFPE, *Trab. Oceanografia*, **9(11)**:111-124.

Kendall, C., Silva, S.R., Kelly, V.J., 2001. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrol. Process.*, **15**:1301–1346.

Kehrig H.A., Pinto, F.N., Moreira, I., Malm O., 2003. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, **34**:661–669.

Krantzberg, G., Hartig, J., Maynard, L., Burch, K., Ancheta, C., 1999. Deciding When to Intervene: Data interpretation tools for making sediment management decisions beyond source control. In: Workshop to Evaluate Data Interpretation Tools used to Make Sediment Management Decisions held at the Great Lakes, Windsor, 1998, *Windsor Univ.*, Institute for Environmental Research (ined.).

Krauskopf, K.B., 1972. Introdução à geoquímica (Volume I). São Paulo, USP, *Ed. Polígono*, 294 p.

Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995. Introduction to Geochemistry. New York, *McGraw-Hill*, 591 p. (3<sup>rd</sup> Ed.).

Kreiter, V.M., 1968. Geological prospecting and exploration. Moscou, *Mir Publishers*, 383 p.

Lee, S.V., Cundy, A.B., 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, **53**:619-636.

Leite, M. A., 2002. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimentos do reservatório Salto Grande, Americana, SP. São Carlos, USP – Esc. Eng. São Carlos, Tese Dout., 199 p.

Lemes, M.J.L., 2001. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo. São Paulo, USP-IPEN, Diss. Mestrado, 248 p.

Lerman, A., 1979. Geochemical Process: Water and sediments environments. New York. *J. Wiley & Sons*, 459 p.

Lerman, A.; Makenzie, F.T.; May Ver, L., 2004. Coupling of the Perturbed C–N–P Cycles in Industrial Time. *Aquatic Geochemistry*, **10**:3–32.

Libes, S.M., 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. New York, *J. Wiley & Sons*, 733 p.

Licht, O.A.B., 2001. A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Curitiba, *Univ. Fed. Paraná*, Tese Dout., 236 p.

Lima, A.C.G., 2006. Monitoramento da qualidade das águas na bacia do rio Botafogo, em Pernambuco, com ênfase para a concentração de mercúrio total em águas e sedimentos. Recife, *Univ. Fed. Pernambuco*, Diss. Mestrado, 95 p.

Lima Filho, M.F., 1998. Análise Estratigráfica e Estrutural da Bacia Pernambuco. São Paulo, *USP - Inst. Geociências*, Tese Dout., 180 p.

Lima, T., Quinamo, T., 2000. Características sócio-econômicas. Gerenciamento participativo de estuários e manguezais. Recife, UFPE, *Editora Universitária*, 252 p.

Lins, C.A.C., Wanderley, A.A., 1999. Distribuição de mercúrio em drenagens ao Norte do Recife, Estado de Pernambuco. In: Anais V Congr. Geoquím. Países Língua Portuguesa / VII Congr. Brasil. Geoquím., Porto Seguro, 1999. S. Paulo, *Soc. Brasileira Geoq.*, p. 119-121.

Lira, L., 1975 Geologia do Canal de Santa Cruz e Praia Submarina Adjacente à Ilha de Itamaracá - PE. Porto Alegre, *UFRGS – Inst. Geoc.*, Diss. Mestrado, 102 p.

Liu, W., Wang, W., Wen, X., Tang, H., 1999. The Application of Preliminary Sediment Quality Criteria to Metal Contamination in the Le An River. *Environmental Pollution*, **105**:355-366.

Long, E.R., Chapman, P.M., 1985. A Sediment Quality Triad: Measures of Sediment Contamination, Toxicity, and Infaunal Community Composition in Puget Sound. *Marine Pollution Bulletin*, **16**:405-415.

Long, E., MacDonald, D., 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human Ecol Risk Assess.*, **4(5)**:1019-1039

Long, E., Field, J., MacDonald, D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ Toxicol. Chem.*, **17(4)**:714-727.

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidents of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, **19**:81-97.

Long, E.R., Morgan, L.G., 1991. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National status Trends Program. Seattle, *National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*, Tech. Memorandum NOS OMA, **52**, 175 p.

Long, E.R., L.J. Field, and D.D. McDonald., 1998a. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**(4):714-727.

Long, E.R., Scott, G.I., Kucklick, J., Fulton, M., Thompson, B., Carr, R.S., Scott, K.J., Chandler, G.T., Anderson, J.W., Sloane, G.M., 1998b. Magnitude and extent of sediment toxicity in selected estuaries of South Carolina and Georgia. Seattle, *National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*, Tech. Memorandum 22 p.

López, L., Millán, F., Lo Mónaco, S., 1999. Caracterización de ácidos húmicos extraídos de los Llanos, estado Barinas, Venezuela. Maracay, *Rev. Fac. Agron.*, **25**:41–56.

Mabessone, J.M., Alheiros, M.M., 1988. Origem da Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco-Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências*, **18**(4):476-482.

Mabesoone, J.M., Alheiros, M.M., 1991. Base Estrutural - Faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte. *In: Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte*. J.M. Mabesoone (Coord.). *Estudos Geológicos*, Série B, **10**:33–43.

Mabesoone, J.M., Alheiros, M.M., 1993. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic connection. *Geologie en Mijnbouw*, **71**:351-362.

Macedo, S.J., 1974. Físioecologia de alguns estuários do canal de Santa Cruz/Itamaracá – PE. São Paulo, *USP – Inst. Biociências*, Diss. Mestrado, 121 p.

Macedo, S.J., Melo, H.N., Costa, K.M.P., 1982. Estudos Ecológicos da Região de Itamaracá – PE, Brasil. Condições Hidrológicas do Rio Botafogo. Recife, UFPE, *Trabalhos Oceanográficos*, **17**:81-122.

Macedo, S.J., Costa, K.M.P., 1990. Condições hidrológicas do estuário do rio Igarassu, Itamaracá–Pernambuco. Recife, UFPE, *Trabalhos Oceanográficos*, **21**:1-32.

MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, **39**:20-31.

Macknight, S.D., 1994. Selection of Bottom Sediment Sampling Stations. In: Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling; A. Mudroch (Ed.). Boca Raton, *Lewis Publish.*, p. 17-28.

- Magalhães, M.N., Lima, A.C.P., 2002. Noções de Probabilidade e Estatística. São Paulo, *Editores da USP*, 392 p. (5ª ed.).
- Mahan, B.M., Myers, R.J., 1994. Química: um curso universitário. São Paulo, *Edit. Edgard Blücher*, 582 p. (Trad.).
- Malinovsky, D., Hammarlund, D., Ilyashuk, B., Martinsson, O., Gelting, J., 2007. Variations in the isotopic molybdenum in freshwater lake systems. *Chemical Geology*, **236**:181–198.
- Maranhão, R.J.L., 1985. Introdução à Pesquisa Mineral. Fortaleza, *BNB - ETENE*, 680 p.
- Marins, R.V., Paula Filho, F.J., Lacerda, L.D., Rodrigues, S.R., Marques, W.S., 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, **27**:763-770.
- Martins, M., Ferreira, A.M., Vale, C., 2005. PCB composition in flood material and sediments from the Guadiana river estuary. Lisboa, *Ciências Marinas*, **31(1B)**:285-291.
- Mason, B.H., 1971. Princípios de Geoquímica. São Paulo, *USP - Edit. Polígono*, 381 p.
- McCauley, D.J., DeGraeve, G.M., Linton, T.K., 2000. Sediment Quality Guidelines and assessment: overview and research needs. *Environment Sciences Policy*, **3(1)**:133–144.
- McLaren P., 1993. Sediment transport in Vancouver harbor: implications to the fate of contaminated sediments and/or dredged material disposal. Vancouver Island, *GeoSea Consulting (Canada) Ltd*, 25 p.
- McLaren P., Bowles, D., 1985. The effects of sediment transport on grain-size distributions. *Journal Sedimentary Petrology*, **55(4)**:457-470.
- Medeiros, C., Hjerfve, B., 1993. Hidrology of a Tropical Estuarine Sistem, Itamaracá, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Scienc*, **36**:495-515.
- Mello, R.L.S., Tenório, D.O., 2000. A malacofauna. In: Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais; H.M. Barros, E. Eskinazi-Leça, S.J. Macedo, T. Lima (Coords.). Recife, *Ed. Univ. UFPE*, p 125-131.
- Menor E.A., Menezes P., Santos A., Moraes A.S., 2001. Relações C/N da matéria orgânica em Pelitos de um Ecossistema Lacustre Insular: Lagoa da Viração, Ilha de Fernando de Noronha, Brasil. S. Paulo, *SBGq*, VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2001, Curitiba, Resum. Expand., 4 p. (CD ROM).

