Marina Midori Fukumoto

Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica.

Orientador:

Michel Michaelovitch de Mahiques

Co-orientador:

Rubens César Lopes Figueira

São Paulo

2007

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista,
com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética
dos sedimentos

Marina Midori Fukumoto

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, área
de Oceanografia Química e Geológica.

Julgada em ____/____/____

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

Prof. Dr.

Conceito

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	iv
AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Metais Pesados em Estuários	2
1.1.1 Avaliação do grau de contaminação por metais em ambiente aquático	7
1.2 Suscetibilidade Magnética do Sedimento	8
1.2.1 Propriedades magnéticas	9
1.3 Determinação da Taxa de Sedimentação por Métodos Radiométricos ..	12
1.3.1 ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs nos sedimentos	13
2 OBJETIVOS	15
3 ÁREA DE ESTUDO	16
3.1 Características Geológicas e Geomorfológicas da Área	16
3.2 Clima e Vegetação da Área	20
3.3 Dinâmica de Sedimentação no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente	25
3.4 Condicionantes Antrópicos do Entorno da Área	25
3.4.1 As atividades portuárias	26

3.4.2 O parque industrial de Cubatão	27
3.4.3 O sistema de esgoto	27
3.4.4 A disposição irregular de resíduos sólidos	28
3.5 Fontes de Metais na Área	29
3.6 O Processo de Controle da Poluição	31
3.7 Trabalhos Anteriores Realizados na Região de Santos	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Coleta dos Testemunhos	38
4.2 Análise da Variação da Suscetibilidade Magnética	39
4.3 Subamostragem	39
4.4 Análise Granulométrica	39
4.5 Análise do Conteúdo em Carbonato Biodetrítico	40
4.6 Análise do Conteúdo em COT (Carbono Orgânico Total), e do Nitrogênio e Enxofre Totais	40
4.6.1 Identificação da fonte da matéria orgânica por meio da razão C/N	41
4.7 Determinação da Taxa de Sedimentação	42
4.7.1 Métodos instrumentais de análise de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs por espectrometria gama em amostras de sedimentos	43
4.7.2 Cálculo da taxa de sedimentação	47
4.8 Análise do Teor de Metais	48
4.8.1 Controle de qualidade	50
4.9 Análise Estatística	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Taxa de Sedimentação	55
5.2 Análise Granulométrica	60
5.3 Análise do Conteúdo de CaCO_3	73

5.4 Análise do COT (Carbono Orgânico Total), Nitrogênio Total e Enxofre Total.....	77
5.5 Análise do Teor de Metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	79
5.5.1 Teor de metais	79
5.6 Variação da Suscetibilidade Magnética e dos Teores de Metais ao longo da Coluna Sedimentar	82
5.7 Análise Estatística	85
5.7.1 Correlação entre suscetibilidade magnética, teor de metais e C_{org}	85
5.7.2 Análise multivariada	89
5.8 Histórico da Contaminação do Estuário de Santos e São Vicente	97
6 CONCLUSÃO.....	102
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localização da área de estudo e dos locais de amostragem.....	16
Figura 2. Mapa geológico da área.	18
Figura 3. Variação da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$ com a profundidade no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	55
Figura 4. Variação da atividade do ^{137}Cs com a profundidade no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	56
Figura 5. Datas de ocorrência das principais variações nos perfis de suscetibilidade magnética (SM) ao longo dos testemunhos: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	59
Figura 6. Variação do diâmetro médio ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	60

Figura 7. Variação do teor de lama ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	71
Figura 8. Alterações na dinâmica sedimentar do Largo do Canéu após os processos de dragagem do Canal de Piaçagüera.....	74
Figura 9. Variação do teor de carbonato biodetrítico ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.	75
Figura 10. Variação do teor de carbono orgânico total, enxofre e nitrogênio totais, e razões C/S e C/N ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	77
Figura 11. Fatores de enriquecimento determinados com base nos teores de metais para: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	81
Figura 12. Variação dos teores de metais e da suscetibilidade magnética no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.....	83
Figura 13. Análise de componentes principais no Largo de Santa Rita.	90
Figura 14. Análise de componentes principais no Rio Casqueiro.	91
Figura 15. Análise de componentes principais no Largo do Canéu.....	93
Figura 17. Variação da primeira componente principal nos testemunhos coletados no: (a) Rio Casqueiro; (b) Largo do Canéu; e (c) Largo de Santa Rita.....	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Redução do lançamento de poluentes industriais de Cubatão nos rios e estuários, em toneladas por ano (CETESB, 2001).	31
Tabela 2. Comprimentos de onda utilizados e limites de quantificação do método.	49
Tabela 3. Valores obtidos, em mg/kg, para os metais de interesse para o presente trabalho nos estudos LPTP06-S3.....	52

Tabela 4. Valores obtidos, em mg/kg, para os metais de interesse para o presente trabalho nos estudos LPTP07-S2.....	52
Tabela 5. Data estimada, considerando-se como pico de atividade do ^{137}Cs o ano de 1964, no Largo de Santa Rita, no Rio Casqueiro e no Largo do Canéu.....	57
Tabela 6. Teor de CaCO_3 , parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita.....	61
Tabela 7. Teor de CaCO_3 , parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro.	63
Tabela 8. Teor de CaCO_3 , parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CN, coletado no Largo do Canéu.	66
Tabela 9. Correlação entre os teores de metais e a suscetibilidade magnética (SM) no Largo de Santa Rita. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas a 5%, N=17.....	86
Tabela 10. Correlação entre os teores de metais e a suscetibilidade magnética (SM) no Rio Casqueiro. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas a 5%, N=29.....	86
Tabela 11. Correlação entre os teores de metais e a suscetibilidade magnética (SM) no Largo do Canéu. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas a 5%, N=34.....	87
Tabela 12. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética no Largo de Santa Rita.....	90
Tabela 13. Componentes principais calculadas com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Largo de Santa Rita.	90
Tabela 14. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética no Rio Casqueiro.....	92

Tabela 15. Componentes principais calculadas com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Rio Casqueiro.	92
Tabela 16. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética para o Largo do Canéu.	93
Tabela 17. Componentes principais calculados com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Largo do Canéu.	93
Tabela 18. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética para os três testemunhos estudados.	95
Tabela 19. Componentes principais calculados com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Largo do Canéu.	95
Tabela 20. Principais eventos históricos relacionados ao desenvolvimento urbano-industrial da Baixada Santista e seu reflexo na suscetibilidade magnética e no teor de metais nos testemunhos estudados.	98

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo auxílio financeiro, por meio do processo Nº 03/11947-7.

Ao Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques, pelo apoio, confiança e paciência.

Ao Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira, pelo incentivo e auxílio em praticamente todas as etapas do trabalho.

Ao Prof. Dr. César de Castro Martins, por ter autorizado a utilização de suas amostras. Sem elas, este trabalho não existiria.

Ao Prof. Dr. Moysés Gonzalez Tessler, coordenador do projeto temático no qual este trabalho está inserido (“Dinâmica sedimentar holocênica na Baía de Santos”).

À Prof^ª. Dr^ª. Carmen Silvia de Moya Partiti, do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Aos Profs. Drs. Valdenir Veronese Furtado e Valdecir de Assis Janasi, pelas correções e valiosas sugestões no momento da qualificação.

Às Profas. Dras. Márcia Caruso Bicego, Rosalinda Carmela Montone e Sílvia Helena de Mello e Sousa.

Ao IOUSP, pela disponibilização dos laboratórios de geoquímica, sedimentologia, e espectrometria gama.

Ao IGc, pela disponibilização do Laboratório de Química e ICP-AES.

À Corplab e, em particular, à Cristina Gonçalves.

Ao pessoal dos laboratórios, Clodoaldo, Edilson, Lourival, Marcelo, Margareth, Marinês, Paulo, Samara, Sandra, Satie e Silvio.

Aos colegas Ana Carolina, Andréa, Cristina, Daniel, Eduardo, Fabiola, Fernando, Kátia, Marcelo, Mainara, Maria Regina, Raquel, Roberto, Sibeles e Simone.

A minha família, por todo o incentivo.

RESUMO

O Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, localizado na porção central do litoral do Estado de São Paulo, abriga o mais importante complexo industrial costeiro do País, o Complexo Industrial de Cubatão, e o maior porto brasileiro, o Porto de Santos.

Os objetivos deste trabalho foram o estudo do histórico da contaminação da área por metais pesados e a avaliação da aplicabilidade da suscetibilidade magnética na detecção de anomalias geoquímicas.

Foram estudados três testemunhos próximos a fontes pontuais de poluição. A taxa de sedimentação foi determinada pelo método do ^{137}Cs , a suscetibilidade magnética foi medida por um perfilador Bartington MS2C e o teor de metais foi analisado em ICP-OES.

Os teores de Pb, Cu, Cr e Zn apresentaram uma tendência de aumento em direção ao topo dos testemunhos, mas os maiores teores não ocorrem na superfície, e sim a alguns centímetros de profundidade.

A correlação entre os teores de Pb, Cu, Cr e Zn e a suscetibilidade magnética indicou a aplicabilidade desta na avaliação preliminar da qualidade dos sedimentos. O aporte desses metais pode ser associado a diversas fontes antrópicas relacionadas ao desenvolvimento urbano-industrial da região, como atividades industriais e portuárias e disposição irregular de resíduos sólidos e esgoto.

Palavras-chave: metais pesados, suscetibilidade magnética, sedimentação recente, Sistema Estuarino de Santos e São Vicente.

ABSTRACT

The Santos and São Vicente Estuary, located in the central portion of the coast of São Paulo state, has the most important industrial area of Brazilian coast, the Cubatão industrial complex, and the largest Brazilian harbour, the Santos harbour.

The aims of this work were the study of the contamination history of the area by heavy metals and the applicability of magnetic susceptibility to detect geochemical anomalies.

Three sediment cores were collected near polluted sites. The sedimentation rate was determined by ^{137}Cs method, magnetic susceptibility was measured by a Bartington MS2C sensor and metal contents was analyzed by ICP-OES.

Pb, Cu, Cr and Zn contents presented high values near the top of the cores.

The highest values don't occur in the surface, but in some centimeters of depth.

The correlation between Pb, Cu, and Zn contents and magnetic susceptibility shows the applicability of magnetic susceptibility in the preliminary evaluation of sediment quality. The input of these metals can be associated to different anthropic sources, linked to urban and industrial development of the area: industrial and harbour activities and irregular waste and sewage disposal.

Keywords: heavy metals, magnetic susceptibility, recent sedimentation, Santos and São Vicente Estuary.

1 INTRODUÇÃO

O estudo de colunas sedimentares pode fornecer registros históricos de diversas influências sobre o sistema aquático, indicando tanto o nível de base natural, como a acumulação de origem antrópica de elementos ao longo de extensos períodos de tempo (BUCKLEY *et al.*, 1995; LI *et al.*, 2000).

Além de atuar como sumidouro, os sedimentos podem também ser vistos como reservatórios de contaminantes em sistemas aquáticos, podendo afetar a qualidade da água subterrânea e dos produtos agrícolas, quando dispostos no continente. Alguns problemas foram inicialmente reconhecidos no início e em meados da década de 60, por meio do estudo de radionuclídeos artificiais, nos rios Columbia e Clinch, por SAYRE *et al.* (1963 *apud* CALMANO *et al.*, 1990) e de metais pesados no sistema do rio Reno, por DE GROOT (1966, *apud* CALMANO *et al.*, 1990). Na década de 70, após os eventos catastróficos de envenenamento por cádmio e mercúrio no Japão, contaminantes metálicos associados a sedimentos receberam atenção pública, por exemplo, com sérios efeitos nos ecossistemas aquáticos do rio Wabigoon, dos Grandes Lagos Laurencianos, nos lagos suecos, e em diversas áreas desativadas ou ativas de mineração ao redor do mundo (FÖRSTNER & WITTMANN, 1979; CALMANO *et al.*, 1990).

A partir da década de 80, os maiores objetivos dos estudos de águas poluídas por metais passaram da pesquisa inicial de fontes e padrões de contaminação para investigações mais detalhadas de mecanismos de controle da mobilidade e da biodisponibilidade de diferentes espécies de metais (CALMANO *et al.*, 1990).

Além do estudo da distribuição dos metais na superfície de fundo, e sua implicação na qualidade ambiental (BIRCH & DAVEY, 1995; DASSENAKIS *et al.*, 1995; CALLAWAY *et al.*, 1998; NEUMANN *et al.*, 1998; PALANQUES *et al.*, 1998; BIRCH & TAYLOR, 1999; SIQUEIRA & BRAGA, 2000), tem sido avaliada a variação na concentração de metais ao longo de colunas sedimentares recentes (ANDREWS *et al.*, 1999; CALLAWAY *et al.*, 1998; FOX *et al.*, 1999; ASTRÖM & NYLUND, 2000; CEARRETA *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2000; TANNER *et al.*, 2000; DESIDERI *et al.*, 2001; LIGERO *et al.*, 2002), o que permite a avaliação da influência antrópica no meio.

1.1 Metais Pesados em Estuários

Há diferentes fontes de contaminação por metais pesados em regiões estuarinas, incluindo deposição atmosférica, descarga de águas residuárias, e escoamento superficial (LI *et al.*, 2000).

Na mistura da água fluvial com a água do oceano, ocorrem modificações físico-químicas que, associadas a processos hidrodinâmicos particulares, influenciam a distribuição dos metais no material particulado em suspensão e também a composição do sedimento depositado (MESTRINHO, 1998).

Segundo FORSTNER & PATCHINEELAM (1981), a deposição de metais em sedimentos aquáticos pode seguir quatro mecanismos básicos:

- a) metais pesados são transportados e depositados (com constituintes maiores, menores e traços), pelos minerais detríticos provenientes de rochas e solos, de resíduos orgânicos e por perda do material sólido;
- b) a sorção e a troca de cátions tomam lugar em substâncias constituídas de grãos finos, onde a superfície é maior. A capacidade

de sorção de metais obedece a seguinte ordem: óxidos de Mn > ácidos húmicos > óxidos e hidróxidos de Fe > minerais de argila;

- c) o aumento do pH promove, na zona estuarina, a formação de hidróxidos de metais e carbonatos. O aumento da salinidade causa a instabilidade dos colóides, pela adsorção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} nas superfícies de partículas orgânicas, ou de hidróxido de ferro III. Isto resulta na coagulação destes materiais e na sua precipitação, que também pode implicar na coprecipitação de outros metais;
- d) em águas ricas em matéria orgânica, a solubilidade é efetuada pela combinação de processos de complexação e redução. A incorporação ao sedimento envolve mecanismos de adsorção, floculação, polimerização e precipitação.

A maior parte dos contaminantes é adsorvida na matéria particulada em suspensão, que pode ser transportada para o sedimento por floculação e sedimentação. Na interface sedimento-água, particularmente na zona óxica, ocorrem os processos de mineralização. Essas reações catalisadas por microorganismos podem alterar tanto os minerais em que os elementos traço estão adsorvidos e sua especiação, como a mobilidade dos elementos traço. Assim, reações diagenéticas podem redissolver parte dos materiais depositados na água intersticial, de forma que fluxos difusivos, resultantes dos gradientes de concentração na interface sedimento-água, possam transportar estes contaminantes dissolvidos do sedimento para a água. A matéria orgânica e as fases oxidadas de Fe e Mn são os principais fatores que governam a velocidade do processo de transporte dos metais na água intersticial (BLASCO *et al.*, 2000).

A remobilização dos metais pesados dos sedimentos e material em suspensão por fatores físicos, químicos e biológicos pode predispor os íons de metais pesados em seus diferentes estados de oxidação, a formas reativas. Neste estado de não-equilíbrio químico, os íons de metais pesados podem ser potencialmente perigosos, não somente para o ecossistema marinho, mas também para o homem. A remobilização pode ocorrer devido a fatores químicos, físicos e biológicos.

A remobilização por influência química é causada geralmente pelos seguintes fatores (FÖRSTNER, 1981 *apud* SOARES, 1992):

- a) elevação da concentração salina: os metais alcalinos e alcalino terrosos, característicos da química aquática marinha, podem competir com os íons metais pesados adsorvidos nas partículas sólidas, principalmente em ambientes estuarinos, sendo que os principais processos influentes na distribuição dos metais pesados dissolvidos são: sorção/dessorção, precipitação, solubilização, coagulação, floculação e complexação;
- b) variação das condições redox: usualmente, em conjunção com o decréscimo do potencial de oxigenação, devido a uma avançada eutrofização, os hidróxidos de Fe^{3+} , Mn^{4+} e Al^{3+} podem ser total ou parcialmente dissolvidos, quando então parte da carga sorvida ou incorporada de metais pesados é liberada;
- c) diminuição do pH: devido à competição com os íons H^+ , os cátions de metais pesados podem ser liberados;
- d) elevado uso de agentes complexantes naturais ou sintéticos: podem ser formados complexos solúveis metálicos às vezes com elevada

estabilidade, maior até que os complexos adsorvidos nas partículas sólidas;

- e) oxidação do particulado orgânico contendo metais traço ou oxidação de sulfatos metálicos: em determinadas condições físico-químicas pode ocorrer remobilização de íons de metais pesados devido à dessorção superficial causada pelas altas taxas de dissoluções;
- f) oxidação do particulado orgânico: os íons de metais pesados podem ser complexados por ligantes solúveis, como Cl^- ou ligantes orgânicos de menor peso molecular, e serem remobilizados por mais material orgânico presente no meio.

Entre os fatores físicos de remobilização dos elementos traço dos sedimentos, os mais significativos são (FÖRSTNER, 1981 *apud* SOARES, 1992):

- a) remobilização de sedimentos em resposta a fenômenos hidráulicos, particularmente efetivos em ambientes de alta energia, tais como áreas expostas às variações de maré, mas também em resposta a episódios como tormentas e tsunamis, entre outros;
- b) perturbação de sedimentos superficiais por bolhas de gás formadas durante a decomposição da matéria orgânica;
- c) atividades antrópicas associadas a áreas marinhas costeiras – dragagem de canais de navegação, regiões portuárias etc.;
- d) migração unidirecional ascendente dos metais pesados em soluções intersticiais em resposta à pressão de compactação do material particulado depositado subsequente. Os metais pesados podem, então, ser transportados em direção ascendente associados

a bolhas gasosas ou complexos solúveis orgânicos, resultantes das atividades de bactérias presentes nos sedimentos;

- e) remobilização metálica ocasionada por atividades de organismos bentônicos escavadores (bioturbação).

A atividade metabólica dos organismos microbianos é a base de processos fermentativos e enzimáticos, onde há estreita ligação entre o ambiente químico e o microorganismo. Como resultado dessa atividade microbiana, pode ocorrer a remobilização metálica de íons complexados. Os principais processos desempenhados pela atividade bacteriana que conduzem à remobilização dos metais são (FÖRSTNER, 1981, *apud* SOARES, 1992):

- a) degradação da matéria orgânica a compostos de menor peso molecular, mais capazes de complexar íons metálicos;
- b) variações nas propriedades físico-químicas do ambiente por atividades metabólicas, condições de pH e potencial redox;
- c) conversão de compostos inorgânicos a complexos metálicos por substâncias orgânicas, por meio de processos redox catalizados por reações enzimáticas;

Em particular, o fluxo de metais pesados na interface sedimento-água é muito importante em áreas costeiras de grande produtividade. Estes ecossistemas apresentam grande quantidade de matéria orgânica em seus sedimentos, resultando em zonas redutoras próximas à superfície (BLASCO *et al.*, 2000).