- Meyer, U., 1996. On the fate of Mercury in the Northeastern Brazilian Mangrove System, Canal de Santa Cruz, Pernambuco. Bremen, *Bremen Univ. - Zentrum für Marine Tropenökologie (ZMT)*, PhD thesis, 94 p.
- Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1993. Sources, degradation, and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Organic Geochemistry*, **20**:47-56.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, **20**:867-900.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, **27**:213–250.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, **34**:261-289.
- Meyers, P.A., Teranes, J.L., 2001. Sediment organic matter. *In: Tracking Environmental Changes Using Lake Sediments. Volume II: Physical and Chemical Techniques*; W.M. Last & J.P. Smol (Eds.). Dordrecht, *Kluwer-Springer Verlag*, p. 239-269.
- Mil-Homens M., Stevens , R.L., Boer, W., Abrantes, F., Cato, I., 2006. Pollution history of heavy metals on the Portuguese shelf using  $^{210}\text{Pb}$ -geochronology. *Science Total Environment*, **367(15)**: 466-480.
- Ministério da Saúde, 2005. Portaria N° 518/2004, Série E, Legislação de Saúde. Brasília, *Min. Saúde*, 34 p. Disponível no site: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf). Consulta em 07/2007.
- Moita Neto J.M., Moita, G.C., 1998. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, **21(4)**:467-469.
- Mook, W.G., Vries, J.J., 2001. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: principles and applications. Vol. 1: Introduction- Theory, Methods, Review. Vienna, *International Agency of Atomic Energy*, UNESCO-IAEA Series, vol. 1, p. 1-20.
- Moreira, R.C.A., 2002. Referência Geoquímica Regional para Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia do lago Paranoá-DF. Brasília, Univ. Brasília – *Inst. Geociências*, Diss. Mestrado, 94 p.
- Morse, J.W., Berner, R.A., 1995. What determines sedimentary C/S ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **59(6)**:1073 -1077.

Mozeto, A.P., Umbuzeiro, G.A., Jardim W.F., 2006. Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos, *Cubo Multimídia*, 224 p.

Näf, C., Axelman, J., Broman, D., 1996. Organic Contaminants in sediments of the Baltic Sea. Distribution, Behavior and fate. In: Development and Progress in Sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techniques & Strategies; M. Munavar & G. Dave (Eds.). Amsterdam, *SPB Academic Publish.*, p. 15-25.

NOAA, 2005. Sediment Quality Guidelines Evaluating methods for assessing sediment quality in a Great Lakes. Miami, *National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*. Site: [www.glerl.noaa.gov/pubs/fulltext/2005/20050023.pdf](http://www.glerl.noaa.gov/pubs/fulltext/2005/20050023.pdf). Consulta 08/2005.

NOAA, 2006. Sediment Quality Guidelines Through its National Status and Trends (NS&T) Program. Miami, *National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*. Site: [archive.orr.noaa.gov/cpr/sediment/SQGs.html](http://archive.orr.noaa.gov/cpr/sediment/SQGs.html). Consulta em 10/2006.

Novotny, V., 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact in receiving waters. In: Heavy metals: problems and solutions; W. Salomons, U. Förstner, P. Mader (Eds.). Berlin, *Springer Verlag*, p. 33-52.

Paniukov, P.N., 1981 Geología Aplicada a la Ingeniería. Moscow, *Editorial Mir*, 320 p.

Peijnenburg, W.J.G.M; Posthuma, L.;Eijsackers, H.J.P.; Allen, H.E.A., 1997. Conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environment management purposes. *Ecology Environ. Safety*, **37(2)**:163-172.

Peinerud, E.K., 2000 Interpretation of Si concentrations in lake sediments: three case studies. *Jour. Environ. Geology*, **40(1-2)**:64-72.

Pettijohn, F.J., 1957. Sedimentary rocks. New York, *Harper & Row Publishers*, 718 p. (2<sup>nd</sup> ed.).

Pinto-Coelho, R.M., 2000. Fundamentos em Ecologia. Porto Alegre, *Artmed Editora*, 252 p.

Phipps, D.A., 1991. Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. In: Effect of heavy metal pollution on plants; N.W. Lepp (Ed.). London, *Applied Sciences Publishers*, p. 1-54.

Powell, R.T., Alexander, M.R., 2003. Trace Metal Contamination in Sediments of Barataria Bay, Louisiana. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **71**:308-314.

Raspor, B., Nürnberg, H.W., Valenta, P., Branica, M., 1984. Significance of dissolved humic substances for heavy metal speciation in natural waters. In: Complexation of trace metals in

natural waters; C.J.M. Kramer & J.C. Duinker (Eds.). Texel (Netherlands), Martinus Nijhoff / W. Junk publish., p. 317-327.

Ray, A.K., Tripathy, S. C., Patra, S., Sarma, V.V., 2006. Assessment of Godavari estuarine mangrove ecosystem through trace metals studies. Visakhapatnam (India), Nat. Inst. Ocean. Disponível no site: [http://drs.nio.org/drs/bitstream/2264/196/1/Environ\\_Int\\_32\\_219.pdf](http://drs.nio.org/drs/bitstream/2264/196/1/Environ_Int_32_219.pdf). Consulta 11/2006.

Riba, I., González de Canales, M.L., Forja, J.M., DelValls, T.A., 2004. Sediment quality in the Guadalquivir estuary: sublethal effects associated with Aznalcóllar mining spill. *Marine Pollution Bulletin*, **48**:153-163.

Rocha, M.F., 2000. Variação espacial e sazonal dos níveis de metais nos sedimentos superficiais e ostra de mangue (*Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1928) do Complexo Estuarino de Itamaracá. Recife, UFPE – Dep. Oceanografia, Diss. Mestrado, 75 p.

Rohde, G.M., 2004. Geoquímica Ambiental e Estudos de Impacto. São Paulo, Signus Editora, 157 p. (2ª ed.).

Rosa, R.S., Amorim, R.A., Ambrozini, B., 2003. Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável. São Carlos, USP – Inst. Química S. Carlos, Monografia, 51 p.

Ross, H. B.; Vermette, S. T., 1995. Precipitation. In: Trace elements in natural waters; B. Salbu & E. Steinnes. (Eds.). Boca Raton, CRC Press Incorp., p. 99-116.

Saia, S.E.M.G., Pessenda, L.C.R., Sifeddine, A., Gouveia, S.E.M., Amaral, P.G.C., Ledru, M.P., Aravena, R., Bendassoli, J.A., Garcia, R.F., Vidotto, E., 2005. Registro paleoambiental durante o último milênio no Vale do Ribeira, sudoeste do Estado de São Paulo. S.Paulo, Abequa, In: Anais X Congresso Abequa, Guarapari, 2005, p. 1-2.

Saito, Y.; Nishimura, A., Matsumoto, E., 1989. Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope of Sendai, Northeast Japan. *Marine Geology*, **89**:249-258.

Salomons, W., Förstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Berlin, Springer Verlag, 349 p.  
Sanei, H., Goodarzi, F., 2006. Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: The physical–geochemical aspects. *Applied Geochemistry*, 21:1900–1912.

Sant’anna Jr. N., 2001. Especificação do Mercúrio em Compartimentos Ambientais do Complexo Estuarino do Canal de Santa Cruz. Recife, UFPE –Dep. Oceanografia, Diss. Mestrado, 60 p.

Sant’Anna Jr., N., Costa, M., Akagi, H., 2000. Níveis de Mercúrio Total e Metil Mercúrio no Cabelo de uma População Costeira e Peixes no Nordeste do Brasil. In: Ecotoxicologia:

Perspectivas para o Século XXI; E.L.G. Espíndola, C.M.R.B. Paschoal, O. Rocha, M.B.C. Bohrer, A.L. Oliveira Neto (Eds.). São Carlos, *RiMa artes e Textos*, p. 229-240.

Santos, I.R., Baisch, P., Lima, G.; Mirlean, N., Griep, G., Silva Filho, E.V., 2004. Análise Estatística Multivariada de Parâmetros Geoquímicos em Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos. *Geochim. Brasil.*, **18(1)**:38-45.

Scott, K.J., 1998. Relationship between *Ampelisca* sediment toxicity and parameters of benthic community condition. Windsor, 19<sup>th</sup> Annual Meet. Soc. Environ. Toxicol. and Chem., 1998, 3 p. (iné.)

Schnitzer, M., Khuan, S.U., 1972. Humic Substances in the Environment. New York, *Marcel Dekker Inc.*, 326 p.

Shuler, C.A.B., Andrade, V.C., Santos, D.S.O., 2000. Manguezal; Composição e Estrutura. In: Gerenciamento Participativo de estuários e Manguezais; H.M. Barros, E. Eskinazi-Leça, S.J. Macêdo, T. Lima (Coords.). Recife, *Ed. Universitária UFPE*, 252 p.

Silva, M.A.L., Godoy, J.M., Pereira, J.C.A., Rezende, C.E., 1999. Acumulação de matéria orgânica em sedimentos datados de uma lagoa de água doce: Lagoa de Cima, RJ. S. Paulo, *SBGq*, V Congr. Geoq. Países Língua Portuguesa, Porto Seguro, 1999, Res. Expandidos, p. 178-181.

Silva, M.R.C., 2002. Estudos de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu, com Ênfase na Determinação de Metais. São Carlos, *USP – Inst. Quím. São Carlos*, Diss. Mestrado, 113 p.

Silva, W.L., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C., 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quím. Nova*, **29(2)**:256-263.

Silvério, P.F., Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.P., 2006. Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em Sedimentos. In: Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce; A.P. Mozeto, G.A. Umbuzeiro, W.F. Jardim (Eds.). São Carlos, *Cubo Multimídia*, p. 71-89.

Simpson, S.I., Graeme, E.B., Chariton, A.A., Stauber, J.I., King, C.K., Chapman, J.C., Hyne, R.V., Gale, S.A., Roache, A.C., Maher, W.A., 2005. Handbook for Quality Assessment. Bangor (Austrália), *Center Environ. Contam. Res.-CSIRO*, 113 p.

Soares, M.R., 2004. Coeficiente de Distribuição (K<sub>d</sub>) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Piracicaba, *USP/Esc. Sup. Agric. Luiz de Queiroz*, Tese Dout., 202 p.

Soares, M.C.C., Mizusaki, A.M.P., Guerra, T., Vignoli, M.L., 2004. Análise Geoquímica dos Sedimentos de Fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre - RS, Brasil. Porto Alegre, *Pesquisas em Geociências*, **31(1)**:39-50.

Spiegel, M. R., 1972. Estatística. S. Paulo, *Editora McGraw-Hill do Brasil*, 580 p.

Stackelberg, K., Menzie, C.A., 2002. A cautionary note on the use of species presence and absence data in deriving sediment criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **21(2)**:466-472.

Stein, R., 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project/ocean drilling program., *Lecture Notes Earth Sciences*, **34**:217-224.

Summers, J.K.S., Wade, T.L., Engle, V.D., Ziad, A., Aeb, M., 1996. Normalization of Metal Concentrations in Estuarine Sediments From the Gulf of Mexico. *Estuaries*, **19(3)**:581-594.

Tessler, M.G., Figueira, R.C.L., Mahiques, M.M., Fukomoto, M.M., Ciapina, E.M.R., 2006. Sedimentation rates and contamination levels by heavy metals at the shallow sedimentary columns from Santos estuary and bay, SP, Brasil. *Journal of Coastal Research*, **39(S)**:713-717.

Theng, B.K.G., 2006. Clay-Humic Complexes and Interactions in Soil: Impact on Sorption and Availability of Introduced Organic Compounds. I.U.S.S., 18<sup>th</sup> World Congress Soil Sci., Philadelphia, 2006, *Intern. Union Soil Sci.*

Thomas, R., Meybeck, M., 1996. The use of particulate material. Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. Chapter 4; D. Chapman (Ed.). London (UK), *UNESCO/WHO/UNEP*, (2<sup>nd</sup> ed.).

Thornton, S.F., McManus, J., 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay estuary, Scotland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **38**:219-233

Tomiyasu, K., Matsuyama, A., Eguchi, T., Fuchigami, Y., Oki, K., Horvat, M., Rajar, R., Akagi, H., 2006. Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Science Total Environment*, **368**:283-290.

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris C. R., Jeffrey D.W., 2006. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Jour. Helgoland Marine Res.*, **33(1-4)**:566-575.

Tolun L., Çagatay M.N., Carrigan W.J., 2002. Organic geochemistry and origin of Late Glacial-Holocene sapropelic layers and associated sediments in Marmara Sea. *Mar. Geol.*, **190**:47-60

Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **72**:175-192.

Turner A, Millward G. E., 2002, Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **55**:857-883.

USEPA, 1997. The incidence and severity of sediment contamination in surface water of the United States. Washington, *USEPA*, EPA-823-R-97-006, V. 1-3.

USEPA, 1998. EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. Washington, *USEPA*, EPA-823-R-98-001.

USEPA, 1999. Partition coefficients for metals in soils, water and waste (Draft), United States. Washington, *USEPA*, EPA/402-R-99-004<sup>a</sup>.

Usui, T., Nagao, S., Yamamoto, M., Suzuki, K., Kudo, I., Montani, S., Noda, A., Minagawa, M., 2006. Distribution and sources of organic matter in surficial sediments on the shelf and slope off Tokachi, western North Pacific, inferred from C and N stable isotopes and C/N ratios. *Marine Chemistry*, **98**:241-259.

Vandecasteele, B., De Vosa, B., Tack, F.M.G., 2002. Heavy metal contents in surface soils along the Upper Scheldt River (Belgium) affected by historical upland disposal of dredged materials. *Science total environment*, **290(1-3)**:1-14.

Wallner, M., Seeliger, U., Silva., 1986 R. L. Monitoramento de metais pesados Cu, Zn, Cd e Pb no canal de Santa Cruz, utilizando a macroalga *Enteromorpha* sp. *Ciência e cultura*, **38(11)**:184-189.

Wang, J.S, Huang, P.M., Liaw, W.K. Hammer, U.T., 1991. Kinetics of the desorption of mercury from selected freshwater sediments as influenced by chloride. *Water, Air and Soil Pollution*, **56(1)**:533-542.

Ward, T.J., 1989. The accumulation and effects of metals in sea grass habitats. In: *Biology of sea grasses: A treatise on the biology of sea grasses with special reference to the Australian Region*; A.W.D. Larkum, A.J. McComb, S.A. *Shepherd* (Eds). Amsterdam, p. 797-820.

Wedepohl, K. H. 1971. *Geochemistry*. New York, *Holt, Rinerhart and Winston Inc.*, 65 p.

WELLOG, 2007 Geophysical exploration systems. Porosity from density logs. Part II, Page 1. Disponível no site: [http://www.wellog.com/webinar/interp\\_p2\\_p1.htm](http://www.wellog.com/webinar/interp_p2_p1.htm). Consulta em 09/2007.

Wenning, R.J., Ingersoll, C.G., Moore, D.W., 2004. Use of Sediment Quality Guidelines and related tools for the Assessment of Contaminated Sediments. *Soc. Environ. Toxicol. Chem. (SETAC Press.)*, 783 p.

Wetzel, R.G., 1993. *Limnologia*. Lisboa, *Fundação Calouste Gulbekian*, 1100 p.

WHO, 1991. Environmental Health Criteria: International Programme of Chemical Safety N°101 (IPCS) Methylmercury. Geneva, *World Health Organization*.

Yamamoto, J.K., Rocha, M.M. 1996. Revisão e recomendações para o cálculo e classificação de reservas minerais. *Revista Brasileira de Geociências*, **26(4)**:243-254.

Yamamoto, J.K. 2001. Avaliação e Classificação de Reservas Minerais. São Paulo, *Editora Universidade de São Paulo*, 226 p.

Yau H., Gray, N.F. 2005. Riverine sediment metal concentrations of the Avoca-Avonmore catchment, south-east Ireland: a baseline assessment. Dublin, *Proceedings Royal Irish Acad.*, **105b(2)**:95-106.