1.1.1 Avaliação do grau de contaminação por metais em ambiente aquático

O fato de as diversas camadas do sedimento de fundo poderem revelar registros históricos dos níveis naturais de *background* e da acumulação de metais induzida pelo homem, torna essencial a diferenciação entre os metais associados aos componentes naturais e não naturais do sedimento. Assim sendo, cada área deve ser estudada com relação às suas interferências particulares, considerando-se os diversos sistemas geológicos, geoquímicos e antrópicos presentes.

Na definição dos valores de *background*, fatores como distribuição dos tamanhos dos grãos, composição do material e tipo (ou tipos) de fonte natural devem ser levados em consideração, pois podem sub ou superestimar concentrações.

Para a quantificação e comparação do grau de contaminação em ambiente fluvial e estuarino tem sido utilizado o fator de enriquecimento (SZEFER *et al.*, 1998).

Segundo KERSTEN *et al.* (1989), a utilização de fatores de enriquecimento é uma forma de relacionar os teores de metais nos sedimentos com os teores de fundo. O elemento normalizador é, em geral, um elemento químico pouco móvel. Os valores de referência podem ser as composições médias crustais ou os teores no nível de base.

O fator de enriquecimento (FE) pode ser calculado de acordo com a Equação 1 (SZEFER *et al.*, 1998).

$$FE = \frac{\left(\frac{C_i}{C_n} \right)_{amostra}}{\left(\frac{C_i}{C_n} \right)_{referência}} \quad (1),$$

onde C_i : concentração de um dado metal; e

C_n : concentração de um elemento normalizador.

Quando o fator de enriquecimento é igual a 1, a principal fonte do metal é considerada como sendo a crosta terrestre, quando $FE > 1$, existem fontes adicionais do metal estudado para a área, além da entrada natural, e quando $FE < 1$, a fonte local pode ter sido diluída por outro tipo de material, como carbonatos, por exemplo.

1.2 Suscetibilidade Magnética do Sedimento

Investigações geoquímicas detalhadas de sedimentos requerem um grande número de análises químicas, que consomem muito tempo e geram gastos consideráveis. Os métodos geoquímicos tradicionais podem ser complementados com a medição da suscetibilidade magnética de baixo campo, que consiste em um método alternativo rápido e efetivo para estimar a situação ecológica e para mapear as principais fontes de poluição por metais (OLDFIELD, 1991; VEROSUB & ROBERTS, 1995; DEKKERS, 1997; POZZA *et al.*, 2002).

Muitas emissões antrópicas contêm finas partículas altamente magnéticas. Assim, a suscetibilidade magnética pode fornecer uma visão geral do grau de poluição. Estudos detalhados de objetos similares foram desenvolvidos em diferentes regiões por NULMAN & MESHCHERYAKOV, 1994; DANN & DEARING 1994; GEORGEAUD *et al.*, 1994; SCHOLGER, 1997a; SCHOLGER, 1997b e HANESCH & SCHOLGER, 2002. Estas investigações demonstraram a

aplicabilidade das medidas de suscetibilidade magnética para estimar o grau de poluição dos solos por metais pesados em áreas industriais.

1.2.1 Propriedades magnéticas

A suscetibilidade magnética volumétrica κ , adotada no presente estudo, é adimensional, e expressa em “SI”. Seu cálculo dá-se segundo a Equação 2 (CORREIA, 1994):

$$\kappa = \frac{J}{H} \quad (2),$$

onde: κ = suscetibilidade magnética volumétrica;

J = momento magnético dipolar por volume unitário;

H = intensidade do campo magnético aplicado.

A suscetibilidade magnética de massa χ é expressa em $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$, e pode ser calculada segundo a Equação 3 (CORREIA, 1994):

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad (3),$$

onde: χ = suscetibilidade magnética de massa;

κ = suscetibilidade magnética volumétrica;

ρ = densidade do material.

Quando uma substância é colocada num campo magnético de intensidade H , a intensidade do campo magnético dentro da substância poderá ser maior ou menor que H (LEE, 2003).

Se o campo dentro da substância for maior que H , a substância é paramagnética. É mais fácil para as linhas de força magnéticas percorrerem um material paramagnético que o vácuo. Assim, os materiais paramagnéticos

atraem as linhas de força e se tiver liberdade para mover-se, um material paramagnético se deslocará de uma região de campo mais fraco para uma região de campo mais forte. O paramagnetismo decorre da presença de spins de elétrons desemparelhados no átomo.

Se o campo dentro da substância for menor que H , a substância é diamagnética. Substâncias diamagnéticas tendem a repelir as linhas de força. É mais difícil para as linhas de força magnéticas atravessarem um material diamagnético que o vácuo, e esses materiais tendem a se deslocar de uma região de campo magnético mais forte para uma região de campo magnético mais fraco. Em compostos diamagnéticos, todos os spins eletrônicos estão emparelhados. O efeito paramagnético é muito maior que o efeito diamagnético.

O Fe, o Co e o Ni são materiais ferromagnéticos. O ferromagnetismo pode ser considerado um caso particular de paramagnetismo, no qual os momentos magnéticos de átomos individuais se alinham e apontam todos para uma mesma direção. A suscetibilidade magnética aumenta muito quando isso ocorre, quando comparada à situação em que os momentos magnéticos não estão acoplados. O alinhamento ocorre quando os materiais são magnetizados, sendo que Fe, Co e Ni podem gerar ímãs permanentes. Propriedades ferromagnéticas foram observadas em diversos metais de transição e seus compostos. Também é possível ter-se propriedades antiferromagnéticas, por meio do emparelhamento dos momentos magnéticos de átomos adjacentes em sentidos opostos. Isso leva a um momento magnético inferior ao esperado para um conjunto de íons independentes. O antiferromagnetismo ocorre em diversos

saís simples de Fe^{3+} , Mn^{2+} e Gd^{3+} . Como o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo dependem da orientação, eles desaparecem em solução.

As propriedades magnéticas dependem da granulometria, da concentração e do tipo de minerais magnéticos no solo. Minerais ferrimagnéticos (como a magnetita) apresentam a influência mais forte nas propriedades magnéticas. Minerais diamagnéticos apresentam baixa suscetibilidade negativa, enquanto minerais paramagnéticos apresentam baixos valores positivos de suscetibilidade magnética (BITYUKOVA *et al.*, 1999).

Foi encontrada relação linear entre minerais ferrimagnéticos e Cu, Fe, Pb e Zn em sedimentos da área urbana (BECKWITH *et al.*, 1986) e correlação positiva entre suscetibilidade magnética e os teores de Zn, Pb e Cd em solo (STRZYSZCZ *et al.*, 1996). Essas são evidências de que minerais magnéticos presentes em amostras expostas a elementos tóxicos derivados das indústrias estão, de alguma forma, relacionados à concentração desses elementos. Esta relação pode estar baseada na incorporação de elementos tóxicos à estrutura dos minerais ferrimagnéticos já presentes no ambiente (PETROVSKÝ *et al.* 1998).

A alta suscetibilidade magnética em sedimentos de superfície de fundo pode resultar de diferentes mecanismos, como alterações diagenéticas em minerais magnéticos (KARLIN & LEVI, 1985; KARLIN *et al.*, 1987), aumento do aporte de magnetita detrítica derivada da erosão do solo (MAHER & TAYLOR, 1988; HIGGITT *et al.*, 1991) ou maior concentração de bactérias magnetotáticas no sedimento superficial (LOVLEY *et al.*, 1987). Diversas evidências, porém, sugerem origem antropogênica para a zona de alta suscetibilidade magnética encontrada na camada superficial do sedimento de superfície de fundo. Uma

primeira evidência é a correlação significativa entre a suscetibilidade magnética e o conteúdo de metais pesados (CHAN *et al.*, 2001).

Segundo SCHOLGER (1998), indústrias siderúrgicas e metalúrgicas emitem Pb, Cu, Cr, Zn e Ni juntamente com partículas de óxido de ferro, que podem ser facilmente quantificadas em sedimentos estuarinos por meio de medidas magnéticas. A assinatura magnética dos processos de combustão está associada à formação de magnetita (Fe_xO_y) que, junto com o material particulado atmosférico, alcança os sedimentos marinhos após a deposição (MORRIS *et al.*, 1994; MARTINS *et al.*, 2007).

1.3 Determinação da Taxa de Sedimentação por Métodos Radiométricos

Análises das concentrações de ^{210}Pb em testemunhos marinhos permitem recompor o registro deposicional dos eventos ocorridos nas plataformas continentais em uma escala de tempo de cerca de 120 anos, possibilitando o aprimoramento do conhecimento sobre a dinâmica de circulação atual e, principalmente, estimar os volumes e as variações temporais do aporte de sedimentos continentais atuais para as áreas marinhas (SOMAYAJULU *et al.*, 1999; FULLER *et al.*, 1999).

Em muitos ambientes aquáticos, o ^{210}Pb está presente em excesso em relação ao seu precursor, o ^{226}Ra , devido à emissão e movimentação do ^{222}Rn na atmosfera e posterior produção de ^{210}Pb . A erosão do solo dos continentes permite a entrada destes radionuclídeos no ambiente aquático. O ^{210}Pb proveniente da atmosfera se incorpora ao material particulado em suspensão e se deposita junto ao sedimento. Como resultado, o ^{210}Pb está presente em excesso em relação ao ^{226}Ra , sendo denominado ^{210}Pb não-suportado (SAITO, 2002).

O ^{210}Pb formado no sedimento pelo decaimento do ^{226}Ra está em equilíbrio radioativo com o mesmo, sendo denominado ^{210}Pb suportado. Portanto, os níveis deste radionuclídeo em camadas mais profundas de sedimento correspondem à concentração do $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ no solo, transportado para o estuário pelos rios, enquanto que as concentrações medidas para este radionuclídeo nas camadas superiores estão em excesso em relação ao ^{226}Ra , sugerindo que o ^{210}Pb não se originou somente do sedimento e minerais provenientes da crosta terrestre.

A concentração de ^{210}Pb não-suportado nos sedimentos diminui em relação à profundidade dos depósitos sedimentares, devido ao seu decaimento radioativo. O gradiente de tal diminuição fornece informações para a determinação do tempo transcorrido entre a deposição de uma camada superior para uma inferior (SMITH & WALTON, 1980; JOSHI & FOX, 1985; GÖKMEN, 1993).

Perfis anômalos de ^{210}Pb em testemunhos, como camadas caracterizadas pela ausência (camadas mais arenosas) ou excesso de ^{210}Pb não-suportado, podem estar relacionados à diminuição da taxa de sedimentação ou entrada repentina de sedimento por eventos catastróficos, como desmoronamentos, ou de atividades antrópicas, como dragagem e construção de portos e estradas (SMITH & WALTON, 1980; BARNES *et al.*, 1978).

1.3.1 ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs nos sedimentos

Devido à alta afinidade de retenção em partículas, o ^{210}Pb é retirado da coluna d'água pelo material particulado em suspensão e se deposita no sedimento, enquanto a maioria do ^{226}Ra e ^{222}Rn , precursores de ^{210}Pb , se dissolvem rapidamente na água. CHANTON *et al.* (1983) observaram que o ^{210}Pb

associa-se preferencialmente ao material orgânico, silte e argila do sedimento, enquanto a sua concentração na areia é baixa. Segundo CARVALHO (1995), a concentração de ^{210}Pb em sedimentos de estuários aumenta inversamente ao tamanho dos grãos do sedimento. Assim, sedimentos com grande porcentagem de areia apresentam menor quantidade do radionuclídeo.

O ^{137}Cs é um elemento produzido artificialmente pela fissão do ^{235}U , segundo a reação:

Apesar de uma pequena quantidade do ^{137}Cs proveniente do *fallout* estar presente nos sedimentos oceânicos, 90% é encontrado na coluna d'água e a incorporação ocorre nesta interface por troca isotópica, iônica ou pela biota.

No ambiente marinho, o ^{137}Cs também apresenta uma forte afinidade ao material particulado, e pode ser transferido da coluna d'água para o sedimento por uma série de processos físico-químicos, como sedimentação de partículas insolúveis provenientes do ciclo do combustível nuclear, adsorção ou precipitação de compostos inorgânicos (carbonatos, oxi-hidróxidos ou argilas), sedimentação com a matéria húmica etc. (KANSANEN, 1991).

Nos sedimentos, o ^{137}Cs permanece fortemente adsorvido nas partículas mais finas, principalmente silte e argila, e materiais húmicos. Entretanto, em áreas costeiras, existem controvérsias em relação ao comportamento deste radionuclídeo. Alguns pesquisadores acreditam que, uma vez incorporado ao sedimento, o ^{137}Cs permanece imobilizado, apresentando baixa capacidade reativa; outros atribuem a esse elemento uma

grande capacidade de mobilidade nas águas intersticiais por troca iônica e pela reatividade das partículas (CALMET & FERNANDEZ, 1990).

A determinação da taxa de sedimentação possibilita a datação do sedimento. Esta, associada aos diferentes teores de metais pode estabelecer uma relação entre a contaminação do meio e o histórico de ocupação e industrialização de uma região.

2 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivos:

- a avaliação da aplicabilidade da suscetibilidade magnética na determinação de anomalias geoquímicas em sedimentos estuarinos;
- a determinação do histórico da contaminação do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, a partir dos registros da coluna sedimentar;
- o emprego de metais pesados como ferramenta para compreensão dos processos deposicionais no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente.

3 ÁREA DE ESTUDO

O presente estudo foi realizado no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, Estado de São Paulo, entre as latitudes de $23^{\circ}54'$ e $23^{\circ}58,1'S$ e as longitudes de $46^{\circ}16,5'$ e $46^{\circ}26'W$ (Figura 1).

Figura 1. Localização da área de estudo e dos locais de amostragem.

3.1 Características Geológicas e Geomorfológicas da Área

Na caracterização geomorfológica do Estado de São Paulo (IPT, 1981), a Baixada Santista está inserida no domínio da Província Costeira, correspondente à província fisiográfica denominada de Litoral por AB'SABER & BERNARDES (1958, *apud* IPT, 1981). Esta província corresponde à área drenada

diretamente para o mar, constituindo o rebordo do Planalto Atlântico, onde se destaca uma região serrana contínua que, à beira-mar, cede lugar a uma seqüência de planícies de várias origens (IPT, 1981). No contexto geológico regional, a área está inserida no compartimento geológico litorâneo, limitado a oeste pela Falha de Cubatão, e a leste pela Falha de Santos, compondo-se de rochas do Complexo Costeiro e da Suíte Granítica Indiferenciada (ALMEIDA & CARNEIRO, 1998) (Figura 2).

O domínio da Província Costeira subdivide-se nas subzonas Serra do Mar e Baixada Litorânea (IPT, 1981).

A subzona Serra do Mar apresenta relevo abrupto, formado predominantemente por escarpas festonadas, desenvolvidas ao longo de anfiteatros sucessivos, separados por espigões, com desníveis totais da ordem de 800 a 1200 m entre as bordas do Planalto Atlântico e as baixadas litorâneas. Este relevo em desnível acentuado apresenta alta densidade de drenagem com padrões variando de sub-paralelo a dendrítico. Nesta região serrana estão presentes vales em forma de “V”, profundamente entalhados, que condicionam a drenagem que escoar na região, e constituem-se nos núcleos exportadores dos materiais terrígenos que adentram a planície costeira santista.

A faixa de escarpas apresenta, em planta, larguras de 3 a 5 quilômetros, em média.

A subzona das Baixadas Litorâneas apresenta relevo de terrenos baixos, predominantemente planos, com baixa densidade de drenagem, de padrão meandrante, e com altitudes pouco elevadas em relação ao nível do mar atual.

LEGENDA

CENOZÓICO

- Qa (Sedimentos Aluvionares):** Aluviões em geral, incluindo areias inconsolidadas de granulação variável, argilas e cascalheiras fluviais subordinadamente, em depósitos de calha e/ou terraços.
- Qm (Sedimentos Marinhos e Mistos):** Sedimentos atuais e subatuais, incluindo terrenos arenosos praias, depósitos marinhos localmente retrabalhados por ação fluvial e/ou eólica, termos areno-siltico-argilosos de deposição flúvio-marinho-lacustre e depósitos de mangue.
- Qi (Sedimentos Continentais Indiferenciados):** Depósitos continentais incluindo sedimentos elúvio-coluvionares de natureza areno-argilosa e depósitos de caráter variado associados a encostas.
- Qc (Formação Cananéia):** Areias marinhas finas inconsolidadas frequentemente limonitizadas, com presença de esparsos leitos argilosos.

PALEOZÓICO

- COgi (Suíte Granítica Pós-tectônica – Facies Itu):** Corpos graníticos e granodioríticos alóctones, isotropos, granulação fina a grossa, com textura sub-hipidiomórfica e hipidiomórfica granular.

PRÉ-CAMBRIANO

- PSyc (Suíte Granítica Sintectônica – Facies Cantareira):** Corpos para-autóctones e alóctones, foliados, granulação fina a média, textura porfirítica freqüente, contatos parcialmente concordantes e composição granodiorítica a granítica.
- PSpX (Gr. Açungui – Complexo Pilar):** Quartzo-mica xistos, biotita-quartzo xistos, muscovita-quartzo xistos, granada-biotita xistos, xistos grafitosos, clorita xistos, sericita-biotita xistos, magnetita xistos e calcoxistos com intercalações subordinadas de filitos, quartzitos, mármore, calcossilicáticas e metassiltitos.
- PSpF (Gr. Açungui – Complexo Pilar):** Filitos, quartzo filitos e metassiltitos com intercalações subordinadas de micaxistos e quartzitos.
- PSeM (Gr. Açungui – Complexo Embu):** Migmatitos heterogêneos de estruturas variadas, predominando estromatitos de paleossoma xistoso, gnáissico ou anfibolítico, migmatitos homogêneos variados predominando os de natureza homofânica, oftalmítica e facoidal.
- AcM (Gr. Canastra – Complexo Costeiro):** Migmatitos metatexíticos de estruturas variadas predominantemente estromatíticas e oftálmicas; diatexitos, incluindo termos facoidais, oftálmicos e homofânicos de paleossomas variados e migmatitos policíclicos complexos de paleossoma xistoso e/ou gnáissico.
- AcHM (Complexo Costeiro):** chornoquitos, kinzigitos e rochas granito-gnáissicas a hiperstênio com migmatização e feldspatização sobrepostas.
- AcQ (Gr. Canastra – Complexo Costeiro):** Quartzitos, magnetita-quartzitos e quartzitos calcossilicáticos.

CONVENÇÕES

- ≡ - - - Falhamentos transcorrentes com zona de cataclase espessa quando indicado (encobertos quando pontilhados)
- Contatos geológicos

Fonte: IPT, 1981

Figura 2. Mapa geológico da área.

SUGUIO & MARTIN (1978) dividiram o litoral paulista em quatro grandes unidades (Cananéia-Iguape, Itanhaém-Santos, Bertioga-Ilha de São Sebastião e Ilha de São Sebastião-Serra de Parati), cujos limites naturais são dados pela presença de pontões do embasamento pré-cambriano. Segundo os autores, esta subdivisão contempla, ainda, uma individualização do litoral paulista em dois grandes compartimentos, com características geomorfológicas bem diferenciadas entre as planícies costeiras desenvolvidas ao longo dos eventos de variação relativa do nível do mar no Quaternário.

A planície costeira de Santos, por sua vez, tem a forma de um crescente de 40 km de extensão por 15 km de largura máxima, sendo delimitada, nas suas extremidades, pela Serra de Mongaguá ao sul, e pela parte rochosa da Ilha de Santo Amaro ao norte. Nas partes central e nordeste, a planície é drenada por uma rede de lagunas e canais de maré que delimitam as ilhas de São Vicente e Santo Amaro.