## Anexo 1

Pontos	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	Cr	Sc	LOI	TOT/C
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%
EL 72	27.93467	9.03176	3.388	0.30752	0.27857	0.18548	0.75511	0.804	0.11789	0.39507	75.263	11	14.2	2.68
EL 27	23.352	12.00706	5.306	0.404	0.2	0.22258	0.91277	0.762	0.13535	0.51901	95.789	15	15.4	2.38
EL 29	22.74533	12.22941	5.411	0.404	0.19286	0.22258	0.84638	0.786	0.13099	0.51901	102.632	15	16.2	2.41
EL 08	22.36267	12.31412	5.509	0.404	0.19286	0.17806	0.83809	0.822	0.16155	0.51901	82.105	15	16.7	2.66
EL 56	27.41667	10.04294	3.598	0.2834	0.26429	0.20774	1.12021	0.666	0.12662	0.36408	75.263	12	12.9	2.45
EL 37	20.35133	14.07706	4.662	0.45223	0.22143	0.40065	0.91277	0.744	0.11789	0.58099	109.474	16	18.8	2.88
EL 71	19.376	14.28882	4.907	0.4462	0.32857	0.43774	0.82149	0.702	0.12225	0.57324	102.632	16	20	3.02
EL 77	25.83933	9.91588	3.332	0.404	0.64286	0.4971	0.87128	0.618	0.10479	0.51901	75.263	11	16.4	3.2
EL 47	19.432	13.38882	4.466	0.53062	0.48571	0.48226	0.74681	0.63	0.14408	0.68169	102.632	14	22	3.98
EL 26	21.42933	10.38706	3.829	0.58489	2.12857	0.57871	0.71362	0.744	0.13099	0.75141	82.105	11	21.4	4.78
EL 43	18.27933	12.67412	4.515	0.54268	0.89286	0.59355	0.65553	0.612	0.11352	0.69718	95.789	13	25.2	4.65
EL 85	23.898	10.67294	3.689	0.41605	0.38571	0.52677	0.92106	0.612	0.11352	0.53451	82.105	12	18.9	3.52
EL 61	19.502	12.82235	4.669	0.53665	0.73571	0.66032	0.80489	0.618	0.12225	0.68944	95.789	13	22.1	3.87
EL 28	17.88733	13.92353	4.767	0.51253	0.66429	0.50452	0.63894	0.648	0.10479	0.65845	95.789	13	23.9	4.43
EL 32	21.392	10.28118	3.934	0.53665	0.57857	0.57129	0.78	0.576	0.10042	0.68944	75.263	10	24.4	5.39
EL 81	17.78933	12.27706	4.123	0.7296	4.2	0.57129	0.73851	0.558	0.10915	0.93732	88.947	12	22.6	4.67
EL 79	22.456	11.64176	2.849	0.47635	2.32857	0.48226	0.65553	0.672	0.08732	0.61197	88.947	11	18.7	3.56
EL 75	27.398	8.53941	2.926	0.45223	1.65714	0.48968	0.59745	0.564	0.08296	0.58099	68.421	8	15.1	2.96
EL 62	30.50133	4.39941	1.554	0.51856	5.03571	0.48968	0.86298	0.522	0.05676	0.6662	41.053	5	13.1	3.11
EL 86	37.366	2.40882	0.861	0.2834	3.32143	0.16323	0.78	0.486	0.03493	0.36408	13.684	3	6.6	1.66
EL 98	30.156	4.84941	1.946	0.53665	4.94286	0.40065	0.89617	0.456	0.06113	0.68944	41.053	6	12.8	3.38
EL 93	18.676	7.95706	2.842	0.9527	8.42143	0.87548	1.17	0.402	0.09606	1.22394	61.579	8	23.7	6.26
EL 52	28.224	4.28294	1.568	0.59695	7.2	0.45258	1.1783	0.372	0.05676	0.7669	41.053	4	14.9	3.99
EL 97	29.428	3.09176	0.959	0.59092	8.43571	0.40065	1.41894	0.354	0.0393	0.75915	20.526	4	13.5	3.36
EL 54	24.276	6.14647	1.995	0.71754	7.60714	0.66774	0.94596	0.384	0.07423	0.92183	54.737	6	18.6	4.72
EL 95	34.89733	3.08647	0.994	0.36179	4.4	0.25226	1.07872	0.348	0.0393	0.46479	20.526	4	8.5	2.16
EL 09	21.38267	6.39529	2.016	0.82608	9.52857	0.53419	1.10362	0.366	0.06986	1.06127	54.737	6	21.3	5.84
EL 33	27.64067	2.75294	0.875	0.65725	10.24286	0.32645	1.00404	0.276	0.0393	0.84437	20.526	3	16.4	4.1
EL 66	22.77333	3.01235	0.896	0.80196	13.85	0.40806	1.02064	0.198	0.04803	1.03028	20.526	3	21	5.56

TOT/S	Ba	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr
%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
0.95	388.4	8	2.9	22.7	53.2	29.7	44.1	100.9	2.2	39.9	11.3	91	1.1	1947.7
0.22	513.6	10.9	3.9	27.4	24.5	27.8	54.1	122	2	25.4	7.8	119	1.7	889.8
0.22	474.6	11.6	3.5	28.3	18.7	29.1	53.1	113.9	2.1	24	7.7	123	1.6	719.9
0.27	460.3	10.3	3.6	26.6	19	27.8	50.3	111.7	2	24.3	7.8	117	1.3	704
0.37	666.4	11.5	3	22.8	19.5	23.1	50.5	113.8	1.6	23.2	7.4	93	1.1	698.8
0.7	473.9	11.7	4.4	32.8	6.5	26.5	59	108.1	2	19.3	6.4	133	1.3	237.8
0.83	424.3	10.9	4.4	33.8	5.8	27.8	57.7	122	1.8	20.6	6.9	140	1.5	198.4
1.13	434.5	6.3	3	23.7	21.6	39.6	45.3	159.2	8.3	20.6	7.2	85	3.6	818.2
0.78	347	7.7	3.7	29.2	4.6	23.4	50	133.5	1.5	18.8	5.6	120	1.4	152.2
1.34	328.7	6.2	3.6	24	43.5	30.7	45.7	322.5	2.8	23.2	9.8	100	1.3	1653.9
2.14	320.6	7.2	3.6	28.4	6.6	22.7	44.6	154.6	1.6	19.5	7.1	111	1.3	232.9
1.26	422.5	6.6	2.9	22.4	12	22.7	43.9	112.3	2.2	21.1	7	85	1.4	451.1
1.42	386.5	7.5	3.8	28.9	7.1	23.9	51	147.4	1.7	19.1	6.2	114	1.3	252.4
1.14	333.4	6.9	3.5	33.1	5.6	25	43.8	164.8	1.9	20	5.9	124	1.1	189.9
1.95	304.5	6.2	3.3	23.5	13.2	22.8	45.8	132	1.9	18.5	7.4	87	1.3	482
0.83	329.4	6.7	3.6	28.2	4.5	21.9	48.7	599.4	1.6	18.7	4.7	109	1.4	168.3
0.69	293.4	4.9	3	25.8	21	24.1	35.9	331.8	1.7	19.4	6.3	84	1.2	846.1
0.68	277.3	4.6	2.8	21.3	22.4	24.5	36	240.8	2.3	21	6.1	78	1.1	822.5
0.51	312	2.3	1.6	10.8	55.1	21.3	34.1	650.6	1.7	35.4	6.6	38	1.3	2109.1
0.13	271.3	1.4	0.7	5.8	54.8	17.9	25.1	423.2	1.3	28.7	5.9	22	0.6	2137.5
0.52	337.1	3.3	1.6	11.8	37.8	19.9	37	669.2	1.6	25.3	5.8	44	1.8	1393
1	443.3	4.6	2.6	17.8	8.9	16.9	48.5	1103.1	1.2	18.2	4.6	65	1.2	333.2
0.92	454.8	2.6	1.5	9.7	30.4	14.2	44.1	999.1	1.3	23	5	32	0.7	1138
0.4	479.4	1.8	1	6.6	36.1	14.2	41.5	1151.9	1.3	24.8	5.3	20	0.9	1345
0.92	331	3.1	2	14.1	15	14.4	39.5	1021.3	1.1	17.8	4.3	49	1.3	581.9
0.37	393.9	1.8	1	6.8	32.8	12.2	34.5	635.2	1	22.3	4.6	22	0.7	1232.9
0.93	426.7	3.4	2.1	13.9	12.8	14.4	44.1	1217.8	1	15.7	3.9	47	0.9	449.2
0.3	395.2	1.5	1	6.6	22	10.5	34	1407.8	0.8	16	3.9	21	0.4	823.8
0.44	370.1	1.6	1	6.6	10.7	8.6	33.7	1861.5	1	10.4	2.9	21	0.4	399.7

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
55.7	115.5	238.3	24.9	94.7	16.4	2.15	12.36	1.9	9.22	1.82	5.45	0.82	5.4	0.87
57.5	85.1	178.1	18.55	68.3	12.6	2.29	10	1.54	9.63	1.93	5.78	0.95	5.55	0.87
42.5	90	187.7	19.58	69.5	12.3	2.45	9.7	1.45	8	1.4	4.15	0.63	3.7	0.59
40.7	90.2	189.5	18.91	69.2	12.2	2.31	9.64	1.33	7.45	1.36	4.07	0.58	3.65	0.56
47.1	79.2	166.3	17.3	64.1	11.5	2.21	9.56	1.38	8.03	1.64	4.59	0.73	4.37	0.69
35.6	65.3	128.8	13.26	50.5	8.4	1.95	6.68	1.06	6.1	1.23	3.41	0.51	3.05	0.5
33.5	70.2	138.6	14.16	48.7	9.2	1.97	6.99	0.99	6.22	1.11	3.33	0.46	2.91	0.47
35.2	66.4	131	14.01	52.9	8.6	1.53	7.26	1.01	5.69	1.14	3.31	0.52	3.24	0.49
29.9	66.9	131.1	13.54	49.7	8.4	1.88	6.5	0.94	5.23	1.01	2.79	0.39	2.37	0.36
35.3	73.1	140.4	15.12	53.2	9	1.72	7.12	1.04	5.6	1.2	3.44	0.5	3.39	0.59
29.8	69.2	133.7	13.82	50.3	8.9	1.88	6.81	1.01	5.38	0.99	2.82	0.37	2.41	0.4
33.6	71.4	141.1	15.02	55.6	9.6	1.66	7.36	1.1	5.87	1.11	3.02	0.46	2.82	0.44
30	67.1	132	13.63	48.3	8.7	1.85	6.47	0.99	5.09	0.95	2.71	0.42	2.56	0.37
24.5	63.9	118	11.99	41.3	6.8	1.54	5.46	0.82	4.28	0.83	2.22	0.32	1.93	0.32
26.9	58.6	110.1	11.74	39.6	6.6	1.52	5.4	0.8	4.51	0.87	2.44	0.34	2.14	0.36
24	59.8	112.8	11.66	41.1	6.7	1.51	5.25	0.77	4.36	0.75	2.28	0.34	2.03	0.29
27.2	62.6	114.4	11.83	42.2	6.9	1.21	4.95	0.73	4.55	0.93	2.54	0.39	2.32	0.41
23.8	56.7	108.6	11.33	40	6.9	1.29	5.09	0.77	4.22	0.86	2.25	0.33	2.29	0.38
29.1	82.5	162.8	17.24	60.2	10.1	1.07	6.56	0.98	5.09	1.02	2.91	0.5	3	0.56
38.9	61.5	125.9	13.28	49	8.2	0.85	6.25	0.92	5.8	1.33	4.24	0.66	4.44	0.76
30.9	58.8	116.7	12.22	41.8	7.6	1.13	6.12	0.85	4.82	0.96	3.06	0.5	3.21	0.5
24.1	52.7	99	10.53	36.1	5.9	1.18	5	0.67	3.73	0.8	2.23	0.34	1.88	0.29
26.5	55.6	113.6	11.99	41.5	7.1	1.05	5.61	0.87	4.46	0.93	2.64	0.38	2.7	0.44
31.1	55.3	113.4	11.68	42	7.6	0.92	5.7	0.85	4.81	1.01	2.98	0.47	3.02	0.52
18.4	45.7	89.3	9.37	33.6	5.7	0.93	4.06	0.59	3.2	0.65	1.72	0.29	1.65	0.3
25.2	51.1	107.8	11.06	39.6	7.1	0.79	5.31	0.8	4.24	0.79	2.34	0.4	2.55	0.4
19.3	43.3	84.8	8.87	31.3	5.3	1.01	4.12	0.6	3.59	0.69	1.79	0.27	1.71	0.3
24.5	38	79.2	7.98	28.7	5.2	0.66	3.95	0.64	3.41	0.82	2.6	0.34	2.77	0.41
15.9	26.8	54.1	5.65	20.1	3.7	0.7	2.55	0.44	2.42	0.51	1.61	0.23	1.53	0.24

Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	As ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	Hg ppm	Se ppm
1.4	16.8	19.8	43	11.4	2.4	0.2	0.1	0.1	6.98	1.6
1	21.6	26.7	56	14	2.4	0.1	0.1	0.2	6.59	0.6
1.4	22.3	27.8	61	15.5	2.5	0.05	0.1	0.2	6.81	1.5
1.2	21.7	27.6	60	15.8	3	0.1	0.1	0.2	9.6	1.6
1.2	20.6	24.6	62	15.5	1.7	0.1	0.1	0.2	9.75	1.4
1.3	23.3	26.7	63	17.1	3.2	0.1	0.1	0.2	9.97	0.7
1.8	23.7	26.3	61	16.4	4.1	0.1	0.1	0.2	6.92	0.9
1.5	14.7	19.4	44	11.3	4.7	0.1	0.1	0.2	7.43	0.25
1.3	19.8	28.4	59	13.4	5.5	0.2	0.1	0.2	5.63	1.2
2.3	12.8	22.5	45	14.7	8	0.1	0.3	0.1	2.68	1.8
3.3	18.5	24.3	51	14.3	5.3	0.2	0.2	0.1	6.52	1.8
1.7	16.9	21.1	46	11	4.5	0.2	0.1	0.2	8.08	1.2
2.2	18	25.8	51	14.6	7.4	0.1	0.1	0.2	5.18	1.2
1.9	15.8	25	48	12.6	6.5	0.1	0.1	0.2	5.38	1.5
2.2	13.1	19.6	51	12.3	8.7	0.1	0.1	0.2	2.72	1.6
1.4	15.6	21.8	45	11.8	7.9	0.1	0.1	0.2	2.67	1.5
1.4	9.3	16.9	30	8.6	5.7	0.05	0.1	0.1	1.46	1.1
1.4	9.6	16	36	9	4.1	0.1	0.1	0.1	2.07	0.7
1	4.6	10.2	18	5.8	3.4	0.1	0.1	0.1	0.63	0.25
0.4	1.9	5.4	10	2.3	1.9	0.05	0.1	0.1	0.33	1.4
1	4.7	10.4	27	5.3	5.2	0.05	0.1	0.1	0.8	0.25
1.1	8.2	16.8	36	10.7	9.1	0.1	0.1	0.1	1.43	0.7
0.8	4.1	9.3	20	5	6.1	0.05	0.1	0.1	1	1.8
0.8	2.6	5.3	12	3.6	3	0.1	0.05	0.05	0.58	1.4
2.1	7.1	14.3	28	7.8	6.4	0.1	0.1	0.1	1.15	0.25
0.7	2.2	5.1	9	2.4	2.6	0.05	0.05	0.05	0.45	0.25
0.9	6.1	14.5	27	8.4	6.8	0.1	0.1	0.1	1.15	1.2
0.9	2.7	6.1	13	2.6	4.6	0.05	0.1	0.05	0.36	1.9
0.7	2.3	5.8	14	2.3	5.3	0.05	0.05	0.05	0.34	0.8

## Anexo 2

AMOSTRAS	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	Cr	Sc	LOI	TOT/C	TOT/S	Ba	Co	Cs	Ga	Hf
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
00 - 02	21.919	8.465	3.885	0.654	1.343	1.499	0.846	0.438	0.087	0.015	75.263	9	24.3	5.67	2.11	293.2	5.1	2.7	19	12.9
02 - 04	20.757	8.735	3.997	0.666	0.886	1.565	0.880	0.444	0.096	0.015	75.263	9	26.6	6.23	2.47	291.4	5	2.5	19.2	11.3
04 - 06	20.099	9.148	3.976	0.702	1.550	1.655	0.888	0.462	0.092	0.015	82.105	9	26.1	6.29	2.38	298.5	5.6	2.8	19.8	12.1
06 - 08	19.950	8.735	4.011	0.732	1.286	1.721	0.871	0.456	0.096	0.015	82.105	10	27.4	6.63	2.5	320.3	6.3	2.9	21.4	11.9
08 - 10	20.781	7.952	3.997	0.678	1.714	1.669	0.805	0.450	0.087	0.015	61.579	8	26.8	7.17	2.62	272.2	5.4	2.5	18.9	14.4
10 - 12	21.378	7.666	3.878	0.672	1.793	1.543	0.788	0.414	0.074	0.015	75.263	8	26.4	6.46	2.87	273.6	5.6	2.5	17.9	13.4
12 - 14	20.860	8.285	3.976	0.690	1.979	1.603	0.855	0.444	0.083	0.015	75.263	9	25.7	6.05	2.87	291.6	5.3	2.8	19.3	11.5
14 - 16	20.426	8.232	4.088	0.732	1.307	1.655	0.904	0.438	0.083	0.015	82.105	9	27.3	6.57	3.15	292.3	5.7	2.6	19.2	12.6
16 - 18	20.244	8.497	4.095	0.726	1.293	1.610	0.880	0.450	0.083	0.015	75.263	9	27.3	6	3.2	290.8	5.7	2.6	20.1	10.7
18 - 20	20.459	8.153	4.102	0.714	1.464	1.632	0.863	0.420	0.074	0.015	75.263	9	27.3	6.48	3.24	285.8	5.4	2.6	19.9	11
20 - 22	20.963	8.185	3.843	0.666	1.014	1.580	0.855	0.432	0.079	0.015	75.263	9	27.3	6.24	3.09	299.4	5.2	2.8	19.1	11.7
22 - 24	20.603	7.968	4.053	0.702	1.886	1.669	0.863	0.414	0.074	0.015	82.105	9	26.8	6.43	3.12	275.2	5.4	2.8	19.5	12
24 - 26	20.837	7.782	4.116	0.690	1.643	1.640	0.855	0.414	0.070	0.015	75.263	9	27	6.91	3.18	263.4	5.4	2.5	17.8	12.1
26 - 28	22.223	7.242	3.717	0.624	1.343	1.551	0.797	0.390	0.061	0.015	68.421	8	26.4	6.56	3.29	251.6	4.8	2.4	17.1	12.3
28 - 30	21.252	7.751	3.864	0.672	1.143	1.580	0.880	0.420	0.061	0.015	75.263	9	27.3	6.67	3.06	284.1	5	2.8	17.5	13.6
30 - 32	22.269	6.994	3.661	0.630	0.879	1.521	0.813	0.366	0.048	0.015	68.421	8	27.6	7.33	3.39	271.2	4.3	2.6	16.6	12.3
32 - 34	23.893	6.697	3.458	0.570	0.921	1.402	0.813	0.348	0.044	0.015	61.579	7	25.2	6.22	3.25	258.9	4.7	2.7	15.6	12.9
34 - 36	19.796	7.676	4.123	0.684	1.250	1.721	0.921	0.384	0.048	0.015	75.263	8	29.9	8.42	3.94	275.8	4.9	2.9	17.7	10.9
36 - 38	26.054	5.744	3.122	0.510	0.671	1.261	0.664	0.336	0.039	0.015	54.737	6	23.7	6.28	2.88	210.4	3.8	2.2	13.2	14.2
38 - 40	25.471	6.046	2.982	0.516	0.486	1.269	0.697	0.336	0.044	0.008	61.579	7	24.8	6.09	2.8	209.7	3.2	2.1	14.1	9.9
40 - 42	22.064	7.264	3.514	0.612	0.621	1.506	0.855	0.372	0.048	0.015	75.263	8	28.1	7.21	3.43	249.7	4.6	2.6	16.1	10.8
42 - 44	24.472	6.162	3.332	0.546	0.486	1.365	0.697	0.348	0.044	0.015	61.579	7	26	6.56	3.23	202.4	3.4	2.1	13.7	13.9
44 - 46	27.034	4.871	2.527	0.462	0.507	1.202	0.564	0.300	0.035	0.008	47.895	6	24.7	6.89	2.68	178.3	3.2	1.9	10.6	10.1
46 - 48	35.817	2.854	1.337	0.246	0.179	0.675	0.365	0.192	0.022	0.008	34.211	3	13.4	3.19	1.39	108.8	1.7	1.1	6.1	10.3
48 - 50	38.696	2.107	1.190	0.174	0.114	0.497	0.282	0.162	0.022	0.008	6.842	2	9.6	2.49	1.2	80.4	1.5	1.1	5.4	9.6
50 - 52	39.438	1.821	0.868	0.168	0.100	0.445	0.315	0.150	0.017	0.008	13.684	2	9.1	2.17	0.98	93	1.7	0.9	4.7	10.8
52 - 54	35.765	2.875	1.386	0.270	0.157	0.705	0.465	0.222	0.017	0.008	27.368	3	13.3	3.54	1.45	139.8	2.1	1.2	7	10.8
54 - 56	20.244	5.358	3.227	0.606	1.464	1.536	0.597	0.330	0.044	0.008	61.579	5	35.2	10.93	3.5	192.4	3.6	2.1	13.3	11.4
56 - 58	35.504	3.124	1.302	0.288	0.150	0.779	0.440	0.276	0.022	0.008	27.368	3	13.3	3.45	1.38	144	2.1	1.3	7.3	13.2
60 - 62	40.311	1.578	0.924	0.144	0.086	0.393	0.183	0.240	0.017	0.008	6.842	2	7.6	1.84	0.8	69.4	1.2	0.7	3.8	11