De acordo com SUGUIO & MARTIN (1978), a gênese desta planície está diretamente vinculada aos mecanismos de variação do nível marinho ocorrido ao longo do Quaternário Superior quando, nos máximos transgressivos do Pleistoceno Superior (Transgressão Cananéia - 120.000 anos A.P.), e do Holoceno (Transgressão Santos - 5.100 anos A.P.), a área foi recoberta pelas águas marinhas que atingiram, respectivamente, cotas entre 8 e 10 m e entre 4 e 5 m acima do nível atual. Na planície costeira Itanhaém-Santos, por ocasião da Transgressão Cananéia, o mar atingiu o sopé da Serra do Mar.

No intervalo entre esses máximos transgressivos, com o recuo pronunciado do nível marinho durante o Último Máximo Glacial (aproximadamente 130 metros abaixo do nível atual), que expôs totalmente as

atuais planícies costeiras e quase toda a plataforma continental paulista, foram depositados cordões arenosos sobre o conjunto de sedimentos argilo-arenosos transicionais e de areias litorâneas transgressivas.

Na planície costeira de Santos, é possível que as areias regressivas dos cordões litorâneos tenham recoberto apenas parte da planície atual.

Neste evento regressivo que teve seu máximo há cerca de 20.000 anos, os sedimentos expostos sofreram erosão, originando os vales que, durante o evento transgressivo subsequente, foram afogados, formando-se extensas lagunas onde se depositaram sedimentos argilo-arenosos, ricos em matéria orgânica. SUGUIO & MARTIN (1978) indicam, a partir de numerosas sondagens que, em certas partes da planície costeira de Santos, esses depósitos lagunares podem ter atingido até cerca de 50 m de espessura.

Ainda ao longo desse evento, ocorreu a erosão das partes mais elevadas dos cordões arenosos pleistocênicos, possibilitando a ressedimentação holocênica desses materiais erodidos.

Após o máximo transgressivo holocênico de 5100 anos A.P., quando a linha de costa recuou para seu nível atual, originou-se um segundo conjunto de cordões arenosos. Na planície costeira de Santos, à medida que o nível do mar atingia sua posição atual, foi formada, por trás desses depósitos arenosos, uma vasta laguna que foi parcialmente colmatada e colonizada pela vegetação de mangue.

3.2 Clima e Vegetação da Área

Devido às suas peculiaridades geográficas, a Baixada Santista apresenta uma característica climática bastante individualizada, no contexto estadual. Dentre os vários fatores que intervêm para a classificação dos tipos

climáticos entre as diversas estações do ano, destacam-se: temperatura, precipitação, umidade relativa do ar, evaporação, ventos etc. (CETESB, 1978).

Tomando-se por base os valores médios de temperatura do ar e da precipitação pluviométrica, a região apresenta clima tropical úmido, sem estação seca, sendo a temperatura média do mês mais frio superior a 18°C. Nota-se, entretanto, uma forte variação de um mês para outro, registrando-se, ocasionalmente, amplitudes térmicas de mais de 15°C. O total de chuvas do mês mais seco é superior a 60 mm. O índice pluviométrico desse tipo de clima ultrapassa 1500 mm anuais. A temperatura média do mês mais quente é de 24°C, nos meses de janeiro e fevereiro, sendo esses também os meses de maior precipitação pluviométrica. Ocorrem, às vezes, ondas de calor com extremos de 38°C, e temperaturas máximas superiores a 35°C ocorrem em qualquer estação do ano. As temperaturas mínimas inferiores a 10°C verificam-se, freqüentemente, no inverno, geralmente em julho. Vale ressaltar que toda a dinâmica climática regional é controlada pela participação dos sistemas atmosféricos. Na maior parte do tempo, o anti-ciclone semi-fixo do Atlântico Sul, que dá origem à massa tropical Atlântica, controla o clima de Santos, sendo que no verão ela torna-se mais instável, devido à forte insolação no período.

A massa de ar polar fria e seca, originária da Antártida, adquire características de Polar Marítima durante sua trajetória e, quando do avanço dessa massa de ar, ocorrem perturbações no tempo, ocasionando chuvas torrenciais persistentes e forte nebulosidade. Essas frentes frias são acompanhadas de ventos predominantes do sul, que substituem por alguns dias a circulação prevalecente do quadrante leste.

A Baixada Santista apresenta, em termos de chuvas, média anual entre 2000 e 3000 mm, enquanto que para a evapotranspiração a média anual oscila entre 1000 e 1100 mm, e a temperatura média, entre 20,7°C e 22,0°C.

Outro elemento de grande importância na caracterização climática é a pressão atmosférica. Verifica-se que ao longo do ano a pressão apresenta um mínimo em janeiro e um máximo em julho, variando inversamente com a temperatura. Observa-se que os altos valores extremos ocorrem durante o inverno; porém, os baixos valores extremos variam irregularmente, estando mais associados às perturbações climáticas que à oscilação térmica anual.

Com relação aos ventos, predomina a situação de calmaria; ventos de sul ocorrem durante todo o ano, mesmo no verão, enquanto que ventos de noroeste são menos freqüentes.

A comunidade vegetal, de Mongaguá a Bertioga, pode ser dividida em vários “habitats”, caracterizados pelos diferentes tipos de vegetação que neles ocorrem: a zona do litoral arenoso, a zona dos brejos de água doce, a zona do mangue, e a zona dos morros e da escarpa da Serra do Mar (CETESB, 1978).

Zona do Litoral Arenoso ou “Habitat” da Praia - constituída pelas áreas arenosas que nunca são inundadas e nem estão em contato com a água salobra. Pode ser dividida em duas sub-zonas distintas: a faixa voltada para o mar, de vegetação pioneira ou vegetação das dunas, caracterizada por plantas halófitas: *Spartina ciliata*, *Philoxerus portulacoides*, *Hydrocotyle umbellata* etc.; e a faixa de vegetação de restinga, constituída por uma cobertura mais densa e mais desenvolvida, com arbustos e árvores perenes *Tibouchina holosericea*, *Chrysobalanus icaco*, *Cordia verbenacea* etc. Esta subzona foi extensivamente

alterada, nas últimas décadas, pelo plantio de bananeiras, principalmente, e de hortaliças, em menor escala.

Zona dos Brejos de Água Doce - situam-se em depressões inundadas na época das chuvas, entre pequenas lagoas e riachos que não são atingidos pela água salgada. As ervas mais comuns são: *Tipha dominguensis*, Ciperáceas e Gramíneas, assim como *Tabebuia umbellata*, *Calophyllum brasiliense* etc. Em água doce, são encontradas, com frequência, *Salvinia* spp., *Eichornia crassipes*, *Cyperus giganteus*, *Nymphaea* spp. etc.

Zona do Mangue - constituída pelas regiões ao redor de lagoas ou rios, nas quais há um depósito de aluvião exposto, periodicamente coberto por água salobra. Esta área é geralmente uma faixa larga, cuja vegetação de cobertura está sujeita aos efeitos da inundação periódica de água salgada e constitui o "habitat" de mangue.

Os manguezais da região, que representam cerca de 43% dos 231 km² de manguezais da costa paulista (HERZ, 1987), também foram significativamente alterados. Um levantamento do estado de conservação dos manguezais nesta região, baseado em fotografias aéreas do período compreendido entre 1958 e 1989, demonstrou que 44% (58 km²) dos manguezais originalmente existentes na Baixada Santista encontravam-se degradados e 16% (20 km²) haviam sido aterrados para ocupação urbana ou industrial, sendo que apenas 40% (53 km²) mantinham-se em bom estado de conservação, a maioria na região de Bertioga. A partir dos dados de estrutura dos bosques de mangue e do seu nível de contaminação por metais pesados (levantados no período entre 1982 e 1984, em 33 pontos da Baixada Santista), foram identificados locais com elevada contaminação por metais pesados e

bosques de mangue bastante alterados pela poluição (RODRIGUES & ROQUETTI-HUMAYTÁ, 1988; CETESB, 2001).

As plantas do mangue estão adaptadas essencialmente a dois fatores: o teor salino e a carência de oxigênio no solo. A falta de aeração do solo tem como determinante primordial sua inundação periódica pela água do mar. As plantas que por aí medram têm, portanto, seus sistemas radiculares modificados, para se adaptarem a estas condições, com raízes-escora ou pneumatóforos. O mangue propriamente dito caracteriza-se pela ausência de vegetação herbácea.

A composição florística do manguezal da Baixada Santista é muito semelhante a todos os demais no Oceano Atlântico, com poucas espécies. As predominantes são: *Rhizophora mangle*, o “mangue verdadeiro”, *Avicenia schaueriana*, o “mangue siriuba”, e *Laguncularia racemosa*, o “mangue branco”. A primeira é muito usada como lenha ou para carvão; a segunda é importante fonte de tanino para a indústria de couros, com um teor de 36% na casca.

Sobre esses vegetais vivem muitas epífitas, incluindo-se algas, sobre as raízes e pneumatóforos.

Zona dos Morros e da Escarpa da Serra do Mar - essas áreas foram desprovidas da vegetação primitiva. As espécies mais comuns são as seguintes: árvores: *Alchornea triplinervia*, *Bathysa stipulata*, *Euterpe edulis*, *Tibouchina pulchra* etc.; arbustos: *Cyathea schanschin*, *Geonoma gamiova*; lianas: *Abuta silloana*, *Philodendron* spp.; epífitas: *Hilia parasitica*, *Philodendron* spp.; *Rhipsalis* spp.; ervas: *Anthurium* spp., *Lycopodium cernuum* etc.

3.3 Dinâmica de Sedimentação no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente

Em relação à circulação, o Sistema Estuarino de Santos e São Vicente é constituído por quatro compartimentos, determinados em função do padrão de circulação existente: Baía de Santos, Canal de Santos, Canal de São Vicente e Canal de Bertiooga. A onda de maré é simidiurna e se propaga simultaneamente pelos canais de Santos e São Vicente e pelo Canal de Bertiooga, de modo que as amplitudes médias variam entre 27 cm na quadratura e 123 cm na sizígia (HARARI *et al.*, 1990)

O atual modelo de circulação e sedimentação no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente foi proposto por FÚLFARO & PONÇANO (1976), que aí realizaram estudos sedimentológicos, objetivando a determinação da faciologia do fundo, bem como as principais tendências de movimentação desses sedimentos.

No alto estuário, as águas dos rios provenientes da Serra do Mar adentram o estuário, em especial na região do Canal do Porto, originando um predomínio de fluxo unidirecional que se propaga em direção à baía.

De acordo com FÚLFARO & PONÇANO (1976), o Sistema Estuarino de Santos e São Vicente é uma região de grande equilíbrio no que se refere à sedimentação, onde taxas elevadas ocorrem apenas localmente, destacando-se as extremidades sul dos canais de São Vicente e do Porto, junto à desembocadura da baía, o Canal de Bertiooga e o Largo do Canéu.

3.4 Condicionantes Antrópicos do Entorno da Área

Os processos de urbanização e industrialização da Baixada Santista interferem diretamente nos equilíbrios naturais. O principal resultado da

atuação antrópica é a aceleração dos processos de remoção de solos, seja por meio da construção de rodovias, ferrovias e núcleos habitacionais no sopé e encostas da Serra do Mar, seja pela eliminação de vegetação e terraplenagem extensiva em áreas da planície costeira. Além disso, deve-se salientar a possibilidade de mudança das condições químicas das águas superficiais, pelo lançamento de resíduos industriais, o que causa alterações na dinâmica de deposição de sedimentos finos. A abertura de canais e a secagem de manguezais por redes de drenagem artificiais devem, também, ser considerados, já que modificam, ao menos localmente, os processos de remoção e deposição de sedimentos.

3.4.1 As atividades portuárias

Nas áreas portuárias, em função da intensa movimentação, em termos de volume e tipos de cargas embarcadas e desembarcadas, estima-se que 97% dos resíduos gerados nesses locais não têm destino adequado, sendo parte lançada no mar e parte incinerada sob condições precárias. Existem, também, os riscos potenciais nas áreas destinadas a movimentação e armazenagem de mercadorias, como fertilizantes, granéis sólidos e líquidos, inflamáveis, corrosivos e tóxicos, nos cais de Saboó, Alemoa, e Ilha Barnabé. As operações de limpeza de tanques, lavagem de porões, despejos de navios atracados no porto e as perdas de substâncias nas operações de carga e descarga também contaminam as águas (CETESB, 1985).

Para permitir o tráfego de navios de grande porte, é mantido, no Canal do Porto e no Canal de Piaçagüera – estendendo-se da Ponta da Praia até a COSIPA – um canal de 5,2 km de comprimento, 100 m de largura e 12 m de profundidade. As atividades de dragagem e disposição do material dragado

têm sido alvo de intensas discussões visando à minimização de seus efeitos sobre o ambiente. Assim, o canal não é dragado desde 1996, comprometendo alguns trechos de maior acúmulo de sedimento.

3.4.2 O parque industrial de Cubatão

A proximidade da região metropolitana de São Paulo, a construção de uma desenvolvida infraestrutura de transporte rodoviário, ferroviário e portuário, e a disponibilidade local de água e energia elétrica levaram, a partir da década de 50, à implantação de diversas indústrias de base (siderurgia, petroquímica, fertilizantes) em meio a uma ampla rede de canais estuarinos e extensos manguezais, confinados entre o oceano e as escarpas da Serra do Mar. Esta atividade industrial, de alto potencial poluidor, fez do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente um grande receptor de resíduos tóxicos e efluentes líquidos contaminados. (CETESB, 1978; TOMMASI, 1979; CETESB, 2001).

3.4.3 O sistema de esgoto

Outra importante fonte de contaminação para as águas da região é o sistema de disposição oceânica de esgotos de Santos/São Vicente, que está em operação desde 1978, e consiste em uma estação de pré-condicionamento (EPC) e um emissário submarino. A estação foi projetada para uma vazão máxima de 7000 l/s.

Embora a maior parte do esgoto doméstico das cidades de Santos e São Vicente seja disposta pelo emissário submarino, ocorre ainda na Baixada um grande aporte direto e/ou indireto de esgotos para o estuário, em virtude do lançamento proveniente de ocupações existentes nas margens e de esgotos clandestinos (ABESSA, 2002).

3.4.4 A disposição irregular de resíduos sólidos

Na década de 70, iniciou-se a deposição de resíduos sólidos gerados no município de Santos, no bairro do Alemoa. O descarte de lixo a céu aberto ao longo dos anos subseqüentes transformou o bairro no lixão do Alemoa, local de disposição de resíduos sólidos domésticos, que atingiu sua capacidade máxima e, apesar de uma decisão judicial de 2002 que proibiu o descarte de lixo na região, sua atividade não havia sido interrompida até o ano de 2003 (MARTINS, 2005).

Segundo a CETESB (1985), na década de 80, cerca de 90% do lixo recolhido pelas prefeituras da Baixada Santista era disposto em aterros recobertos por sedimento ou em lixões a céu aberto. Em relatório divulgado mais recentemente por essa agência (CETESB, 2001), os aterros sanitários e principalmente os lixões foram considerados fontes de alto risco, que contribuem para a contaminação do sistema estuarino. Soma-se a esses resíduos o material gerado pelo porto, resultante da manipulação e estocagem de cargas. A parte não recolhida dos resíduos é lançada diretamente no ambiente ou incinerada.

3.5 Fontes de Metais na Área

O Pb geralmente está associado à indústria de extração, beneficiamento e fundição do metal, e ocorre como contaminante em efluentes de indústrias de refino de petróleo, petroquímicas e siderúrgicas, entre outras. Em Cubatão, as principais fontes industriais detectadas são a RPBC-PETROBRÁS e a Ultrafértil-CB, que lançam seus efluentes no rio Cubatão, apesar das concentrações de Pb encontradas nos efluentes na primeira serem até 100 vezes superiores às encontradas na segunda. Já os efluentes da Cosipa e da Dow Química são lançados diretamente no estuário de Santos. Como outras fontes potenciais, existem o lixão de Pilões, local de disposição irregular de resíduos industriais contaminados, o canal de fuga da Usina Henry Borden e a DTCS-Cubatão. Esta última possui resíduos de Pb enterrados de forma irregular em área próxima ao terminal, sendo ainda desconhecidos os riscos para o solo e as águas subterrâneas (CETESB, 2001).

Por tratar-se de metal de amplo emprego industrial e doméstico, inclusive como fungicida e algicida para piscinas (na forma solúvel de sulfato de cobre) e na forma metálica (tubulações, utensílios e fiação), o Cu está presente no lixo doméstico e nos esgotos em geral. Na indústria, o Cu é encontrado habitualmente em refinarias, siderúrgicas e indústrias de papel e celulose. Na Baixada Santista, o metal é detectado em efluentes da Companhia Santista de Papel, RPBC-PETROBRÁS, Cosipa, Dow Química e de alguns terminais portuários de granéis líquidos. O Cu também está presente no chorume de lixões e aterros sanitários e nos esgotos lançados no mar e nos estuários (CETESB, 2001).

O Cr está presente como contaminante ou insumo em diversos

processos industriais. Uma vez que é utilizado como anti-corrosivo em sistemas de resfriamento, está presente em tijolos refratários utilizados no revestimento de fornos e em ligas metálicas. Sais de Cr têm amplo emprego em curtumes, laboratórios e na indústria química em geral. O metal é encontrado também em efluentes líquidos de siderúrgicas, refinarias, indústrias de fertilizantes e de celulose e papel (CETESB, 2001).

Na região da Baixada Santista, sais de Cr foram largamente utilizados como anti-corrosivo nos sistemas de resfriamento de grande parte das indústrias, provocando um aporte significativo do metal para o sistema hídrico Pompéia. Em Cubatão, os sais de Cr foram substituídos por outras substâncias menos nocivas ao ambiente, a partir da implantação do programa de controle da poluição, em 1984. Mesmo após sua substituição, o Cr ainda foi detectado em efluentes da RPBC-PETROBRÁS, Carbocloro e Cosipa, bem como nos resíduos depositados no lixão de Pilões. Nos sedimentos, as maiores concentrações de Cr encontram-se próximas ao local de lançamento dos efluentes da Cosipa e no rio Piaçagüera, onde os valores variam entre 23 e 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Na região sob influência da Cosipa, em trabalho da CETESB de 1997, foram encontradas concentrações de Cr de até 106 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (CETESB, 2001).

O uso do Zn, em sua forma metálica ou em sais do metal, é comum nos mais diversos ramos industriais. Na Baixada Santista, o Zn é encontrado nos efluentes de grande parte das indústrias, dos terminais e em áreas contaminadas da região. Além do uso industrial, o Zn está presente nas habitações (telhas, utensílios) e em produtos diversos, ocorrendo, portanto, no lixo e nos esgotos domésticos (CETESB, 2001).

3.6 O Processo de Controle da Poluição

O processo de degradação dos ecossistemas costeiros e os efeitos deletérios da poluição começaram a ser revertidos somente a partir de 1984, quando deu-se início a um intensivo programa de controle da poluição do ar, das águas e do solo, no pólo industrial de Cubatão, envolvendo investimentos da ordem de US\$ 800 milhões. Entre diversas ações realizadas pelo "Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão" levado a efeito pela CETESB, destacou-se a implantação de sistemas de tratamento de efluentes industriais em todas as fábricas da região, resultando na acentuada redução da carga de poluentes para o sistema hídrico (Tabela 1). Observou-se, então, um gradativo processo de recuperação dos ecossistemas aquáticos e estuarinos, com o aumento da diversidade de aves e organismos aquáticos e a intensificação da pesca.