Nb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Mo
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
16.9	42.7	161.9	1.3	18.1	6.8	75	0.8	468	26	57.3	111.7	11.61	41.3	7.1	1.34	5.58	0.75	4.31	0.85	2.28	0.37	2.19	0.32	3.3
16.7	42.2	155.7	1.2	18.3	6.5	76	1	406.5	27.1	54.5	106	11.23	40.6	7.2	1.42	5.22	0.77	4.54	0.91	2.45	0.38	2.11	0.34	2.8
17	43.7	196.6	1.4	19.7	7.5	80	1.2	423	28.7	58.3	112.7	11.7	40.3	7.4	1.44	5.65	0.86	4.73	0.9	2.72	0.4	2.47	0.39	3
18	45.7	170.6	1.3	20.4	8.8	89	0.2	454.2	30.1	61.7	121.1	12.72	44	8.1	1.69	6.34	0.99	5.48	1.02	2.81	0.5	2.79	0.43	2.9
16.2	41.9	173.6	1.3	18.3	8.6	77	0.2	514.7	30.1	52.6	102.6	11.23	39	7.3	1.46	5.25	0.95	5.36	0.89	2.8	0.43	2.91	0.44	3.3
15.5	42.1	187.9	1.1	19.9	10.1	75	0.05	499.3	28	57.8	117.6	12.49	44.5	7.7	1.49	5.41	0.93	5.54	0.87	2.41	0.37	2.67	0.35	4.8
17.4	43.6	189.9	1.3	17.4	8.5	75	0.3	424.6	31.3	53.7	107.8	11.45	39	7.7	1.5	5.5	0.94	5.66	0.93	2.98	0.42	2.77	0.41	4.1
16.5	44.5	186.6	1.2	17.4	8.5	76	0.3	456.2	30.7	54.1	106.2	11.36	43.2	6.8	1.54	5.37	0.83	4.95	0.95	2.74	0.47	2.74	0.42	4.4
18.1	45.5	184.3	1.4	18.3	8.3	75	0.1	399.4	31	55.4	111.5	12.02	41.9	7.6	1.66	5.35	0.97	5.94	1.02	2.85	0.45	2.79	0.45	4
16.6	43.6	177.6	1.2	16.2	9.2	74	0.2	409.8	32.8	52.7	104.5	10.99	39.4	7.5	1.52	5.47	0.95	5.84	1.06	3.09	0.48	3.06	0.43	4.7
16.8	44.8	163.7	1.1	17.7	8.4	70	0.3	422.2	30.6	57.2	112.9	11.74	41.2	7.5	1.58	6.06	0.95	5.51	0.99	2.82	0.48	2.95	0.4	4.2
16.3	44	180.8	1.1	18.6	9.2	70	0.4	428.7	27.6	53.1	108.2	11.49	40.1	7.5	1.47	5.76	0.94	5.25	0.85	2.78	0.38	2.72	0.41	4.5
16.1	43.5	180.9	1.2	18.5	9.3	67	0.4	453.7	27.8	51.4	101.6	11.06	38.2	7.5	1.36	5.49	0.88	4.79	0.85	2.64	0.41	2.62	0.36	7.2
14.5	40.5	150.7	1.1	17	8.9	63	0.3	420.4	25	48	95	10.17	35.9	6.5	1.45	5.01	0.83	4.76	0.77	2.35	0.34	2.4	0.38	6.6
16.2	42.8	145.6	1.2	17.4	9.4	66	0.5	494.3	27	49.7	100.2	10.67	38.1	7.1	1.38	4.95	0.89	4.91	0.87	2.49	0.43	2.56	0.37	5.8
14.4	40.9	142.9	1	17.8	11	62	0.5	465.3	25.3	47.9	95	10.05	35.8	7	1.41	4.87	0.8	4.72	0.77	2.49	0.37	2.32	0.4	9.1
13.7	41.5	128.3	1.1	18.6	9.8	59	0.3	491.1	24	50	101.4	10.59	37.7	6.8	1.34	4.94	0.82	4.39	0.77	2.28	0.37	2.27	0.32	7.5
15.6	45.7	166.6	1.1	17	13.2	67	0.5	404.1	27.5	51	101.9	10.82	37.3	7.3	1.43	5.21	0.88	4.92	0.87	2.64	0.39	2.61	0.38	12.3
12.9	33.8	101.3	0.9	14.9	10.7	50	0.5	490.2	22	40.5	80.9	8.55	31.7	5.4	1.1	4.1	0.74	3.82	0.72	2.12	0.35	2.34	0.31	10.6
12.4	34.8	97.2	0.8	13.8	9.3	48	0.5	351.3	18.3	38	75.1	8.34	28.8	5.2	1.01	3.75	0.57	3.3	0.58	1.7	0.29	1.88	0.27	10.4
15.2	42	122.3	1.1	17.5	10.1	59	1.1	380.6	23.7	50.2	103	10.85	39.1	7.1	1.35	4.88	0.78	4.23	0.78	2.27	0.32	2.47	0.33	9.8
13.2	33.2	96.5	0.9	13.1	10.2	50	0.8	486	20.7	40	80.6	8.77	31.3	5.3	1.12	4.46	0.69	3.78	0.66	2.04	0.32	1.95	0.32	10.4
10.9	27.8	87.2	0.8	15.2	10	43	12.3	384.9	18	39.1	80.7	8.76	31.6	5.9	0.96	4.25	0.61	3.38	0.59	1.69	0.25	1.91	0.27	8
7	18.5	44	0.5	8.4	4.3	21	0.7	370.1	11	23.6	46.4	4.84	16.7	2.9	0.54	2.15	0.37	2.11	0.38	1.03	0.16	0.99	0.19	4.6
6.3	17.8	33	0.4	6.7	5.4	20	0.6	354.2	8.8	16.9	36.4	3.78	13.1	2.6	0.39	1.87	0.26	1.64	0.29	0.82	0.16	0.93	0.17	7.3
6.1	17.8	32.6	0.6	8	5.3	15	0.3	376.3	11.6	21.2	44.7	4.91	17.3	3.2	0.47	2.43	0.37	2.14	0.42	1.05	0.17	1.13	0.19	6.1
7.7	22.7	46.6	0.7	9.5	6.3	23	0.7	413.6	14.5	25.8	53.2	5.85	21.6	3.8	0.69	2.83	0.47	2.55	0.45	1.39	0.21	1.39	0.24	8.3
12	30.6	131	1	14.7	11.9	49	1.2	406	21.7	42.5	85.3	9.06	32.7	5.7	1.09	4.41	0.61	4.13	0.73	2.08	0.32	1.98	0.31	10.9
8.8	21.7	46.9	0.6	11.4	6	24	0.7	479.1	15.3	29.9	61.9	6.53	25.2	4.3	0.71	3.04	0.46	2.74	0.5	1.5	0.24	1.42	0.25	5.5
8.1	10	25.7	0.7	4.9	3	12	0.4	423.2	7	14.6	30.3	3.19	12.9	2.1	0.37	1.6	0.24	1.33	0.22	0.65	0.11	0.71	0.13	3.3

Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Hg	N	C	H	S
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%
11.1	17.7	44	11.7	12	0.2	0.2	0.1	4.17	0.319	5.099	2.334	1.331
12.2	19.8	46	11.6	13.1	0.2	0.2	0.2	4.49	0.324	4.724	2.371	1.559
13.2	20.5	45	11.7	13.5	0.1	0.1	0.1	4.47	0.34	5.16	2.376	1.268
13	19.6	46	12.9	14.6	0.3	0.2	0.2	4.15	0.361	8.169	2.626	1.628
11.3	17.2	45	11.8	16.4	0.1	0.2	0.2	3.79	0.24	6.222	2.71	3.233
12.8	18.1	40	12.2	15.6	0.2	0.3	0.2	3.46	0.308	6.477	2.474	2.261
12.7	18.1	41	12.3	14.1	0.2	0.2	0.1	3.52	0.274	7.772	2.373	3.662
12.6	18.6	47	14.8	15.9	0.1	0.2	0.1	3.69	0.306	6.323	2.632	3.473
13.7	19.2	49	14.1	15.4	0.2	0.2	0.1	3.82	0.338	7.689	2.626	4.151
13.5	19	42	13.5	16.5	0.2	0.2	0.2	3.34	0.325	7.288	2.735	4.116
12.8	19.3	44	11.1	14.6	0.2	0.2	0.1	3.65	0.328	7.895	2.493	3.6
10.8	18.1	39	11.2	14.5	0.2	0.2	0.1	2.92	0.315	6.994	2.559	3.605
10.9	17.6	44	12.6	19.1	0.2	0.2	0.2	2.68	0.357	7.625	2.523	2.065
11.4	17.4	34	11.8	15.7	0.3	0.2	0.1	2.04	0.391	8.149	2.412	2.439
10.9	18.2	39	11.7	16.4	0.2	0.2	0.2	1.57	0.345	7.351	2.661	2.186
10.9	17.4	38	9.9	18	0.2	0.2	0.1	0.82	0.303	7.028	2.625	3.266
9.3	15.1	34	11.8	16.3	0.2	0.2	0.1	0.53	0.367	8.566	2.516	3.701
10.7	16.7	40	12.4	19.2	0.1	0.2	0.1	0.45	0.35	7.328	2.367	2.502
7.5	12.3	27	9	15	0.1	0.2	0.1	0.34	0.283	8.134	2.812	3.795
7.7	11.5	26	9.7	12.5	0.1	0.2	0.1	0.2	0.379	7.978	2.669	3.585
10.3	15.5	37	13.5	16.3	0.2	0.2	0.1	0.24	0.401	8.876	2.834	3.816
7.7	11.6	29	10	14.4	0.3	0.2	0.1	0.32	0.369	7.971	2.471	2.946
7.1	9.1	23	8.7	12.1	0.2	0.1	0.1	0.25	0.273	8.334	2.59	3.646
4.2	5.3	14	4.7	7.3	0.1	0.1	0.05	0.12	0.387	9.874	2.717	4.207
2.9	4.7	11	4.2	6.8	0.1	0.1	0.05	0.2	0.296	8.589	2.728	3.539
2.3	3.5	11	4.7	4.9	0.05	0.1	0.05	0.08	0.402	10.439	2.348	3.029
3.9	5.2	15	5.4	7	0.1	0.2	0.05	0.06	0.375	9.229	2.693	3.409
7.3	10	30	9.8	17.6	0.2	0.3	0.1	0.69	0.216	8.021	1.835	2.455
6.5	6.4	19	6.5	4.8	0.05	0.1	0.05	0.09	0.226	6.864	1.715	1.858
2.4	3.3	9	3.5	3.2	0.05	0.1	0.05	0.05	0.072	2.892	0.705	1.397

## Anexo 3

INTERVALO	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Mn	Cr	LOI	TOT/C	TOT/S	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
00 - 02	24.397	5.146	2.716	0.651	3.586	1.384	0.938	0.360	0.061	0.008	54.74	24.1	7.57	2.35	312.4	1	3.7	2	11.9	24.1	14.8
04 - 06	19.614	6.184	3.290	0.808	3.114	1.773	1.021	0.366	0.057	0.015	68.42	31.4	9.66	3.03	319.6	2	3.6	2.3	14	17.6	14.2
08 - 10	19.913	5.972	3.556	0.772	3.071	1.688	0.971	0.354	0.057	0.015	68.42	31.2	9.72	3.24	310.7	1	4.1	2.2	13.3	18.6	14.6
12 - 14	17.710	6.411	4.025	0.802	1.921	1.750	0.996	0.360	0.057	0.008	75.26	35.9	10.86	4.15	309.3	2	4.6	2.4	13.9	13.3	16.3
16 - 18	19.773	6.152	3.094	0.754	1.707	1.789	1.087	0.366	0.048	0.008	68.42	33.4	10.23	3.29	339.2	1	3.9	2.3	13.2	16.3	14.9
20 - 22	17.883	6.136	3.514	0.808	2.371	2.084	1.012	0.354	0.048	0.008	68.42	35.7	11.23	3.58	314.9	2	4	2.3	13.7	14.6	14.5
24 - 26	15.890	6.962	3.675	0.868	1.393	2.310	1.037	0.378	0.052	0.008	75.26	39.1	12.34	3.85	298.5	1	4.2	2.6	16.1	10.1	15.5
28 - 30	14.084	6.157	3.955	0.898	1.186	2.816	0.929	0.330	0.052	0.008	75.26	43.9	14.13	4.46	254.2	2	3.5	2.2	13.7	9.8	13.5
32 - 34	17.598	6.295	3.486	0.814	1.536	2.232	1.087	0.360	0.052	0.008	68.42	36.9	11.45	3.81	320.8	2	3.6	2.4	14	12.3	14.4
36 - 38	17.803	6.575	3.381	0.814	1.593	2.084	1.070	0.366	0.052	0.008	75.26	36.2	11.09	3.58	318.6	2	3.7	2.4	14.3	13.3	15.2
40 - 42	19.656	6.263	3.066	0.766	1.514	2.007	1.120	0.366	0.048	0.008	68.42	33.5	10.39	3.24	336.2	2	3.6	2.3	13.4	15.9	14.1
44 - 46	18.695	6.168	3.514	0.778	1.621	2.084	1.087	0.354	0.048	0.008	68.42	34.9	10.73	3.72	335.7	2	3.5	2.4	14	14.7	15.4
48 - 50	21.924	6.348	2.828	0.705	1.371	1.797	1.170	0.384	0.048	0.008	68.42	29.3	8.93	2.85	347.4	1	3.6	2.3	13.2	18.7	15.7
52 - 54	17.715	6.930	3.276	0.832	2.993	1.999	1.120	0.378	0.052	0.008	75.26	33.9	9.95	3.47	309.7	2	3.8	2.6	15.8	13.1	16.2
56 - 58	16.128	7.555	3.486	0.850	1.957	2.287	1.079	0.396	0.057	0.008	82.11	36.9	11.07	3.53	297.4	1	4.1	2.8	16.4	10.5	16
60 - 62	17.239	7.189	3.325	0.820	2.086	2.186	1.129	0.390	0.052	0.008	75.26	35.4	10.18	3.37	328	2	3.8	2.9	16.7	12.6	16.9
64 - 66	17.332	6.798	3.276	0.808	2.271	2.209	1.087	0.372	0.052	0.008	75.26	35.8	10.69	3.36	318.6	2	4.1	2.6	15.7	13.7	15
68 - 70	39.424	1.816	1.204	0.217	0.507	0.552	0.349	0.312	0.017	0.008	27.37	7.5	1.93	0.95	100.7	1	1.3	0.8	4	26	10
72 - 74	36.601	2.546	1.526	0.283	0.579	0.692	0.473	0.288	0.026	0.008	27.37	11.2	2.74	1.28	138.1	1	1.9	1.1	5.4	23.5	10.5