Tabela 1. Redução do lançamento de poluentes industriais de Cubatão nos rios e estuários, em toneladas por ano (CETESB, 2001).

POLUENTES	1984 (ton/ano)	1994 (ton/ano)	REDUÇÃO (%)
Carga orgânica	22.678	1.547	93
Metais pesados	1.467	44	97
Fluoreto	1.276	100	92
Fenóis	27	6	78
Resíduos sedimentáveis	216	22	90

A redução da emissão de alguns dos poluentes industriais (metais pesados e carga orgânica) para o ambiente aquático na Baixada Santista, a partir de meados da década de oitenta, foi resultante principalmente das atividades de (CETESB, 2001):

- a) implantação de sistemas de controle da poluição exigidos pela CETESB;
- b) desativação de plantas industriais por obsolescência, questões de natureza econômica ou por problemas de poluição;
- c) modernização tecnológica;
- d) aumento do nível de recirculação da água utilizada no processo produtivo.

3.7 Trabalhos Anteriores Realizados na Região de Santos

Há uma grande quantidade de estudos ambientais na região de Santos, e a contaminação do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente por elementos e compostos químicos provenientes de fontes antrópicas vem sendo estudada desde a década de 70, com a criação da CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo). Iniciou-se, então, um rígido monitoramento dessa região quanto à dispersão de poluentes, tanto de natureza orgânica como inorgânica.

O estudo da CETESB, de 1978, em convênio com o Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo - IO/USP registrou a ocorrência de metais pesados no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente e na Baía de Santos, verificando que em diversos locais dessas regiões, os teores de Pb e Hg na água igualavam-se ou superavam o valor permitido pela legislação. Constatou-se a existência de um gradiente de contaminação dos metais estudados; destes, apenas o Zn não apresentou contaminação ambiental nas áreas estudadas.

TOMMASI (1979) observou que, no interior do Canal de Santos, ocorreram níveis mais elevados de Hg nos sedimentos do que na área da Baía

de Santos. Em estudo realizado por PREGNOLLATO *et al.* (1979), foi detectada a presença de Hg em todas as 40 amostras de água analisadas; porém, em 38 delas, o nível foi inferior a 0,10 mg/kg e nas 2 restantes, entre 0,15 e 1,00 mg/kg.

A CETESB (1980) realizou um estudo da contaminação por metais pesados do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente e da Baía de Santos. Foram analisados teores totais de Cu, Pb, Zn, Hg, Cd e Cr em água, sedimento e organismos, tendo sido detectada uma contaminação incipiente dos metais nos compartimentos analisados.

PEREIRA (1980) estudou as concentrações de Cu, Pb, Hg e Cr total, nos compartimentos biótico e abiótico do sistema. Os resultados obtidos indicaram que os padrões de acumulação dos metais pesados nos músculos e vísceras dos organismos marinhos analisados variaram de acordo com o hábito alimentar de cada espécie, local de amostragem e metal considerado.

Segundo TOMMASI (1982), os teores determinados de Hg, Zn, Cd, Cu e Pb na Baía de Santos apresentaram-se elevados, tanto na água como no sedimento de fundo, indicando significativa poluição metálica.

FÚLFARO *et al.*, (1983) fizeram uma abordagem em relação aos elementos Sm, La, Br, Th, Cr, Co, Fe, Al e Zn, nos sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente e da Baía de Santos. Concluíram que as altas concentrações dos elementos estudados nessa região indicam uma clara influência antrópica. Segundo esses autores, uma maior concentração desses metais seria decorrente de uma forte influência do Complexo Industrial de Cubatão, mas a influência dos despejos domésticos não deveria ser descartada.

A síntese realizada por SILVA *et al.* (1983), para os anos de 1976 a 1980, constatou que, dentre as 112 determinações de Hg efetuadas nas águas da Baía de Santos, 53 apresentaram valores iguais ou superiores ao limite máximo permissível para preservação aquática de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, segundo a legislação, sendo que o valor mais elevado atingiu $1,35 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou seja, 13,5 vezes o valor recomendado.

Estudos posteriores de TOMMASI (1984), em amostras de águas (dezembro de 1974) e de sedimentos (fevereiro a julho de 1975), constataram que uma fração considerável das amostras ultrapassou o limite permissível de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

BOLDRINI & NAVAS-PEREIRA (1987) analisaram os metais Cu, Pb, Zn, Hg, Cd e Cr em água, sedimento e peixes. De todos os metais analisados, o Hg foi o único que apresentou teores elevados na musculatura dos peixes estudados, enquanto que os valores médios de Cd na águas mostraram um certo grau de contaminação. Os autores concluíram que o Alto Estuário era o local mais contaminado.

De acordo com PFEIFFER *et al.* (1988), as altas concentrações dos elementos metálicos Pb, Cd, Zn, Cu, Cr e Hg na Baía de Santos provêm do Complexo Industrial de Cubatão e da ocupação urbana desta região.

BOLDRINI (1990) apresentou um estudo sobre a contaminação por Hg realizado pela CETESB desde 1974. Esse estudo demonstrou que, embora em alguns casos não se tenha evidenciado o Hg na água, no sedimento as concentrações estiveram acima dos limites recomendados para a preservação da vida aquática.

A presença de contaminantes na biota da região de Cubatão foi detectada em avaliações anteriores. Segundo estudos da CETESB (1990) e EYSINK *et al.*, (1991), foram detectados Cd, Pb, Cu, Hg e Zn em peixes e crustáceos em concentrações acima dos limites máximos permissíveis para o consumo humano, inclusive em níveis mais elevados do que aqueles detectados em 1978 (CETESB, 1978). No corpo receptor, 12% das amostras de rio Cubatão analisadas apresentavam teores detectáveis de Pb. Em um dos pontos, foram encontrados $200 \mu\text{g.L}^{-1}$, uma concentração 6,7 vezes maior do que o limite recomendado para a preservação da vida aquática. Os sedimentos coletados no rio Cubatão foram classificados como sendo altamente poluídos por As, Pb, Hg e Zn (CETESB, 1990).

Levantamentos realizados nos anos de 1997 e 1998, por PRÓSPERI *et al.* (1998), indicaram acumulação de metais pesados (Cd, Pb, Cr, Hg, Ni e Zn) nos sedimentos dragados do canal portuário de Santos e, portanto, potencialmente disponíveis para a cadeia trófica.

O estudo realizado por BONETTI (2000), constatou que os sedimentos encontravam-se poluídos por Zn, Hg e Cu. Segundo a autora, a atividade portuária, os processos de dragagem e o vazamento de óleo poderiam ser uma fonte de poluição crescente de metal para o sistema.

O estudo realizado por SIQUEIRA & BRAGA (2001) confirmou a contaminação por Hg, oriundo principalmente do Complexo Industrial de Cubatão. Os autores identificaram, também, uma associação desse metal com despejos domésticos lançados pelo emissário submarino na Baía de Santos.

SIQUEIRA *et al.* (2001) fizeram uma avaliação dos metais Pb, Cu e Cr total e determinaram a especiação do Fe na forma férrica, ferrosa e total, na

água de superfície, de fundo, e no sedimento, em marés de quadratura e sizígia. Os teores de Pb, Cu, Cr e Fe na forma total ultrapassaram os valores restritivos mencionados pela literatura especializada, em quase todos os pontos dos sistemas estudados.

SIQUEIRA *et al.*, (2001) confirmaram uma correlação dos metais Pb, Zn e Fe com a matéria orgânica nos sedimentos. Os metais que mais se acumularam foram Pb, seguido do Zn e do Fe. Os fatores de enriquecimento confirmaram esta ordem de distribuição. Esse trabalho evidenciou também que os picos dos teores dos metais foram coincidentes com os maiores conteúdos de matéria orgânica.

APRILE *et al.*, (2001) aplicaram o modelo de LOICZ (*Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone*) e concluíram que o sistema de Santos está em estado conservativo para salinidade e não-conservativo para o fluxo de alguns metais pesados (Pb, Cu e Cr totais) e carbono orgânico dissolvido (COD).

FERRER & HYPOLITO (2001) realizaram estudo abordando a geoquímica do Hg no estuário de Cubatão. Para esses autores, as condições de Eh e pH das águas, quando correlacionadas com o sedimento e lodo, além de indicar um ambiente favorável para a ocorrência de Hg na forma aquosa, também mostram que ele pode se fixar pela reação com sulfeto ou se ionizar, ligando-se a partículas sólidas. Verificou-se que no sedimento, com aumento da quantidade de matéria orgânica, há um incremento no teor de Hg retido, e no lodo o mercúrio varia com pequenas alterações em função dos teores de matéria orgânica.

Segundo a CETESB (2001), a contaminação da água, sedimento e organismos aquáticos no sistema está relacionada com as fontes potenciais de

poluentes existentes na região. Os dados mostraram que essa região ainda continua impactada por metais pesados e outros compostos.

SIQUEIRA & BRAGA (2002) estudaram a biodisponibilidade de Pb, Zn e Cu nos sedimentos e avaliaram a distribuição desses metais em função da sazonalidade. Os teores dos metais associados à fração mobilizável apresentaram altas concentrações para a biota.

ABESSA (2002) avaliou a qualidade dos sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, encontrando os maiores níveis de metais no interior do estuário, próximo ao emissário submarino de Santos e no leste da Baía de Santos.

HURTADO (2003) estudou sedimentos superficiais do Estuário Santista e do Canal de Bertioga e associou a dinâmica de sedimentação atual à contaminação por metais na região.

SIQUEIRA *et al.* (2003) fizeram uma avaliação geoquímica ambiental, em função do aporte de matéria orgânica (carbono orgânico) e contaminantes inorgânicos (Hg e As) associados aos sedimentos de fundo dessa região. Este estudo evidenciou que há uma tendência do Hg e do As serem adsorvidos pela matéria orgânica, formando assim complexos organo-metálicos, segundo as correlações determinadas. Ainda para esses autores, a distribuição desses elementos químicos nos sedimentos de fundo da região parece ser influenciada pelos efluentes locais, pela circulação de água no sistema e pelos parâmetros físicos e físico-químicos.

SIQUEIRA (2003) estudou elementos maiores, menores e traços em sedimento superficial, e encontrou teores consideráveis de Pb, Zn, Cu e Li, na fração biodisponível, e Hg, Ar, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, V e Li na fração total.

AGUIAR (2005) avaliou o Sistema Estuarino de Santos e São Vicente quanto a características biogeoquímicas, processos de remoção e absorção de fósforo inorgânico dissolvido, teores de Pb dissolvido e sedimentar, transporte de propriedades e variação espacial e temporal. Para tanto, foram analisados coluna d'água e sedimentos de superfície de fundo. Os teores de Pb encontrados no sedimento estavam abaixo do limite máximo permitido pela legislação de proteção ambiental brasileira.

MARTINS (2005) determinou as concentrações de hidrocarbonetos em sedimentos de testemunhos coletados no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, traçando o histórico da contribuição destes compostos no último século. O autor verificou, ainda, a correlação entre as concentrações de hidrocarbonetos e a suscetibilidade magnética do sedimento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução dos objetivos propostos, foram estudados três testemunhos, coletados em áreas francamente deposicionais do sistema estuarino.

4.1 Coleta dos Testemunhos

Os locais de coleta foram o Largo de Santa Rita (testemunho SR), o Rio Casqueiro (testemunho CS) e o Largo do Canéu (testemunho CN), localizados, respectivamente, próximos ao terminal petrolífero do Alemoa, ao lixão do Alemoa e ao Canal de Piaçagüera (Figura 1).

A amostragem foi efetuada com testemunhador vibro corer pertencente ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo - IOUSP e tubos de PVC de três polegadas de diâmetro.

4.2 Análise da Variação da Suscetibilidade Magnética

Após a coleta, os testemunhos foram analisados quanto à variação da suscetibilidade magnética, em um perfilador Bartington MS2C, numa frequência de 0,565 kHz. O tempo de leitura para cada subamostra de 2,5 cm foi de 11 segundos.

Os perfis de suscetibilidade magnética prestaram auxílio na seleção das seções de interesse para o estudo do histórico da poluição da área por metais magnéticos, assim como na escolha das subamostras utilizadas para a determinação da taxa de sedimentação.

4.3 Subamostragem

Os testemunhos foram abertos e descritos quanto a textura, cor e estrutura, e subamostrados a cada dois centímetros, na proximidade da superfície, onde era maior a suscetibilidade magnética, e em intervalos maiores, onde tanto a suscetibilidade magnética como a textura e a cor do sedimento eram constantes. As subamostras foram acondicionadas em recipientes plásticos, identificadas e congeladas, permitindo a preservação de suas propriedades até o momento das análises laboratoriais.

4.4 Análise Granulométrica

A análise da granulometria do sedimento fornece informações sobre fonte e dispersão dos sedimentos, podendo ser inferidas relações com o regime de maré e com processos fluviais e de ondas na distribuição sedimentar (BRYCE *et al.*, 1998).

A determinação das características granulométricas foi feita por meio de análise em sedimentômetro Malvern 2000. A análise granulométrica foi

realizada no Laboratório de Sedimentologia do IOUSP, após a eliminação do carbonato biodetrítico.

A escala granulométrica utilizada foi a de Wentworth, com os correspondentes valores de ϕ ($-\log_2$ (mm)). A escala ϕ apresenta vantagens quando, durante a análise granulométrica, os intervalos escolhidos são regulares (SUGUIO, 1973). Os parâmetros granulométricos diâmetro médio e desvio padrão gráfico inclusivo foram determinados segundo as fórmulas de FOLK & WARD (1957), e permitiram a identificação de variações na energia deposicional.

Outra função da análise granulométrica do sedimento é prestar auxílio à determinação da taxa de sedimentação, ao permitir a correção dos valores determinados por meio da normalização pelo teor de argila.

4.5 Análise do Conteúdo em Carbonato Biodetrítico

Cerca de 10 g de amostra de sedimento seco foram acidificados por 12 horas com ácido clorídrico diluído a 10%, e então secos em estufa a 60°C. O conteúdo de CaCO_3 foi determinado pela diferença de massa antes e após a acidificação.

A eliminação do CaCO_3 é necessária para que não haja interferência do carbono do carbonato na determinação do teor de carbono orgânico.

4.6 Análise do Conteúdo em COT (Carbono Orgânico Total), e do Nitrogênio e Enxofre Totais

Os conteúdos em carbono orgânico, e nitrogênio e enxofre totais foram determinados por meio da utilização de analisador LECO CNS2000. 0,2 g de sedimento liofilizado foram tratados com 20ml de HCl 10%, para remoção de carbonato de cálcio (carbono inorgânico), e então, secos e analisados. Para a

calibração do equipamento, utilizou-se o padrão de sulfametazina LECO (C_{51,78%}, H_{5,05%}, N_{20,13%} e S_{11,52%}).

Esta análise permitiu a identificação da natureza da matéria orgânica (razão C/N) e variações no potencial de oxi-redução no fundo (razão C/S) (STEIN, 1991; MEYERS, 1997; ETCHEBER *et al.*, 1999).

4.6.1 Identificação da fonte da matéria orgânica por meio da razão C/N

A razão C/N, determinada pela análise elementar da matéria orgânica, tem sido largamente utilizada na distinção entre matéria orgânica sedimentar originada de algas e de plantas terrestres (PRAHL *et al.*, 1980; ISHIWATARI & UZAKI, 1987; JASPER & GAGOSIAN, 1990; PRAHL *et al.*, 1994; MEYERS, 1997). Além de indicar a fonte da matéria orgânica, a razão C/N indica o valor nutricional e o grau de alteração biológica e diagenética da matéria orgânica (TYSON, 1995). A razão C_{org}/N_{org} é um indicador do conteúdo protéico, sendo as proteínas os componentes mais importantes dos organismos vivos a conterem nitrogênio. Junto com os carboidratos e lipídeos, as proteínas representam a maior parte da matéria orgânica de organismos vivos. Animais geralmente contêm mais proteínas do que vegetais, e algas marinhas, mais do que vegetais terrestres superiores (MÜLLER, 1975 *apud* MÜLLER & MATHESIOUS, 1999). Assim, as razões C/N de organismos planctônicos geralmente variam entre 4 e 7 (BORDOVSKIY, 1965; MÜLLER & MATHESIOUS, 1999). O zooplâncton e o fitoplâncton apresentam razões C/N médias entre 5 e 6 (REDFIELD *et al.*, 1963; BORDOVSKIY, 1965; MÜLLER & MATHESIOUS, 1999). Organismos bentônicos e bactérias são, geralmente, muito ricos em proteínas, apresentando razões C/N próximas a 4,2 e 4,1 (BORDOVSKIY, 1965; MÜLLER & MATHESIOUS, 1999).

Vegetais superiores, responsáveis pela maior fração de matéria orgânica em ambientes terrestres e costeiros, contêm menos de 20% de proteína e, conseqüentemente, apresentam altas razões C/N. Vegetais terrestres contêm apenas 1-10% de proteínas, e apresentam razões C/N iguais ou superiores a 30 (NAKAI, 1986 *apud* MÜLLER & MATHESIUS, 1999). Valores entre 20 e 200 são considerados típicos para a matéria orgânica continental (HEDGES *et al.*, 1986).

A aplicação das razões C/N é particularmente útil em regiões costeiras. O reservatório de matéria orgânica em estuários e outros ambientes costeiros engloba um espectro de material dissolvido, coloidal, e particulado introduzido no sistema, provindo de várias fontes, incluindo sedimentos fluviais e componentes marinhos alóctones. Estes sedimentos são misturados à biomassa autóctone, derivada da produção primária planctônica e bentônica, na zona costeira. Aportes adicionais provêm da vegetação costeira e de fontes antropogênicas. A variação da importância destas fontes determina a razão C/N dos sedimentos (MÜLLER & MATHESIUS, 1999).

4.7 Determinação da Taxa de Sedimentação

A determinação da taxa de sedimentação foi executada por análises de emissão gama de radionuclídeos naturais e antropogênicos de meia-vida curta.

Resultados já existentes de análises radiométricas (FIGUEIRA *et al.*, 2004) foram complementados com novas análises de espectrometria gama, de forma a refinar os dados obtidos e fornecer uma taxa de sedimentação mais precisa - as análises, que haviam sido realizadas até a profundidade de 20 cm, foram complementadas até maiores profundidades, de acordo com a variação da suscetibilidade magnética.

Para a execução das análises concernentes a este estudo, foram utilizados os equipamentos do laboratório de espectrometria gama do IOUSP, que compreendem espectrômetros gama com detector de germânio hiper-puro (EGG/Ortec – GMX 25190 P e GMX 50 P), analisadores multicanais e eletrônica associada. Para as análises dos espectros obtidos foi utilizado o software MAESTRO II[®] da EGG/Ortec. Esses detectores são adequados ao estudo de taxas de sedimentação, pois possuem alta sensibilidade para medição de radionuclídeos com radiação gama de baixa energia (<100 keV), possuindo baixa radiação de fundo e alta eficiência de contagem.

4.7.1 Métodos instrumentais de análise de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs por espectrometria gama em amostras de sedimentos

Para a determinação de ^{226}Ra , por meio da emissão gama do ^{214}Bi ($E_\gamma = 609 \text{ keV}$) é necessário que se estabeleça o equilíbrio entre o ^{222}Rn , intermediário na cadeia, e o ^{226}Ra . Segundo CANET & JACQUEMIN (1990) cerca de 80% do equilíbrio permanece em amostras sólidas e esta relação é obtida totalmente após 20 dias da preparação da amostra. Desta forma, após a secagem, homogeneização e acondicionamento das amostras nos recipientes para detecção, estas são guardadas por cerca de 20 dias e, em seguida, submetidas ao detector para a determinação dos radionuclídeos.