Rb	ppm	Sn	ppm	Sr	ppm	Ta	ppm	Th	ppm	U	ppm	V	ppm	W	ppm	Zr	ppm	Y	ppm	La	ppm	Ce	ppm	Pr	ppm	Nd	ppm	Sm	ppm	Eu	ppm	Gd	ppm	Tb	ppm	Dy	ppm	Ho	ppm	Er	ppm	Tm	ppm	Yb	ppm	Lu	ppm	Mo	ppm
40	3	412.5	1	19.3	6.7	48	0.8	918.6	28.8	45.5	102.3	10.66	39.5	6.4	1.07	5.08	0.93	4.55	0.88	2.59	0.44	2.74	0.46	3.5																									
45	3	420.9	1.1	17.5	8.3	60	0.9	633.3	27.9	48.6	108.7	11.08	41.3	6.8	1.26	5.38	0.91	4.6	0.89	2.59	0.43	2.46	0.38	5.3																									
42.5	3	369.7	1.1	16.2	9.4	61	0.9	622.3	28.5	45.3	100.9	10.69	39.9	6.8	1.34	5.26	0.87	4.67	0.87	2.68	0.42	2.6	0.4	7.1																									
46.3	2	282.9	1.2	16.6	8.9	62	0.8	455.3	29	49.1	112.3	11.59	43.9	6.8	1.43	5.37	0.95	4.61	0.93	2.58	0.4	2.58	0.35	6.9																									
46.3	3	253.5	1.2	18.4	8.2	54	0.7	561	30.5	47	105.8	10.85	40.1	6.8	1.28	5.13	0.92	4.94	0.93	2.9	0.46	2.83	0.43	4																									
45	2	307.4	1.1	18.6	8.7	60	1	503.2	28.1	48.4	106.4	11.09	42.7	7.2	1.37	5.5	0.97	4.89	0.84	2.58	0.38	2.36	0.38	5.8																									
47.5	3	235	1.2	17.7	8.6	63	1.1	361.7	30.4	52.9	115.8	12.35	46.2	7.7	1.39	5.98	1.02	5.17	0.89	2.81	0.4	2.33	0.36	4.1																									
40.7	3	203.4	1	17.1	9.7	60	1.7	323.3	28.6	46.2	100.7	10.58	40.3	6.9	1.38	5.41	0.87	4.67	0.84	2.59	0.38	2.12	0.36	5.4																									
46.3	2	241.3	1.2	17.8	8	59	4.5	457.6	29.8	49.4	106.1	11.05	41.7	7.2	1.39	5.63	0.94	4.9	0.87	2.69	0.42	2.73	0.38	3.9																									
48.4	2	254.7	1	18.9	7.5	58	0.7	451.8	28.6	51.2	109.7	11.65	43	7.4	1.33	5.67	0.9	4.81	0.89	2.61	0.38	2.32	0.36	4																									
45.4	2	236.9	1	17.2	7.5	55	0.7	538.4	27.8	50.8	110.3	11.62	43	7.3	1.29	5.34	0.95	4.57	0.85	2.64	0.38	2.18	0.37	3.5																									
46.6	2	262	1.2	15.7	8	58	0.8	477.3	29.2	50.3	105.5	11.14	44.2	7.2	1.34	5.72	0.89	4.96	0.87	2.61	0.38	2.42	0.39	4.1																									
48.5	2	229	1.3	17.3	8.2	51	0.6	629.6	31.8	49.8	108.6	11.58	44.4	7.3	1.33	5.66	0.94	5.72	0.99	3.06	0.42	2.71	0.47	3.8																									
49.9	3	424.3	1.2	18.5	8	61	0.5	426.1	29.5	49.6	106.9	11.25	42.6	7.5	1.41	5.47	0.9	4.77	0.9	2.59	0.38	2.33	0.37	4.5																									
49.6	3	304.4	1.2	16.2	7.8	62	0.8	320.6	27.4	52.3	111.8	12.04	44	7.3	1.42	5.62	0.87	4.77	0.82	2.46	0.35	2.12	0.34	2.9																									
49.7	3	324.8	1.2	15.1	7.4	60	0.9	397.2	29.2	51.3	108.9	11.82	45.2	7.6	1.5	5.86	0.89	5.14	0.87	2.62	0.4	2.32	0.37	2.5																									
48.3	3	352.2	1	18.2	7.5	59	0.7	438.2	29.3	51	105.2	11.44	43.1	7	1.37	5.62	0.95	4.98	0.87	2.69	0.39	2.3	0.37	2.9																									
15.2	1	58.3	0.7	9.7	3.1	16	0.3	903.8	16.5	21.5	44.6	4.93	18.7	3.3	0.53	2.57	0.47	2.63	0.52	1.66	0.27	1.7	0.3	1.2																									
20.3	1	73.4	0.9	9.4	3.9	21	0.4	788.1	23.7	26.3	53	5.96	22.3	3.9	0.58	3.42	0.6	3.77	0.74	2.41	0.37	2.46	0.44	2																									

Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Sc	Sb	Bi	Au	Hg	Tl	Se	N	C	H	S
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%
7.5	11.2	28	8.7	14.3	0.1	6	0.1	0.1	2.7	0.75	0.2	1	0.263	7.235	1.741	1.994
7.8	12.9	29	9.7	17.9	0.1	7	0.1	0.1	1.6	0.52	0.3	1.3	0.334	9.306	2.009	2.375
8.3	12.9	31	10.3	20.7	0.1	7	0.2	0.1	2	0.8	0.3	1.4	0.311	9.43	2.079	2.143
8.2	13.5	36	12.1	24.9	0.2	8	0.2	0.1	0.25	0.49	0.4	2.2	0.366	10.72	2.016	2.544
8.2	12.5	31	11.1	16.6	0.2	7	0.2	0.1	0.8	0.12	0.3	1.5	0.265	10.166	1.898	2.198
7.4	13.5	32	11.7	21.2	0.3	7	0.3	0.1	0.9	0.48	0.3	1.9	0.306	10.876	1.639	2.822
8.9	14.1	35	12.1	18.5	0.4	8	0.2	0.1	1.2	0.1	0.3	1.8	0.374	12.295	2.129	2.842
7.8	12.6	34	11.9	21.6	0.4	8	0.2	0.1	1.6	0.08	0.3	2.2	0.412	14.663	2.219	3.242
7.6	12.6	31	10.8	17.9	0.2	8	0.2	0.1	1.6	0.07	0.3	1.7	0.324	10.997	2.086	2.769
8.5	13.6	33	12.3	19.7	0.2	8	0.2	0.1	1	0.08	0.3	2.1	0.316	10.767	2.004	2.514
8.5	13.8	33	11.6	17	0.3	7	0.2	0.1	1	0.08	0.3	1.6	0.281	10.447	1.989	2.416
7.8	13	33	11.5	18.1	0.2	7	0.2	0.1	0.9	0.1	0.3	1.5	0.338	10.77	2.074	3.196
7.7	13.1	29	11.4	13.7	0.2	8	0.2	0.1	0.8	0.07	0.3	1.3	0.289	8.405	1.972	2.104
8.8	13.7	30	12.1	14.4	0.2	8	0.1	0.1	1	0.08	0.3	1.7	0.257	9.109	2.916	2.166
10.2	15.2	36	13	14.5	0.2	9	0.2	0.1	0.7	0.07	0.3	2.5	0.308	10.265	3.268	2.331
9.5	14.8	34	12.7	14.1	0.2	8	0.1	0.1	1	0.07	0.3	2.2	0.334	9.886	3.051	2.264
9.9	15.7	35	13.5	14.2	0.3	8	0.2	0.1	0.7	0.07	0.3	2	0.284	9.975	3.488	2.309
2.5	3.6	14	3	3.1	0.05	3	0.1	0.05	0.25	0.02	0.1	0.025	0.08	2.422	0.629	0.923
4	5.9	21	5.1	4.3	0.1	4	0.2	0.05	0.6	0.02	0.2	0.25	0.145	3.985	0.913	2.033

## Anexo 4

<b>Prof.</b>	<b>Hg(ppm)IPEN</b>	<b>ano</b>
<b>cm</b>	<b>ppm</b>	
0 - 2	5.948	2004
2 - 4	6.035	2003
4 - 6	5.973	1996
6 - 8	4.278	1995
8 - 10	1.64	1987
10 - 12	1.102	1976
12 - 14	1.043	1971
14 - 16	0.742	1965
16 - 18	0.398	1963
18 - 20	0.214	1961
20 - 22	0.146	1954
22 - 24	0.102	1945
24 - 26	0.121	1942
26 - 28	0.098	1940
28 - 30	0.071	1931
30 - 32	0.084	1921
32 - 34	0.098	1913
34 - 36	0.093	1908
36 - 38	0.143	1908
38 - 40	0.103	1902
40 - 42	0.114	1902
42 - 44	0.111	1902
44 - 46	0.103	1886
46 - 48	0.089	1873
48 - 50	0.116	1851
50 - 52	0.113	
52 - 54	0.126	
54 - 56	0.116	
56 - 58	0.188	
58 - 60	0.222	
60 - 62	0.196	