A análise do branco dá-se por meio da contagem de um pote plástico vazio no mesmo tempo estabelecido para as amostras; para cada energia tem-se um valor considerado como a radiação de fundo ou *background*. Este valor é então subtraído da contagem da amostra, procedendo-se, então, a determinação da sua atividade.

4.7.1.1 Determinação de ^{210}Pb

O ^{210}Pb é determinado por meio da emissão de seus raios gama (47 keV). Este método requer um detector sensível a raios gama de baixa energia, com baixa radiação de fundo e alta eficiência de detecção. Além disso, a análise necessita de um estudo detalhado para correção da atenuação da radiação por auto-absorção, o que deve ser feito para cada matriz estudada. Para esta correção, foi utilizada uma fonte pontual de ^{241}Am .

O fator de auto-absorção para cada amostra foi determinado segundo a Equação 4:

$$F = \frac{\ln\left(\frac{A}{N}\right)}{\left(\frac{A}{N}\right) - 1} \quad (4)$$

onde: F: fator de auto-absorção;

A: número de contagens do ^{241}Am , com a amostra (cps);

N: número de contagens do ^{241}Am , sem a amostra (cps).

A atividade de ^{210}Pb por espectrometria gama foi determinada como indicado na Equação 5:

$$A_{^{210}\text{Pb}} = \frac{(C \times F) - BG}{t \times m \times e_{^{210}\text{Pb}}} \quad (5)$$

onde: $A_{^{210}\text{Pb}}$: atividade do ^{210}Pb na amostra ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$);

C: número de contagens do ^{210}Pb na amostra;

F: fator de auto-absorção calculado pela Equação 4;

BG: número de contagens da radiação de fundo na região do ^{210}Pb (47 keV);

t: tempo de contagem da amostra, em segundos;

m: massa da amostra, em quilogramas;

$\epsilon_{210\text{Pb}}$: eficiência do detetor para ^{210}Pb .

4.7.1.2 Determinação de ^{226}Ra

A análise direta de ^{226}Ra por meio da sua radiação gama é muito complexa, pois, embora este emita um raio gama de 186 keV, a sua intensidade é baixa (cerca de 4%), além de sofrer a interferência do pico do ^{235}U , de 185,7 keV. Outra forma de se analisar o ^{226}Ra por espectrometria gama é por meio dos seus produtos de decaimento ^{214}Bi , com pico de 609 keV e ^{214}Pb , com picos de 352 keV e 295 keV. Esta análise requer um estudo detalhado para cada matriz, além do equilíbrio entre os radionuclídeos.

A atividade de ^{226}Ra por espectrometria gama é obtida por meio da Equação 6:

$$A_{^{226}\text{Ra}} = \frac{C_{^{214}\text{Bi}} - \text{BG}}{t \times m \times \epsilon_{^{214}\text{Bi}}} \quad (6)$$

onde: $A_{^{226}\text{Ra}}$: atividade do ^{226}Ra na amostra (Bq.kg^{-1});

$C_{^{214}\text{Bi}}$: número de contagens do ^{214}Bi na amostra;

BG: o número de contagens da radiação de fundo na região do ^{214}Bi (609 keV);

t: tempo de contagem da amostra, em segundos;

m: massa da amostra, em quilogramas;

$\varepsilon_{214\text{Bi}}$: eficiência do detector para o ^{214}Bi .

4.7.1.3 Determinação de ^{137}Cs

A determinação de ^{137}Cs por espectrometria gama é feita diretamente pelo seu fotopico de 661 keV.

Segundo FIGUEIRA *et al.* (1997), os problemas para a detecção deste radionuclídeo estão relacionados ao alto valor detectado para a radiação de fundo (branco) e à baixa capacidade de detecção dos equipamentos de contagem, quando são analisadas amostras que apresentam baixos níveis de ^{137}Cs . Estes autores minimizaram esses problemas com o uso de contagens cumulativas de ^{137}Cs na amostra em análise e na amostra correspondente à radiação de fundo, por longos períodos e realizando a suavização dos picos de radiação gama detectados. No presente trabalho, a contagem adotada foi de 120000s.

A atividade de ^{137}Cs por espectrometria gama é obtida por meio da Equação 7:

$$A_{^{137}\text{Cs}} = \frac{C_{^{137}\text{Cs}} - \text{BG}}{t \times m \times \varepsilon_{^{137}\text{Cs}}} \quad (7)$$

onde: $A_{^{137}\text{Cs}}$: atividade do ^{137}Cs na amostra (Bq.kg^{-1});

$C_{^{137}\text{Cs}}$: número de contagens do ^{137}Cs na amostra;

BG: número de contagens da radiação de fundo na região do ^{137}Cs (661 keV);

t: tempo de contagem da amostra, em segundos;

m: massa da amostra, em quilogramas;

$\varepsilon_{137\text{Cs}}$: eficiência do detector para o ^{137}Cs .

Os picos de ^{137}Cs obtidos nos testemunhos foram associados ao máximo de emissão atmosférica deste radionuclídeo no hemisfério sul, por explosões nucleares ocorridas entre os anos de 1963-1965, com subsequente deposição constante ao longo dos anos.

4.7.2 Cálculo da taxa de sedimentação

A taxa de sedimentação pode ser calculada por meio do modelo CIC (*Constant Initial Concentration*), apresentado na Equação 8:

$$S = \frac{\lambda \cdot D}{\ln\left(\frac{C_{210\text{Pb}}}{C_{0\ 210\text{Pb}}}\right)} \quad (8)$$

onde: S: taxa de sedimentação em cm.ano^{-1} ;

$C_{210\text{Pb}}$: contagem do ^{210}Pb não-suportado na base do testemunho;

$C_{0\ 210\text{Pb}}$: contagem do ^{210}Pb não-suportado no topo do testemunho;

λ : constante de decaimento radioativo do ^{210}Pb igual a $0,31076\ \text{ano}^{-1}$;

D: distância entre o topo e o estrato medido, em centímetros.

A partir dos dados da concentração de ^{210}Pb não-suportado nos diferentes testemunhos, são obtidos gráficos de concentração em função da profundidade. A partir do coeficiente angular da reta de regressão, determina-se a taxa de sedimentação.

Um segundo modelo teórico de cálculo para a obtenção da taxa de sedimentação a partir do radioisótopo ^{210}Pb é o modelo CRS (*Constant Rate of Supply*), que considera constante o fluxo de ^{210}Pb ao longo da coluna sedimentar. Dessa forma, a idade da coluna sedimentar de espessura h é

determinada por meio da Equação 9 (JOSHI *et al.*, 1988; JOSHI & SHUKLA, 1991; NOLLER *et al.*, 2000):

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \quad (9)$$

onde: t = idade da coluna sedimentar;

λ = constante de decaimento radioativo do ^{210}Pb ($3,11 \cdot 10^{-2} \text{ a}^{-1}$);

A_0 = atividade do ^{210}Pb não suportado no topo do testemunho;

A = atividade do ^{210}Pb não suportado na camada de espessura h do testemunho.

4.8 Análise do Teor de Metais

A determinação dos teores de Cu, Cr, Pb, Zn, Al, Fe e Sc foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando ítrio como padrão interno.

O equipamento utilizado foi um ICP-OES Optima 2100DV da Perkin Elmer. A determinação multi-elementar dá-se com o uso de um sistema óptico com visão radial e axial do plasma. O instrumento mede espectros de emissão característicos por espectrometria óptica. As amostras são nebulizadas e o aerossol resultante é transportado para o plasma indutivamente acoplado a rádio-freqüência, que produz espectros de emissão específicos para cada elemento. Correções da radiação de fundo são necessárias para a correta determinação dos elementos.

A detectabilidade, sensibilidade e faixa de concentração linear e ótima dos elementos variam com o comprimento de onda, espectrômetro, matriz e condições operacionais. A Tabela 2 apresenta os comprimentos de onda analíticos utilizados e os limites de quantificação do método.

Tabela 2. Comprimentos de onda utilizados e limites de quantificação do método.

Elemento	Comprimentos de onda (nm) / Visão	Limite de quantificação (mg.kg⁻¹) *
Alumínio	308,215 / radial	5,00
Cromo	267,716 / axial	1,50
Cobre	324,754 / axial	1,50
Ferro	273,940 / radial	15,00
Chumbo	220,353 / axial	0,50
Zinco	213,856 / axial	2,50

Os limites de quantificação para as amostras estão baseados no limite de detecção do método. Os limites de quantificação devem ser, no mínimo, de três a cinco vezes superiores aos limites de detecção do método, o qual é determinado de acordo com Código de Regulamentação Federal dos EUA (ELECTRONIC CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2007). O limite de detecção é determinado a partir da análise de sete replicatas da matriz de interesse, com concentração de 3 a 5 vezes o limite de detecção estimado. As replicatas passam por todo o processo analítico e o desvio-padrão das sete medidas é multiplicado pelo valor de t-student para um nível de confiança de 99%.

A abertura das amostras foi realizada mediante lixiviação por ataque ácido, segundo método SW 846 US EPA 3050b (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996). Este método consiste em uma digestão ácida capaz de dissolver a maior parte dos elementos de origem antropogênica. Os elementos ligados a estruturas silicáticas não são dissolvidos por este procedimento.

Inicialmente, 2 g de sedimento seco e homogeneizado foram digeridos com 10 ml de HNO₃ (1:1) sob aquecimento a 95°C por 15 minutos. Em seguida, a solução foi resfriada e procedeu-se a adição de 5 ml de HNO₃ concentrado,

novamente sob aquecimento, por 30 minutos. Foram adicionados 5 ml de HNO_3 concentrado até a completa oxidação da amostra, verificada pela ausência de vapores marrons. A solução foi evaporada até 5 ml e resfriada, adicionando-se 2 ml de água e 3 ml de H_2O_2 30%, sob aquecimento. O procedimento continuou com a adição de 1 ml de H_2O_2 30%, até a completa eliminação da matéria orgânica. A solução foi filtrada em papel de filtro faixa lenta e, a seguir, foi diluída para 100 ml em balão volumétrico, procedendo-se então a análise por ICP-OES, conforme metodologia SW 846 US EPA 6010b (U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

A verificação do desempenho do ICP-OES, realizada antes do início das análises diárias, dá-se por meio da observação do desempenho de um padrão de manganês 1 mg/l na posição axial e de 10 mg/l na posição radial. A intensidade do padrão deve ser superior a 600.000 cps.

A curva de calibração, feita diariamente, consiste de três pontos, sendo que o coeficiente de correlação obtido deve ser superior a 0,995.

4.8.1 Controle de qualidade

Após a calibração, a intervalos de dez amostras e no fim da corrida analítica, corre-se um padrão de segunda fonte. O valor resultante é considerado aceitável se estiver dentro de uma margem de erro de 10% do valor verdadeiro.

Para confirmar que não há “efeito memória” na corrida analítica, um branco (solução de ácido nítrico 5%) é analisado após a calibração, a intervalos de dez amostras e no fim da corrida analítica.

Adicionalmente, a cada intervalo de 20 amostras e no final da corrida, corre-se um padrão com altas concentrações de Al, Fe, Ca, Mg, e baixas

concentrações de analitos-alvo, como Cr, Cu, Pb e Zn, com o intuito de verificar se a correção interelementar aplicada está adequada.

Os teores dos elementos analisados são calculados a partir da Equação 10:

$$C = \frac{V_p \times F_d \times V_t}{m} \quad (10)$$

onde: C : concentração, em mg/kg;

V_p : valor encontrado no plasma, em mg/l;

F_d : fator de diluição;

V_f : volume final, em ml;

m : massa, em g.

Interferências causadas por contribuição da matriz e luz dispersa podem ser compensadas pela correção da radiação de fundo da linha adjacente do analito.

Interferências físicas são efeitos associados com os processos de transporte e nebulização da amostra. Mudanças na viscosidade e tensão superficial da amostra podem afetar significativamente a exatidão dos resultados, especialmente em amostras contendo teores elevados de sólidos dissolvidos ou altas concentrações de ácido. Interferências físicas podem ser minimizadas diluindo-se a amostra ou analisando a amostra com padrão interno.

Interferências químicas, tais como formação de compostos moleculares, efeitos de ionização e efeitos de vaporização do soluto, não são significativas na técnica de ICP.

As análises foram realizadas pelo laboratório Corplab Brasil, situado na cidade de São Paulo, o qual possui um programa interlaboratorial com a empresa R.T. Corp, em Wyoming, nos Estados Unidos. As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados obtidos para os metais de interesse para este trabalho nos estudos LPTP06-S3, em 2006 e LPTP07-S2, em 2007.

Tabela 3. Valores obtidos, em mg/kg, para os metais de interesse para o presente trabalho nos estudos LPTP06-S3.

Metais	Valor Obtido	Valor Certificado	Intervalo de Confiança (95%)	Intervalo de aceitação
Al	6434	9350	7910 – 10800	0 – 24700
Cr	102	107	104 – 109	75,1 – 139
Cu	116	117	114 – 119	85,8 – 148
Fe	5454	5840	5570 – 6110	2950 – 8730
Pb	213	204	200 – 208	150 – 258
Zn	1209	1190	1150 – 1220	803 – 1570

Tabela 4. Valores obtidos, em mg/kg, para os metais de interesse para o presente trabalho nos estudos LPTP07-S2.

Metais	Valor Obtido	Valor Certificado	Intervalo de Confiança (95%)	Intervalo de aceitação
Al	5635	12200	10700 – 13600	0 – 36300
Cr	166	168	137 – 198	121 – 214
Cu	128	137	134 – 140	99 – 175
Fe	6008	11200	10700 – 11800	4950 – 17500
Pb	267	319	313 – 325	231 – 407
Zn	382	430	421 – 440	303 – 557

4.9 Análise Estatística

O comportamento das variáveis pode ser analisado a partir de diagramas de dispersão, que indicam o grau de associação entre duas variáveis, e são construídos lançando-se as medidas em um sistema cartesiano, no qual cada eixo representa uma variável (YAMAMOTO *et al.*, 1980).

O grau de associação entre as variáveis, analisadas duas a duas, pode ser medido pelo cálculo do coeficiente de correlação de Pearson, que varia entre -1 e 1. Quando o coeficiente for próximo a 1, significa haver uma forte correlação linear positiva, ou seja, as variáveis são diretamente proporcionais. Quando o coeficiente for próximo a -1, significa haver uma forte correlação linear negativa, ou seja, as variáveis são inversamente proporcionais. Valores próximos a zero indicam dispersão total dos pontos (YAMAMOTO *et al.*, 1980; SIQUEIRA, 2003).

Muitas vezes, os tratamentos estatísticos elementares não são suficientes para auxiliar na interpretação das complexas inter-relações existentes entre as variáveis ambientais. Assim, torna-se necessária a utilização de análises multivariadas.

A análise de componentes principais (PCA) tem sido largamente utilizada em aplicações geoquímicas na identificação de fontes de poluição e no reconhecimento de contribuições naturais ou antrópicas de poluentes. Podem ser citadas aplicações desta análise estatística em sedimentos (TUNCER *et al.*, 1993; FERNANDEZ *et al.*, 1994), solos (RATHA & SAHU, 1993; GARCIA *et al.*, 1996; FACCHINELLI *et al.*, 2001), e água (CAVE & REEDER, 1995).

A ordenação das variáveis consiste em posicionar os parâmetros analisados em relação a um ou mais eixos, de forma que suas posições

relativas no plano cartesiano e entre os eixos proporcionem o máximo de informação sobre suas semelhanças representando, sinteticamente, um grande conjunto de dados, de modo que possam ser observadas inter-relações entre esses parâmetros (VALENTIN, 2000).

A análise de componentes principais é baseada na obtenção de uma matriz de coeficientes de correlação linear entre os parâmetros analisados sobre um número n de amostras. A partir de sucessivos cálculos vetoriais entre os valores dessa matriz, cada parâmetro é distribuído em um plano fatorial, apresentando valores definidos e relacionados aos eixos, chamados componentes principais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os três testemunhos estudados foram analisados quanto à distribuição granulométrica, ao conteúdo em carbonato biodetrítico, COT (carbono orgânico total), nitrogênio e enxofre totais, suscetibilidade magnética, teor de metais e concentrações dos radionuclídeos naturais (^{210}Pb e ^{226}Ra) e artificiais (^{137}Cs).

Os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.1 Taxa de Sedimentação

A Figura 3 apresenta a variação da atividade do ^{210}Pb com a profundidade nos testemunhos estudados.

Figura 3. Variação da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$ com a profundidade no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

Observa-se no gráfico a não-linearidade da atividade do ^{210}Pb não-suportado, o que dificultou a determinação da taxa de sedimentação utilizando este radionuclídeo.

Desta forma, a análise do ^{137}Cs mostrou-se mais adequada do que o ^{210}Pb . A Figura 4 apresenta a variação da atividade do ^{137}Cs com a profundidade nos testemunhos estudados.

Figura 4. Variação da atividade do ^{137}Cs com a profundidade no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

No Largo de Santa Rita, tomou-se como pico de atividade do ^{137}Cs a profundidade de 60 cm. Atribuindo-se a esta profundidade o ano de 1964 e considerando-se constante a taxa de sedimentação na região desde então, tem-se uma taxa de sedimentação de $(1,58 \pm 0,15) \text{ cm.ano}^{-1}$.

No testemunho CS, tomando-se como pico de atividade do ^{137}Cs a profundidade de 57 cm, estabelece-se que esta corresponde ao ano de 1964. Considerando-se constante a taxa de sedimentação na área nas últimas décadas, pode-se calcular a taxa de sedimentação para o Rio Casqueiro como sendo de $(1,50 \pm 0,14) \text{ cm.ano}^{-1}$.

No Largo do Canéu, o pico de atividade do ^{137}Cs ocorre na profundidade de 51 cm, e a taxa de sedimentação é de $(1,34 \pm 0,13) \text{ cm.ano}^{-1}$.

A partir dos valores de taxa de sedimentação das colunas sedimentares, foi possível datar os testemunhos estudados (Tabela 5). A estimativa das idades anteriores ao ano de 1964 foi obtida por meio da extrapolação da taxa de sedimentação, obtida pelo método do ^{137}Cs , uma vez que se admite que o *fallout* do ^{137}Cs no Hemisfério Sul teria se iniciado apenas a partir desse ano.

Levando-se em conta o erro proveniente dos cálculos, é possível fazer a correspondência de algumas datas com eventos locais ou regionais que exerceram influência sobre a composição química dos sedimentos.

Tabela 5. Data estimada, considerando-se como pico de atividade do ^{137}Cs o ano de 1964, no Largo de Santa Rita, no Rio Casqueiro e no Largo do Canéu.

Profundidade (cm)	SR	CS	CN
0	2002	2002	2002
5	1999 ($\pm 0,5$) ⁽¹⁾	1999 ($\pm 0,4$) ⁽¹⁾	1998 ($\pm 0,5$) ⁽¹⁾
10	1996 ($\pm 0,9$) ⁽¹⁾	1995 ($\pm 1,0$) ⁽¹⁾	1995 ($\pm 0,9$) ⁽¹⁾
15	1993 ($\pm 1,4$) ⁽¹⁾	1992 ($\pm 1,4$) ⁽¹⁾	1991 ($\pm 1,4$) ⁽¹⁾
20	1989 ($\pm 2,0$) ⁽¹⁾	1989 ($\pm 1,9$) ⁽¹⁾	1987 ($\pm 1,9$) ⁽¹⁾
25	1986 ($\pm 2,4$) ⁽¹⁾	1985 ($\pm 2,4$) ⁽¹⁾	1983 ($\pm 2,4$) ⁽¹⁾
30	1983 ($\pm 2,9$) ⁽¹⁾	1982 ($\pm 2,9$) ⁽¹⁾	1980 ($\pm 2,8$) ⁽¹⁾
35	1980 ($\pm 3,3$) ⁽¹⁾	1979 ($\pm 3,3$) ⁽¹⁾	1976 ($\pm 3,3$) ⁽¹⁾
40	1977 ($\pm 3,8$) ⁽¹⁾	1975 ($\pm 3,8$) ⁽¹⁾	1972 ($\pm 3,8$) ⁽¹⁾
45	1974 ($\pm 4,2$) ⁽¹⁾	1972 ($\pm 4,3$) ⁽¹⁾	1968 ($\pm 4,3$) ⁽¹⁾
50	1970 ($\pm 4,8$) ⁽¹⁾	1969 ($\pm 4,7$) ⁽¹⁾	1965 ($\pm 4,7$) ⁽¹⁾
55	1967 ($\pm 5,3$) ⁽¹⁾	1965 ($\pm 5,3$) ⁽¹⁾	1961 ($\pm 5,2$) ⁽¹⁾⁽²⁾
60	1964 ($\pm 5,7$) ⁽¹⁾	1962 ($\pm 5,7$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1957 ($\pm 5,7$) ⁽¹⁾⁽²⁾
65	1961 ($\pm 6,2$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1959 ($\pm 6,1$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1953 ($\pm 6,2$) ⁽¹⁾⁽²⁾
70	1958 ($\pm 6,6$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1955 ($\pm 6,7$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1950 ($\pm 6,6$) ⁽¹⁾⁽²⁾
75	1955 ($\pm 7,1$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1952 ($\pm 7,1$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1946 ($\pm 7,1$) ⁽¹⁾⁽²⁾
80	1951 ($\pm 7,7$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1949 ($\pm 7,6$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1942 ($\pm 7,6$) ⁽¹⁾⁽²⁾
85	1948 ($\pm 8,1$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1945 ($\pm 8,1$) ⁽¹⁾⁽²⁾	1939 ($\pm 8,0$) ⁽¹⁾⁽²⁾

(continua)

Tabela 5. Data estimada, considerando-se como pico de atividade do ^{137}Cs o ano de 1964, no Largo de Santa Rita, no Rio Casqueiro e no Largo do Canéu. (continuação)

Profundidade (cm)	SR	CS	CN
90	1945 ($\pm 8,6$) ^{(1) (2)}	1942 ($\pm 8,6$) ^{(1) (2)}	1935 ($\pm 8,5$) ^{(1) (2)}
95	1942 ($\pm 9,0$) ^{(1) (2)}	1939 ($\pm 9,0$) ^{(1) (2)}	1931 ($\pm 9,0$) ^{(1) (2)}
100	1939 ($\pm 9,5$) ^{(1) (2)}	1935 ($\pm 9,5$) ^{(1) (2)}	1927 ($\pm 9,5$) ^{(1) (2)}
105	1936 ($\pm 9,9$) ^{(1) (2)}	1932 ($\pm 10,0$) ^{(1) (2)}	1924 ($\pm 9,9$) ^{(1) (2)}
110	1932 ($\pm 10,5$) ^{(1) (2)}	1929 ($\pm 10,4$) ^{(1) (2)}	1920 ($\pm 10,4$) ^{(1) (2)}
115	1929 ($\pm 11,0$) ^{(1) (2)}	1925 ($\pm 11,0$) ^{(1) (2)}	1916 ($\pm 10,9$) ^{(1) (2)}
120	1926 ($\pm 11,4$) ^{(1) (2)}	1922 ($\pm 11,4$) ^{(1) (2)}	1912 ($\pm 11,5$) ^{(1) (2)}
125	1923 ($\pm 11,9$) ^{(1) (2)}	1919 ($\pm 11,8$) ^{(1) (2)}	1909 ($\pm 11,8$) ^{(1) (2)}
130	1920 ($\pm 12,3$) ^{(1) (2)}	1915 ($\pm 12,4$) ^{(1) (2)}	1905 ($\pm 12,3$) ^{(1) (2)}
135	1917 ($\pm 12,8$) ^{(1) (2)}	1912 ($\pm 12,8$) ^{(1) (2)}	1901 ($\pm 12,9$) ^{(1) (2)}
140	1913 ($\pm 13,4$) ^{(1) (2)}	1909 ($\pm 13,3$) ^{(1) (2)}	1898 ($\pm 13,2$) ^{(1) (2)}
145	1910 ($\pm 13,8$) ^{(1) (2)}	1905 ($\pm 13,8$) ^{(1) (2)}	1894 ($\pm 13,7$) ^{(1) (2)}
150	1907 ($\pm 14,3$) ^{(1) (2)}	1902 ($\pm 14,3$) ^{(1) (2)}	1890 ($\pm 14,3$) ^{(1) (2)}
155	1904 ($\pm 14,7$) ^{(1) (2)}	1899 ($\pm 14,7$) ^{(1) (2)}	1886 ($\pm 14,8$) ^{(1) (2)}
160	1901 ($\pm 15,2$) ^{(1) (2)}	1895 ($\pm 15,2$) ^{(1) (2)}	1883 ($\pm 15,1$) ^{(1) (2)}
165	1898 ($\pm 15,6$) ^{(1) (2)}	1892 ($\pm 15,7$) ^{(1) (2)}	1879 ($\pm 15,7$) ^{(1) (2)}
170	1894 ($\pm 16,2$) ^{(1) (2)}	1889 ($\pm 16,1$) ^{(1) (2)}	1875 ($\pm 16,2$) ^{(1) (2)}
175	1891 ($\pm 16,7$) ^{(1) (2)}	1885 ($\pm 16,7$) ^{(1) (2)}	1871 ($\pm 16,7$) ^{(1) (2)}
180	1888 ($\pm 17,1$) ^{(1) (2)}	1882 ($\pm 17,1$) ^{(1) (2)}	1868 ($\pm 17,1$) ^{(1) (2)}
185	1885 ($\pm 17,6$) ^{(1) (2)}	1879 ($\pm 17,5$) ^{(1) (2)}	1864 ($\pm 17,6$) ^{(1) (2)}
190	1882 ($\pm 18,0$) ^{(1) (2)}	1875 ($\pm 18,1$) ^{(1) (2)}	1860 ($\pm 18,1$) ^{(1) (2)}
195	1879 ($\pm 18,5$) ^{(1) (2)}	1872 ($\pm 18,5$) ^{(1) (2)}	1856 ($\pm 18,6$) ^{(1) (2)}
200	1875 ($\pm 19,1$) ^{(1) (2)}	1869 ($\pm 19,0$) ^{(1) (2)}	1853 ($\pm 19,0$) ^{(1) (2)}
205	1872 ($\pm 19,5$) ^{(1) (2)}	1865 ($\pm 19,5$) ^{(1) (2)}	1849 ($\pm 19,5$) ^{(1) (2)}
210	1869 ($\pm 20,0$) ^{(1) (2)}	1862 ($\pm 20,0$) ^{(1) (2)}	1845 ($\pm 20,0$) ^{(1) (2)}
215	1866 ($\pm 20,4$) ^{(1) (2)}	1859 ($\pm 20,4$) ^{(1) (2)}	1842 ($\pm 20,4$) ^{(1) (2)}
220	1863 ($\pm 20,9$) ^{(1) (2)}	1855 ($\pm 20,9$) ^{(1) (2)}	1838 ($\pm 20,9$) ^{(1) (2)}
225	1860 ($\pm 21,3$) ^{(1) (2)}	1852 ($\pm 21,4$) ^{(1) (2)}	1834 ($\pm 21,4$) ^{(1) (2)}
230	1856 ($\pm 21,9$) ^{(1) (2)}	-	1830 ($\pm 21,9$) ^{(1) (2)}
235	-	-	1827 ($\pm 22,3$) ^{(1) (2)}
240	-	-	1823 ($\pm 22,8$) ^{(1) (2)}
245	-	-	1819 ($\pm 23,3$) ^{(1) (2)}
250	-	-	1815 ($\pm 23,8$) ^{(1) (2)}
255	-	-	1812 ($\pm 24,2$) ^{(1) (2)}
260	-	-	1808 ($\pm 24,7$) ^{(1) (2)}
265	-	-	1804 ($\pm 25,2$) ^{(1) (2)}
270	-	-	1801 ($\pm 25,6$) ^{(1) (2)}
275	-	-	1797 ($\pm 26,1$) ^{(1) (2)}

⁽¹⁾ Erro referente à idade da amostra, em anos.

⁽²⁾ Datas obtidas por meio de extrapolação da taxa de sedimentação.

Com base nas taxas de sedimentação determinadas pelo ^{137}Cs , pode-se estimar idades aproximadas e, conseqüentemente, o ano de ocorrência das principais variações da suscetibilidade magnética dos testemunhos estudados (Figura 5).

Figura 5. Datas de ocorrência das principais variações nos perfis de suscetibilidade magnética (SM) ao longo dos testemunhos: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

5.2 Análise Granulométrica

A variação da granulometria do sedimento é de grande importância no presente estudo, uma vez que o tamanho dos grãos influi diretamente no teor de metais e, conseqüentemente, na suscetibilidade magnética do sedimento.

A Figura 6 e as tabelas 6 a 8 apresentam a variação do diâmetro médio do sedimento ao longo dos testemunhos.

Figura 6. Variação do diâmetro médio ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

Tabela 6. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita.

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
0 - 2	1,37	28,71	64,39	6,90	4,99	1,70	3,44	1,14	0,19	18,06	3,03	2,1	33,0	22,0	3,4	38,0	4,1	108,0	170
2 - 4	1,82	34,14	61,39	4,47	4,65	1,45	3,48	1,18	0,20	17,35	2,95	2,0	36,0	24,0	3,5	38,0	4,2	103,0	210
4 - 6	10,00	25,50	70,25	4,25	4,84	1,32	3,12	0,94	0,20	16,02	3,32	2,0	32,0	23,0	3,0	40,0	4,3	104,0	220
6 - 8	-	-	-	-	-	-	3,36	1,29	0,20	16,56	2,60	1,6	14,0	22,0	2,9	35,0	4,1	101,0	240
8 - 10	2,22	26,92	68,51	4,57	4,80	1,41	3,25	1,28	0,19	17,09	2,53	1,8	32,0	20,0	3,0	39,0	4,3	96,0	280
10 - 12	2,84	33,84	60,96	5,20	4,75	1,61	3,17	1,26	0,18	17,26	2,51	2,0	35,0	23,0	3,1	42,0	4,8	110,0	-
12 - 14	4,23	39,29	56,27	4,44	4,53	1,69	3,17	1,33	0,19	17,13	2,39	1,7	33,0	17,0	3,0	42,0	4,2	97,0	300
14 - 16	1,32	32,97	61,90	5,13	4,76	1,59	3,25	1,44	0,19	17,55	2,26	2,1	43,0	19,0	3,2	24,9	4,9	104,0	270
16 - 18	-	-	-	-	-	-	3,04	1,33	0,18	17,22	2,29	1,9	42,0	18,0	3,3	26,0	4,8	96,0	230
18 - 20	0,64	36,61	56,68	6,71	4,71	1,92	3,19	1,30	0,18	17,54	2,46	2,6	49,0	21,0	3,4	32,0	5,7	100,0	180
20 - 22	-	-	-	-	-	-	3,22	1,36	0,19	17,03	2,37	2,7	51,0	22,0	3,5	31,0	6,1	102,0	-
22 - 24	8,53	37,00	56,82	6,18	4,75	1,68	3,12	1,33	0,19	16,85	2,34	-	-	-	-	-	-	-	190
24 - 26	9,66	34,74	57,53	7,73	4,89	1,89	3,33	1,41	0,20	17,05	2,37	-	-	-	-	-	-	-	190
26 - 28	7,88	45,07	49,82	4,48	4,38	1,63	3,44	1,27	0,20	16,97	2,71	-	-	-	-	-	-	-	220
28 - 30	6,67	32,08	61,97	5,95	4,84	1,59	3,42	1,27	0,20	16,92	2,69	-	-	-	-	-	-	-	240
30 - 32	6,19	38,67	55,50	5,83	4,69	1,71	3,39	1,55	0,19	18,14	2,19	2,4	48,0	20,0	3,2	29,0	5,3	104,0	-
32 - 34	6,08	42,65	51,94	5,41	4,55	1,75	2,97	1,30	0,17	17,08	2,29	-	-	-	-	-	-	-	260
34 - 36	5,33	66,90	31,08	2,02	3,52	1,51	2,85	1,21	0,16	17,52	2,35	-	-	-	-	-	-	-	270
36 - 38	5,50	47,04	47,99	4,96	4,31	1,78	3,27	1,36	0,19	17,02	2,40	-	-	-	-	-	-	-	260
38 - 41	5,91	39,69	53,23	7,08	4,68	1,90	3,34	1,39	0,20	16,80	2,40	-	-	-	-	-	-	-	290
41 - 43	0,00	62,84	34,20	2,96	3,88	1,46	3,90	1,18	0,24	16,45	3,29	2,7	61,0	21,0	3,1	37,0	5,5	96,0	310
44 - 46	0,00	68,38	29,99	1,63	3,65	1,24	3,15	1,03	0,18	17,99	3,06	-	-	-	-	-	-	-	310
46 - 48	0,00	73,85	25,10	1,05	3,38	1,34	3,86	1,04	0,23	16,58	3,69	-	-	-	-	-	-	-	260
48 - 50	0,00	64,46	33,48	2,06	3,75	1,31	3,54	0,92	0,20	17,55	3,84	2,8	62,0	19,0	2,9	36,0	5,9	92,0	210

(continua)

Tabela 6. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
50 - 52	1,89	58,94	37,60	3,46	3,99	1,66	3,35	0,93	0,18	18,22	3,59	2,8	58,0	16,0	3,0	33,0	5,8	83,0	-
52 - 54	0,00	44,61	51,77	3,62	4,38	1,40	3,01	0,97	0,16	18,39	3,10	-	-	-	-	-	-	-	180
54 - 56	-	-	-	-	-	-	3,13	1,48	0,15	20,32	2,12	-	-	-	-	-	-	-	140
56 - 58	0,00	43,51	52,63	3,86	4,44	1,44	3,28	1,56	0,17	19,82	2,10	-	-	-	-	-	-	-	110
58 - 60	0,00	52,11	45,34	2,55	4,13	1,27	3,13	1,72	0,16	19,42	1,82	-	-	-	-	-	-	-	90
65 - 67	1,06	45,07	51,38	3,55	4,38	1,45	3,38	1,38	0,17	20,35	2,45	-	-	-	-	-	-	-	90
72 - 74	3,08	54,69	42,62	2,69	4,11	1,43	3,45	1,44	0,18	19,59	2,40	2,6	31,0	7,6	4,0	17,0	5,2	61,0	80
79 - 81	0,40	47,96	48,52	3,52	4,32	1,43	3,82	1,50	0,20	19,39	2,55	-	-	-	-	-	-	-	70
86 - 88	0,00	57,56	39,60	2,84	4,02	1,42	3,81	1,46	0,19	20,04	2,61	-	-	-	-	-	-	-	90
93 - 95	0,00	66,40	31,80	1,80	3,68	1,31	3,93	1,67	0,19	20,66	2,35	-	-	-	-	-	-	-	80
100 - 102	2,84	61,13	36,04	2,83	3,85	1,54	2,20	1,03	0,11	20,55	2,13	5,1	23,0	-	1,7	11,0	3,9	89,0	90
107 - 109	2,11	63,77	33,68	2,55	3,77	1,46	3,03	1,40	0,14	21,10	2,17	-	-	-	-	-	-	-	90
110 - 112	1,50	60,08	37,51	2,41	3,84	1,44	2,94	1,33	0,13	22,90	2,21	-	-	-	-	-	-	-	100
112 - 115	1,39	61,35	36,33	2,32	3,82	1,43	3,04	1,38	0,14	21,70	2,21	-	-	-	-	-	-	-	100
115 - 118	4,07	65,01	32,75	2,24	3,67	1,47	2,16	1,15	0,10	22,80	1,88	-	-	-	-	-	-	-	120
118 - 120	3,32	50,47	45,10	4,43	4,24	1,74	2,61	1,30	0,12	21,58	2,00	-	-	-	-	-	-	-	160
120 - 122	4,06	64,31	33,32	2,37	3,68	1,55	2,51	1,48	0,10	24,54	1,70	-	-	-	-	-	-	-	180
122 - 124	4,55	70,74	26,87	2,39	3,48	1,55	1,64	0,82	0,07	22,95	2,01	-	-	-	-	-	-	-	160
124 - 126	4,18	62,59	33,84	3,57	3,86	1,74	2,05	1,26	0,08	24,46	1,63	-	-	-	-	-	-	-	150
126 - 128	4,64	53,71	41,25	5,04	4,20	1,90	1,89	0,96	0,07	26,23	1,96	-	-	-	-	-	-	-	-
128 - 130	3,23	45,77	49,07	5,16	4,44	1,78	1,92	1,18	0,08	25,77	1,63	-	-	-	-	-	-	-	130
130 - 132	2,23	54,96	39,43	5,61	4,17	1,94	2,10	1,12	0,07	28,48	1,88	-	-	-	-	-	-	-	100
132 - 134	0,00	57,16	39,47	3,37	4,01	1,61	2,25	1,13	0,10	22,92	1,98	-	-	-	-	-	-	-	90
134 - 137	0,00	40,30	55,34	4,36	4,56	1,62	2,77	1,43	0,12	22,43	1,94	-	-	-	-	-	-	-	80

(continua)

Tabela 6. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
137 - 140	0,00	39,88	55,86	4,27	4,51	1,45	1,56	1,14	0,07	22,54	1,37	-	-	-	-	-	-	-	80
145 - 147	0,00	52,73	44,42	2,85	4,08	1,40	2,22	1,48	0,08	27,80	1,50	-	-	-	-	-	-	-	70
152 - 154	0,00	43,64	52,33	4,03	4,42	1,47	1,77	1,18	0,08	23,44	1,50	1,4	22,0	3,1	2,8	12,0	3,6	45,0	70
159 - 161	0,00	46,02	50,26	3,72	4,31	1,48	1,69	1,51	0,05	32,99	1,12	-	-	-	-	-	-	-	70
166 - 168	0,00	54,18	43,04	2,78	3,99	1,47	2,17	1,29	0,07	29,74	1,68	-	-	-	-	-	-	-	70
180 - 182	0,00	42,31	54,24	3,45	4,37	1,39	1,94	1,44	0,10	19,88	1,35	-	-	-	-	-	-	-	60
187 - 189	-	-	-	-	-	-	2,08	1,28	0,11	19,59	1,63	-	-	-	-	-	-	-	60
194 - 196	0,00	71,17	27,12	1,71	3,31	1,52	1,92	1,16	0,09	20,83	1,65	-	-	-	-	-	-	-	70
201 - 203	0,00	66,41	31,87	1,72	3,45	1,50	1,79	1,24	0,09	19,56	1,44	-	-	-	-	-	-	-	70
208 - 210	0,99	64,93	33,30	1,77	3,67	1,25	1,35	0,93	0,04	32,81	1,46	-	-	-	-	-	-	-	60
215 - 217	0,68	73,63	25,06	1,31	3,29	1,37	1,33	0,87	0,06	22,26	1,53	-	-	-	-	-	-	-	70
229 - 232	0,00	74,77	24,07	1,16	3,03	1,54	1,54	0,93	0,07	22,44	1,65	-	-	-	-	-	-	-	60

Tabela 7. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro.

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
0 - 2	2,82	63,63	33,90	2,47	3,72	1,48	6,27	2,10	0,30	21,14	2,99	1,3	32,0	24,0	3,5	41,0	3,5	128,0	160
2 - 4	6,19	21,16	70,23	8,61	5,31	1,64	5,75	2,23	0,27	20,98	2,58	1,5	37,0	29,0	3,7	42,0	4,1	121,0	170
4 - 6	1,33	51,22	45,34	3,44	4,16	1,58	5,52	2,14	0,27	20,77	2,58	1,5	43,0	26,0	3,5	59,0	4,1	117,0	130
6 - 8	8,09	66,83	30,14	3,03	3,77	1,41	5,87	2,36	0,28	20,79	2,49	1,8	42,0	26,0	3,6	42,0	4,7	110,0	90
8 - 10	1,80	31,72	61,17	7,12	4,97	1,76	5,25	2,40	0,25	21,14	2,19	1,9	43,0	48,0	3,8	41,0	5,0	93,0	90

(continua)

Tabela 7. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
10 - 12	3,33	30,54	62,18	7,28	5,00	1,74	4,45	2,34	0,22	20,15	1,90	2,0	45,0	20,0	4,0	34,0	5,3	83,0	-
12 - 14	1,90	50,00	46,20	3,80	4,23	1,55	4,34	2,25	0,21	20,29	1,93	2,5	46,0	18,0	3,6	38,0	5,7	80,0	90
14 - 16	1,42	53,74	42,38	3,88	4,06	1,74	4,86	2,10	0,24	20,36	2,31	2,0	43,0	25,0	4,1	30,0	4,7	95,0	60
16 - 18	2,84	35,47	57,72	6,81	4,82	1,82	3,82	1,67	0,18	20,80	2,29	2,4	46,0	22,0	3,9	40,0	4,6	85,0	50
18 - 20	3,49	48,09	47,05	4,85	4,36	1,72	4,88	1,95	0,24	20,78	2,51	1,8	40,0	20,0	3,5	42,0	4,8	76,0	50
20 - 22	2,74	47,36	48,42	4,22	4,31	1,71	5,55	2,04	0,26	21,34	2,72	2,0	38,0	22,0	3,6	42,0	4,8	77,0	-
22 - 24	1,10	27,67	65,37	6,96	5,04	1,61	5,33	1,94	0,25	21,60	2,75	2,3	38,0	19,0	3,3	37,0	5,0	75,0	50
24 - 26	1,35	22,37	69,31	8,32	5,26	1,63	5,11	1,91	0,22	23,52	2,68	2,0	33,0	16,0	3,2	41,0	4,6	70,0	50
26 - 28	0,52	64,78	31,84	3,38	3,82	1,49	3,50	1,22	0,16	22,25	2,87	1,3	23,0	10,0	2,3	25,0	3,1	51,0	40
28 - 30	1,24	52,15	41,97	5,88	4,35	1,82	3,91	1,12	0,16	24,66	3,50	1,0	23,0	11,0	2,0	23,0	2,5	44,0	40
30 - 32	6,22	48,25	45,77	5,98	4,42	1,85	5,04	1,77	0,21	23,89	2,84	2,7	28,1	8,7	4,0	18,4	4,3	49,3	-
32 - 34	2,63	34,74	58,97	6,29	4,84	1,75	6,28	2,11	0,26	24,44	2,98	3,3	30,2	8,3	3,8	16,9	5,0	55,9	30
34 - 36	4,16	28,55	63,68	7,77	5,10	1,74	5,77	1,92	0,24	24,52	3,00	2,7	29,7	7,9	3,5	16,8	4,7	46,7	30
36 - 38	2,97	16,52	75,63	7,85	5,38	1,50	5,57	1,86	0,22	25,92	2,99	2,9	32,6	6,7	3,7	13,5	5,1	46,3	30
38 - 40	3,62	35,80	56,86	7,34	4,89	1,80	4,36	1,47	0,17	25,52	2,98	3,0	32,8	6,2	3,6	12,2	5,1	42,6	40
40 - 42	1,88	76,94	21,50	1,56	3,15	1,51	6,40	2,24	0,24	26,69	2,86	2,8	37,0	6,6	2,7	22,0	5,4	52,0	-
42 - 44	4,61	75,69	22,67	1,64	3,15	1,55	5,92	2,19	0,22	26,89	2,71	3,1	33,5	7,0	3,9	12,4	5,2	42,9	40
44 - 46	1,32	70,51	27,22	2,27	3,47	1,52	5,48	1,98	0,20	27,30	2,77	2,3	36,0	6,8	2,5	21,0	5,2	56,0	40
51 - 53	2,54	78,96	19,21	1,84	3,21	1,33	4,59	1,83	0,17	26,65	2,50	2,5	27,9	5,3	3,3	10,8	4,4	37,6	30
55 - 57	3,64	75,09	22,68	2,23	3,30	1,51	5,37	2,00	0,20	27,40	2,68	-	-	-	-	-	-	-	30
60 - 62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	25,9	4,7	3,0	9,7	4,1	33,8	30
62 - 64	1,94	67,74	28,81	3,45	3,70	1,62	4,85	1,83	0,18	26,44	2,65	-	-	-	-	-	-	-	30
64 - 66	1,33	80,43	17,40	2,17	3,33	1,21	2,57	0,95	0,09	27,97	2,70	-	-	-	-	-	-	-	20
66 - 68	1,53	49,69	43,74	6,57	4,44	1,80	6,22	2,14	0,22	28,41	2,91	-	-	-	-	-	-	-	30

(continua)

Tabela 7. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
73 - 75	2,38	76,57	21,25	2,18	3,23	1,51	5,75	2,00	0,21	28,03	2,88	-	-	-	-	-	-	-	20
80 - 82	2,47	82,25	15,80	1,95	3,01	1,48	5,66	2,19	0,20	28,73	2,59	2,0	21,9	4,3	2,5	8,3	3,5	28,6	30
87 - 89	3,24	77,68	20,40	1,93	3,35	1,31	4,13	1,67	0,15	28,45	2,48	2,2	24,9	5,1	2,9	9,3	3,8	31,7	30
101 - 103	1,08	76,39	20,58	3,03	3,46	1,39	3,55	1,25	0,12	29,64	2,85	-	-	-	-	-	-	-	30
108 - 110	2,31	75,80	21,54	2,66	3,49	1,34	4,28	1,73	0,15	29,06	2,47	-	-	-	-	-	-	-	20
115 - 117	2,40	80,29	17,67	2,04	3,28	1,25	5,14	1,91	0,18	28,80	2,69	-	-	-	-	-	-	-	20
122 - 124	1,83	76,08	21,32	2,60	3,48	1,31	5,58	1,93	0,18	31,36	2,89	-	-	-	-	-	-	-	20
136 - 138	1,57	81,98	16,45	1,57	3,10	1,25	3,39	1,25	0,12	27,75	2,72	-	-	-	-	-	-	-	30
143 - 145	1,54	72,86	24,04	3,10	3,59	1,38	3,48	1,35	0,13	26,99	2,58	-	-	-	-	-	-	-	30
150 - 152	1,35	76,81	20,63	2,56	3,47	1,27	-	-	-	-	-	1,8	22,6	4,7	2,4	7,5	3,5	28,0	40
157 - 159	1,20	80,39	17,22	2,39	3,32	1,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
160 - 162	-	-	-	-	-	-	6,93	2,28	0,22	31,41	3,04	-	-	-	-	-	-	-	40
164 - 166	1,52	74,78	22,11	3,11	3,56	1,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
171 - 173	1,25	87,63	11,51	0,86	3,00	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
173 - 175	1,45	82,98	15,25	1,77	3,15	1,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
175 - 177	1,84	87,48	10,98	1,54	2,98	1,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
177 - 179	2,80	87,27	11,24	1,49	2,80	1,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
180 - 182	-	-	-	-	-	-	2,57	0,87	0,08	32,21	2,94	-	-	-	-	-	-	-	20
184 - 186	1,03	91,77	7,62	0,61	2,81	0,90	1,91	0,74	0,06	33,59	2,59	-	-	-	-	-	-	-	20
191 - 193	1,39	84,42	13,51	2,07	2,95	1,20	1,57	0,65	0,05	31,27	2,42	-	-	-	-	-	-	-	20
198 - 200	1,26	90,09	9,16	0,75	2,82	0,96	2,73	0,86	0,07	40,00	3,16	1,4	17,2	2,4	2,1	6,7	2,7	22,0	10
205 - 207	1,12	84,50	13,55	1,95	2,96	1,18	1,63	0,72	0,05	35,76	2,25	-	-	-	-	-	-	-	20
212 - 214	1,19	91,80	7,65	0,55	2,80	0,88	1,43	0,59	0,05	30,39	2,43	-	-	-	-	-	-	-	20
219 - 221	1,18	91,71	7,72	0,57	2,79	0,89	1,83	0,73	0,05	35,88	2,50	-	-	-	-	-	-	-	20
226 - 227	1,03	89,77	9,52	0,71	2,86	0,95	2,17	0,87	0,06	35,86	2,50	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 8. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CN, coletado no Largo do Canéu.

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
0 - 2	1,42	75,99	21,38	2,63	3,52	1,28	0,47	0,03	0,22	14,90	2,12	0,6	9,1	4,3	0,8	7,0	1,8	30,0	190
2 - 4	1,29	69,84	27,22	2,94	3,71	1,38	0,41	0,02	0,21	17,11	1,92	0,6	8,5	4,4	0,8	5,4	1,7	25,8	190
4 - 6	1,48	78,82	19,53	1,65	3,39	1,10	0,47	0,03	0,25	16,98	1,85	0,5	9,0	3,9	0,8	8,3	1,7	27,6	170
6 - 8	-	-	-	-	-	-	0,66	0,04	0,36	17,98	1,82	0,7	9,7	3,7	0,9	6,8	1,9	25,4	160
8 - 10	1,58	76,77	21,22	2,01	3,49	1,16	0,23	0,01	0,17	17,89	1,41	0,4	6,1	2,5	0,6	4,2	1,3	17,0	140
10 - 12	3,02	19,88	74,37	5,75	5,06	1,38	0,48	0,03	0,36	17,54	1,35	0,7	10,5	4,3	1,1	7,1	2,0	26,5	140
12 - 14	2,84	15,21	77,50	7,29	5,29	1,41	0,83	0,05	0,54	17,96	1,52	1,1	17,1	6,2	1,6	11,1	3,0	36,9	-
14 - 16	1,99	54,73	41,83	3,44	4,10	1,35	0,22	0,02	0,20	13,83	1,08	0,5	7,4	2,9	0,7	5,2	1,6	21,5	120
16 - 18	5,22	62,01	34,48	3,51	3,91	1,54	0,51	0,04	0,32	13,76	1,61	1,3	19,6	7,1	1,4	12,3	3,8	33,5	100
18 - 20	7,96	51,88	43,06	5,06	4,18	1,84	2,05	0,13	1,20	15,97	1,72	2,0	29,5	10,0	2,2	16,9	5,2	46,5	100
20 - 22	1,49	42,31	51,09	6,60	4,61	1,80	2,14	0,13	1,17	16,85	1,83	2,9	35,3	10,4	2,6	17,9	6,6	53,9	-
22 - 24	8,84	49,64	42,85	7,50	4,36	2,02	1,78	0,11	1,03	15,89	1,72	2,8	32,2	9,2	2,4	16,7	6,1	52,1	100
24 - 26	1,02	35,03	58,91	6,06	4,73	1,68	1,74	0,09	0,88	18,64	1,99	2,8	35,2	10,4	2,7	18,2	6,3	53,0	100
26 - 28	7,16	25,95	66,33	7,72	5,07	1,69	2,03	0,12	1,08	17,02	1,88	2,8	32,3	9,4	2,5	17,3	6,1	52,0	110
28 - 30	4,44	40,29	54,48	5,23	4,53	1,59	1,97	0,12	1,04	16,83	1,89	2,2	28,5	8,9	2,3	15,5	5,2	47,3	110
30 - 32	5,46	35,76	57,67	6,57	4,75	1,72	2,12	0,11	1,09	19,50	1,96	1,8	25,8	8,4	2,2	14,5	4,5	51,9	-
32 - 34	7,95	35,71	57,97	6,32	4,77	1,71	2,32	0,12	1,24	19,44	1,87	1,4	25,1	9,5	2,1	14,2	4,1	51,2	120
34 - 36	6,72	46,70	49,27	4,02	4,32	1,54	2,58	0,12	1,34	21,37	1,92	1,8	27,6	10,0	2,4	15,8	4,7	54,4	130
36 - 38	8,35	83,53	15,37	1,09	2,59	1,14	0,45	0,03	0,35	15,32	1,27	-	-	-	-	-	-	-	-
38 - 40	6,56	71,36	25,74	2,90	3,63	1,33	0,43	0,03	0,26	16,05	1,68	0,7	10,0	3,9	0,9	5,7	2,0	24,1	120
40 - 42	0,00	74,72	23,68	1,60	2,90	1,75	2,14	0,13	1,02	16,66	2,10	1,9	29,5	9,4	2,4	16,0	5,2	48,3	120
42 - 44	0,00	71,45	25,76	2,78	3,15	1,93	2,24	0,14	1,08	16,13	2,09	-	-	-	-	-	-	-	120
44 - 46	-	-	-	-	-	-	2,59	0,15	0,96	17,37	2,71	-	-	-	-	-	-	-	130

(continua)

Tabela 8. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CN, coletado no Largo do Canéu. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
46 - 48	0,00	80,74	17,58	1,68	2,65	1,73	2,26	0,15	1,03	15,25	2,21	2,6	40,4	13,6	2,7	21,1	6,9	58,8	-
48 - 50	0,00	73,99	23,97	2,04	3,15	1,64	2,52	0,15	1,19	16,66	2,13	3,2	50,2	15,8	3,4	26,0	8,1	79,5	140
50 - 52	0,00	80,71	17,83	1,46	2,64	1,67	2,36	0,15	1,15	15,91	2,05	-	-	-	-	-	-	-	150
52 - 54	0,00	85,44	13,57	0,99	2,25	1,60	2,96	0,17	1,05	17,78	2,82	2,4	35,8	11,9	2,7	19,3	6,6	63,7	220
54 - 56	0,00	77,84	21,28	0,88	3,04	1,44	3,03	0,18	1,22	16,45	2,48	2,7	40,8	15,8	3,0	22,8	6,6	67,5	380
56 - 58	0,00	56,16	40,73	3,11	4,05	1,44	3,15	0,19	1,31	16,22	2,40	2,6	41,2	20,1	3,3	28,5	6,3	79,3	-
58 - 60	0,84	59,40	38,23	2,37	3,99	1,78	3,31	0,19	1,37	17,12	2,41	2,1	35,7	22,7	3,0	29,3	6,0	80,5	430
60 - 62	0,00	49,42	46,72	3,86	4,25	1,52	3,33	0,20	1,53	16,64	2,18	2,2	33,7	21,8	2,9	28,7	6,0	81,8	430
62 - 64	-	-	-	-	-	-	2,81	0,17	1,52	16,67	1,86	-	-	-	-	-	-	-	470
64 - 66	0,00	37,10	57,49	5,41	4,69	1,52	2,74	0,17	1,16	16,05	2,36	1,8	36,9	19,6	2,7	25,0	5,2	72,3	420
66 - 68	0,00	43,07	52,69	4,24	4,43	1,51	2,83	0,16	1,34	17,51	2,11	-	-	-	-	-	-	-	-
68 - 70	0,00	38,36	56,87	4,77	4,62	1,47	3,03	0,18	1,30	16,87	2,34								330
70 - 72	0,00	67,39	30,80	1,81	3,56	1,36	2,91	0,18	1,40	16,59	2,08	1,6	32,0	16,7	2,4	23,5	5,6	69,1	350
72 - 74	0,00	77,18	21,47	1,35	3,04	1,49	3,26	0,19	1,40	17,60	2,32	-	-	-	-	-	-	-	210
74 - 76	0,00	63,31	34,36	2,33	3,76	1,32	2,80	0,18	1,69	16,03	1,66	-	-	-	-	-	-	-	210
76 - 78	0,00	62,90	34,75	2,35	3,69	1,51	2,88	0,17	1,61	16,90	1,79	-	-	-	-	-	-	-	160
78 - 80	0,00	62,96	34,68	2,36	3,67	1,53	3,13	0,18	1,65	17,41	1,90	-	-	-	-	-	-	-	130
80 - 82	0,00	80,26	18,81	0,93	2,87	1,51	3,13	0,19	1,56	16,50	2,00	1,5	28,3	13,4	2,3	22,0	5,3	62,0	120
85 - 87	5,22	75,06	22,80	2,14	3,16	1,61	3,48	0,20	1,75	17,75	1,99								120
92 - 94	4,76	68,23	29,29	2,48	3,49	1,54	3,57	0,19	1,72	18,69	2,08	2,0	33,9	15,4	2,7	24,2	6,0	69,0	120
98 - 100	5,45	73,86	23,90	2,23	3,26	1,59	2,80	0,18	1,56	16,06	1,80	-	-	-	-	-	-	-	80
105 - 107	2,82	67,08	30,30	2,62	3,66	1,50	3,59	0,21	1,87	17,49	1,92	-	-	-	-	-	-	-	190
112 - 114	2,69	57,28	39,57	3,15	4,03	1,41	1,80	0,06	0,97	30,81	1,85	-	-	-	-	-	-	-	170

(continua)

Tabela 8. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CN, coletado no Largo do Canéu. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
118 - 121	3,31	61,92	35,30	2,78	3,87	1,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	210
126 - 128	3,82	56,52	40,38	3,09	4,06	1,38	2,74	0,15	1,14	18,11	2,41	-	-	-	-	-	-	-	190
128 - 130	3,88	69,44	28,30	2,26	3,78	1,12	2,77	0,15	1,37	18,69	2,02	2,2	33,8	24,0	3,1	19,2	5,8	76,6	-
130 - 132	4,58	55,46	40,97	3,57	4,14	1,51	3,49	0,19	1,68	18,57	2,08	-	-	-	-	-	-	-	200
132 - 134	3,86	55,98	40,32	3,70	4,16	1,50	3,06	0,12	1,26	24,61	2,43	-	-	-	-	-	-	-	200
134 - 136	3,24	57,66	38,97	3,37	4,08	1,48	3,10	0,17	1,62	18,68	1,91	-	-	-	-	-	-	-	190
136 - 138	3,85	55,25	41,24	3,51	4,14	1,48	2,89	0,17	1,38	17,47	2,10	-	-	-	-	-	-	-	-
138 - 140	4,25	45,81	49,44	4,76	4,47	1,56	2,70	0,10	1,23	27,28	2,19	-	-	-	-	-	-	-	180
140 - 142	4,92	61,33	35,54	3,13	3,93	1,51	3,14	0,18	1,52	17,90	2,06	-	-	-	-	-	-	-	170
147 - 149	7,69	34,32	59,75	5,93	4,80	1,58	2,91	0,16	1,05	18,15	2,78	-	-	-	-	-	-	-	190
154 - 156	3,83	46,96	48,81	4,23	4,37	1,50	2,78	0,15	0,95	18,84	2,92	2,2	37,3	22,9	3,0	20,3	6,5	78,3	190
161 - 163	-	-	-	-	-	-	5,41	0,23	1,78	23,41	3,03	-	-	-	-	-	-	-	-
163 - 165	5,63	50,77	45,21	4,02	4,21	1,57	3,69	0,13	1,42	29,35	2,59	-	-	-	-	-	-	-	170
165 - 167	-	-	-	-	-	-	3,25	0,11	1,47	30,19	2,21	-	-	-	-	-	-	-	140
167 - 169	6,13	57,84	39,04	3,12	3,97	1,46	4,17	0,19	1,87	22,09	2,23	-	-	-	-	-	-	-	120
169 - 171	7,96	50,49	45,59	3,92	4,23	1,51	3,85	0,18	1,84	20,85	2,09	-	-	-	-	-	-	-	110
171 - 173	7,20	52,89	43,33	3,78	4,16	1,49	7,16	0,30	3,28	23,56	2,18	-	-	-	-	-	-	-	100
173 - 175	6,78	57,10	39,59	3,31	4,01	1,52	3,09	0,09	1,23	35,68	2,51	-	-	-	-	-	-	-	100
177 - 179	7,02	67,99	29,66	2,35	3,60	1,41	5,20	0,23	1,99	22,99	2,62	1,5	24,9	10,8	2,2	10,0	4,1	51,6	100
179 - 181	6,80	65,84	31,65	2,51	3,64	1,49	5,75	0,26	2,03	22,41	2,84	-	-	-	-	-	-	-	90
181 - 183	6,36	70,62	27,06	2,32	3,45	1,51	5,83	0,21	1,85	28,14	3,15	-	-	-	-	-	-	-	90
188 - 190	5,63	66,40	31,01	2,59	3,65	1,44	5,51	0,19	1,86	29,21	2,96	-	-	-	-	-	-	-	90
195 - 197	6,67	71,40	26,75	1,85	3,48	1,35	5,58	0,26	2,00	21,65	2,79	-	-	-	-	-	-	-	90

(continua)

Tabela 8. Teor de CaCO₃, parâmetros granulométricos, matéria orgânica, teor de metais e suscetibilidade magnética ao longo do testemunho CN, coletado no Largo do Canéu. (continuação)

Profund. (cm)	CaCO ₃ (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro Médio (f)	Desvio Padrão (f)	C (%)	S (%)	N (%)	C/N	C/S	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	SM
201 - 203	-	-	-	-	-	-	5,61	0,25	1,85	22,80	3,04	-	-	-	-	-	-	-	70
208 - 210	8,24	69,96	28,18	1,86	3,51	1,35	6,26	0,27	2,20	22,87	2,84	-	-	-	-	-	-	-	-
215 - 217	-	-	-	-	-	-	5,04	0,22	2,04	22,81	2,47	-	-	-	-	-	-	-	-
222 - 224	6,06	75,58	23,56	0,86	3,32	1,24	4,86	0,22	1,80	22,56	2,70	-	-	-	-	-	-	-	-
229 - 231	7,66	72,95	25,56	1,49	3,46	1,24	5,29	0,18	1,80	30,18	2,94	-	-	-	-	-	-	-	-
236 - 238	6,28	72,60	25,62	1,78	3,49	1,30	6,83	0,28	2,12	24,65	3,23	-	-	-	-	-	-	-	-
238 - 240	6,96	76,37	22,81	0,82	3,28	1,28	5,51	0,24	1,96	22,63	2,81	-	-	-	-	-	-	-	-
240 - 242	7,46	65,56	31,97	2,47	3,70	1,42	6,94	0,29	2,45	24,29	2,84	-	-	-	-	-	-	-	-
242 - 244	5,94	64,00	33,17	2,83	3,78	1,47	9,45	0,34	2,69	27,70	3,51	-	-	-	-	-	-	-	-
246 - 248	6,93	66,49	30,84	2,67	3,67	1,47	6,31	0,27	2,34	23,47	2,70	-	-	-	-	-	-	-	-
253 - 255	5,86	63,21	34,25	2,54	3,80	1,35	5,66	0,23	1,90	24,42	2,98	-	-	-	-	-	-	-	-
260 - 262	4,85	84,56	14,93	0,51	2,87	1,23	5,38	0,24	2,04	22,22	2,64	-	-	-	-	-	-	-	-
274 - 276	2,85	83,94	15,45	0,61	3,00	1,14	4,10	0,18	1,84	23,35	2,24	-	-	-	-	-	-	-	-

Nos testemunhos SR e CS, o tamanho dos grãos diminui da base para o topo do testemunho, ocorrendo uma diminuição mais brusca da granulometria a 40 cm de profundidade (data estimada: 1975).

No testemunho CN, a tendência também é de diminuição da granulometria, mas não de forma constante, como nos demais testemunhos estudados. A granulometria diminui da base do testemunho até 148 cm de profundidade (data estimada: 1892). A partir de então, o diâmetro médio oscila até o topo do testemunho.

Os resultados da análise granulométrica, de acordo com a classificação de FOLK & WARD (1957), indicam que, de forma geral, o sedimento varia de areia fina a silte grosso, na base dos testemunhos, e de areia muito fina a silte médio, nas proximidades do topo. Nos três testemunhos há uma nítida tendência de aumento da proporção de lama em direção ao topo (Figura 7 e tabelas 6 a 8).

O aumento da concentração de sedimentos finos em direção ao topo dos testemunhos pode ser atribuído a atividades antrópicas, como a aceleração dos processos de remoção de solos, tanto por meio da construção de rodovias, ferrovias e núcleos habitacionais no sopé e encostas da Serra do Mar, como pela eliminação da vegetação e terraplenagem extensiva em áreas da planície costeira. Outro fator que pode causar alterações no processo deposicional de sedimentos finos é a alteração das condições químicas das águas superficiais pelo lançamento de resíduos industriais. A abertura de canais e a secagem de manguezais por redes de drenagem artificiais devem, também, ser consideradas, já que modificam, ainda que localmente, os processos de remoção e deposição de sedimentos.

Figura 7. Variação do teor de lama ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

No testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita, o aumento no teor de lama inicia-se a 200 cm de profundidade (data estimada: 1875) (Figura 7a). Nessa data, ainda não havia intensa ocupação da região. Um aumento mais acentuado na sedimentação de lama ocorre a partir de 42 cm de profundidade (data estimada: 1976). Desta profundidade até o topo do testemunho, o teor de lama continua a apresentar uma tendência de aumento (Tabela 6). No ano de 1970, o Complexo Industrial de Cubatão atingiu o auge

de sua expansão, e anos antes, havia sido iniciada a dragagem do Canal de Piaçagüera.

No Rio Casqueiro (testemunho CS) ocorre um aumento pouco acentuado no teor de lama da base do testemunho até 74 cm de profundidade (data estimada: 1953) (Figura 7b). A 67 cm de profundidade (data estimada: 1958), ocorre um pico do teor de lama. A 41 cm de profundidade (data estimada: 1974), o teor de lama aumenta abruptamente, oscilando até o topo do testemunho (Tabela 7). Este último aumento acentuado no teor de lama coincide com o início dos anos 70, auge da expansão do Complexo Industrial de Cubatão. O início da construção da Rodovia dos Imigrantes também deu-se na mesma época, e contribuiu com a movimentação dos solos, aumentando a descarga de sedimentos finos no sistema fluvial e, conseqüentemente, no sistema estuarino. A ocupação populacional do Rio Casqueiro e a degradação dos manguezais, assim como a implantação do lixão do Alemoa, também foram responsáveis pela maior porcentagem de sedimentos finos depositados na área nas últimas três décadas.

No Largo do Canéu (testemunho CN), a análise do gráfico da variação do teor de lama com a profundidade (Figura 7c) indica a tendência de aumento do teor de lama em direção ao topo do testemunho. Da base até o topo do testemunho há cinco máximos locais nos teores de lama, sendo que o último ocorre a 13 cm de profundidade (data estimada: 1993). À época da coleta (2002), o teor de lama era baixo, em relação às últimas duas décadas.

A grande oscilação nos teores de lama a partir de 81 cm de profundidade (data estimada: 1942) pode ser atribuída à construção da Via Anchieta e da Rodovia dos Imigrantes, à expansão do Complexo Industrial de

Cubatão e, principalmente, às operações de dragagem do Canal de Piaçagüera. A última dragagem ocorreu no ano de 1996, o que pode explicar a diminuição dos teores de lama nos primeiros centímetros da coluna sedimentar.

A Figura 8 apresenta as alterações na dinâmica sedimentar no Largo do Canéu, indicadas por mudanças na batimetria da área e nos fácies de progradação da Ilha dos Bagres.

5.3 Análise do Conteúdo de CaCO_3

Os resultados da análise do conteúdo de CaCO_3 nos testemunhos estudados são apresentados na Figura 9 e nas tabelas 6 a 8.

O testemunho coletado no Largo de Santa Rita apresenta uma tendência de aumento do teor de CaCO_3 em direção ao topo do testemunho, sendo que a maiores profundidades esse teor é praticamente nulo.

O Largo de Santa Rita recebe os sedimentos provenientes do Alto Estuário e sofre influência da maré, ainda que em menor escala. O aumento do teor de CaCO_3 nas últimas décadas pode ser reflexo do aumento da importância da contribuição marinha, seja pela remobilização do sedimento de fundo dos canais de Piaçagüera e do Porto, devido a operações de dragagem, ou pela alteração da qualidade das águas superficiais, devido ao aporte de efluentes industriais e domésticos, alterando significativamente a quantidade de nutrientes disponíveis na coluna d'água.

No Rio Casqueiro, o teor de CaCO_3 também apresenta uma tendência de aumento em direção ao topo, com a diferença de que, no nível de base, os teores são baixos, mas não nulos.

Fonte: DHN, 1960

Fonte: DHN, 1975

Fonte: DHN, 1990

Figura 8. Alterações na dinâmica sedimentar do Lago do Canéu após os processos de dragagem do Canal de Piaçaguera.

Figura 9. Variação do teor de carbonato biodetrítico ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

O Rio Casqueiro sofre influência mais direta da maré, uma vez que recebe tanto sedimentos do Canal de São Vicente como do Canal do Porto. Os teores mais altos de CaCO_3 , encontrados nas proximidades do topo do testemunho, podem ser explicados por alterações na qualidade da água,

devido à disposição irregular de esgoto doméstico e à presença do lixão do Alemoa.

O Largo do Canéu apresenta, no nível de base, os teores mais altos de CaCO_3 entre os testemunhos estudados. A 81 cm de profundidade (data estimada: 1942), porém, esses teores caem a zero, havendo um aumento a 39 cm (data estimada: 1973) e uma nova queda em direção ao topo do testemunho (2002).

A irregularidade no registro sedimentar dos teores de CaCO_3 pode ser explicada por fatores como alteração da qualidade das águas e, principalmente, pela remobilização do sedimento de fundo causado pelas operações de dragagem do Canal de Piaçagüera e do Canal do Porto, o que resulta na alteração da dinâmica sedimentar da área. O Largo do Canéu, devido à proximidade do Canal de Piaçagüera, parece ser o mais afetado, dentre os testemunhos estudados, pelas operações de dragagem.

5.4 Análise do COT (Carbono Orgânico Total), Nitrogênio Total e Enxofre Total

Os resultados da análise dos componentes da matéria orgânica são apresentados na Figura 10 e nas tabelas 6 a 8 (MARTINS, 2005).

Figura 10. Variação do teor de carbono orgânico total, enxofre e nitrogênio totais, e razões C/S e C/N ao longo da coluna sedimentar no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

No testemunho coletado no Largo de Santa Rita, tanto o $C_{org.}$ como o $N_{tot.}$ seguem a mesma tendência, com o aumento dos teores em direção ao topo, ao passo que o $S_{tot.}$ mantém teores entre 0,61% e 1,59% ao longo do testemunho.

A razão C/N decresce com a proximidade do topo do testemunho, o que indica aumento da influência marinha, embora a matéria orgânica de origem continental predomine. Os valores tipicamente apresentados pela matéria orgânica continental ($C/N > 20$, HEDGES *et al.*, 1986) ocorrem da base até 50 cm de profundidade (data estimada: 1971), quando a razão C/N decresce e se estabiliza em torno de 15.

A razão C/S aumenta da base para o topo do testemunho (com um pico a 50 cm de profundidade), indicando uma diminuição do caráter redutor do sedimento.

No testemunho coletado no Rio Casqueiro, ocorre aumento dos teores de $C_{org.}$, $N_{tot.}$ e $S_{tot.}$ da base para o topo.

A razão C/N decresce da base para o topo do testemunho mas, mesmo na proximidade da superfície, onde a razão é mínima, os valores encontrados indicam predomínio de matéria orgânica de origem continental.

A razão C/S varia muito pouco da base até 30 cm de profundidade (data estimada: 1983), a partir de quando decresce, indicando ambiente mais redutor, e torna a subir, alcançando os valores anteriores ao decréscimo.

O testemunho coletado no Largo do Canéu indica uma diminuição dos teores de $C_{org.}$, $N_{tot.}$ e $S_{tot.}$ da base para o topo do testemunho.

A razão C/N apresenta uma discreta redução da base até a proximidade do topo, quando inicia um aumento rumo ao topo, indicando aumento na influência da matéria orgânica de origem continental.

A tendência de diminuição no teor de matéria orgânica, assim como o aumento da contribuição continental em direção ao topo, observada no testemunho CN, pode estar relacionada às dragagens no Canal de Piaçagüera. Desta forma, não só foi alterada a circulação na área, mas também houve modificação na fonte de sedimentos para o Largo do Canéu: a nova dinâmica sedimentar no Largo do Canéu seria ditada principalmente pela movimentação do sedimento do fundo do Canal de Piaçagüera, tendo as antigas fontes de matéria orgânica perdido a importância para a área.

A razão C/S diminui da base para o topo do testemunho, o que indica características mais redutoras na superfície. Este aparente paradoxo reflete a diminuição da granulometria em direção ao topo do testemunho.

5.5 Análise do Teor de Metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Uma vez que a suscetibilidade magnética apresenta correlação com o teor de determinados metais adsorvidos ou fracamente ligados ao sedimento, as análises foram realizadas após digestão ácida por ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico.

5.5.1 Teor de metais

As tabelas 6 a 8 apresentam os teores de metais encontrados no Largo de Santa Rita (testemunho SR), no Rio Casqueiro (testemunho CS) e no Largo do Canéu (testemunho CN). A Figura 11 apresenta os fatores de enriquecimento determinados para o Largo de Santa Rita, o Rio Casqueiro e o

Largo do Canéu. Para o cálculo do fator de enriquecimento, os valores de referência utilizados foram aqueles encontrados na base dos testemunhos, ou seja, os níveis de metais encontrados a maiores profundidades da coluna sedimentar.

O testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita, apresenta fatores de enriquecimento crescentes da base para o topo para os elementos Cu, Fe, Pb e Zn.

O testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro, apresenta um acentuado aumento dos fatores de enriquecimento nas proximidades do topo, a partir de 50 cm (data estimada: 1969), para os elementos Cu, Fe, Pb e Zn. O Cr sofre um aumento menor, mas significativo.

Figura 11. Fatores de enriquecimento determinados com base nos teores de metais para: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

O testemunho CS é o que apresenta os maiores fatores de enriquecimento em Cu, Pb e Zn, dentre os testemunhos estudados. Os valores

mais altos não se encontram no topo do testemunho, mas a aproximadamente 3 cm de profundidade (data estimada: 1999).

O testemunho coletado no Largo do Canéu apresenta um aumento muito tênue nos fatores de enriquecimento para os elementos Cu, Pb e Zn. O Fe, ao contrário dos testemunhos SR e CS, apresenta uma tendência de diminuição dos fatores de enriquecimento em direção ao topo, assim como o Cr.

5.6 Variação da Suscetibilidade Magnética e dos Teores de Metais ao longo da Coluna Sedimentar

A concentração de metais nos sedimentos pode ser influenciada por fatores petrogenéticos, tais como mudanças na granulometria e composição mineral. Para minimizar os efeitos petrogenéticos e estabelecer um grau de comparação entre as amostras, foi efetuada normalização, tendo-se o Sc como referência (UNEP, 1995).

A Figura 12 apresenta a variação dos teores de metais e da suscetibilidade magnética ao longo dos testemunhos coletados no Largo de Santa Rita, no Rio Casqueiro e no Largo do Canéu.

No testemunho SR, há uma tendência de aumento dos teores de Cu, Pb e Zn rumo ao topo do testemunho. Esse aumento torna-se mais acentuado a partir de 51 cm de profundidade (data estimada: 1971).

Os teores de Cr crescem da base até 49 cm de profundidade (data estimada: 1971), quando iniciam uma queda até 7 cm de profundidade (data estimada: 1997), para então voltarem a crescer até o topo do testemunho (2002).

Figura 12. Variação dos teores de metais e da suscetibilidade magnética no: (a) Largo de Santa Rita; (b) Rio Casqueiro e (c) Largo do Canéu.

A suscetibilidade magnética mantém-se constante da base até 75 cm de profundidade (data estimada: 1954). Inicia um aumento, alcançando um pico a 50 cm (data estimada: 1971), quando decresce. A seguir, torna a aumentar, atingindo um novo pico a 12 cm (data estimada: 1971), e então decresce, rumo ao topo.

Diferentemente do que se poderia esperar, a variação da suscetibilidade magnética não parece depender da variação dos teores de Fe. Isto torna-se claro quando, independentemente da diminuição dos teores de Fe entre as profundidades de 75 cm e 50 cm, ocorre um acentuado aumento na suscetibilidade magnética.

A suscetibilidade magnética tem sua variação influenciada pelos elementos Cr, Cu, Pb e Zn que, na forma metálica, com íons livres ou fracamente adsorvidos nos argilo-minerais, apresentam momento magnético grande o suficiente para exercer influência sobre a suscetibilidade magnética.

No testemunho CS, a suscetibilidade magnética, que mantém-se constante da base até 50 cm (data estimada: 1969), sofre um aumento acentuado dessa profundidade até o topo. Este aumento coincide com o dos elementos Cr, Cu, Fe, Pb e Zn.

O testemunho CS apresenta os teores mais altos de Al dentre os testemunhos estudados. Estes teores ocorrem a 50 cm de profundidade. Desta profundidade até o topo, há uma tendência de decréscimo dos teores, justamente quando crescem a suscetibilidade magnética e os teores dos demais elementos analisados.

O testemunho CN apresenta uma variação muito pequena nos teores de Cr, Cu, Fe, Pb e Zn ao longo do testemunho. Na proximidade do topo, há tendência a um pequeno aumento nos teores de Cu, Pb e Zn. Os teores de Cr tendem a diminuir.

O testemunho CN apresenta uma anomalia na suscetibilidade magnética, apresentando os valores mais altos encontrados nos testemunhos estudados. Este pico ocorre a 63 cm de profundidade (data estimada: 1954), e

coincide com picos menos acentuados nos teores de Cr, Cu, Fe, Pb e Zn. Na proximidade do topo, a partir de 20 cm de profundidade (data estimada: 1987), a suscetibilidade magnética torna a crescer, atingindo os mesmos valores encontrados nos topos dos demais testemunhos.

5.7 Análise Estatística

A partir dos resultados obtidos, foram calculadas matrizes de correlação e foi realizada análise de componentes principais, com o objetivo de ordenar os parâmetros analisados em função da correlação entre estas variáveis. Os programas utilizados foram o Statistica 6.0 e o MVSP 3.1.

5.7.1 Correlação entre suscetibilidade magnética, teor de metais e C_{org} .

Para verificação da similaridade quanto ao comportamento geoquímico dos elementos, foram utilizados coeficientes de correlação. Correlações positivas, por exemplo, entre Fe, Cr, Ni, Co, Mn e Cu podem indicar influência da rocha fonte na concentração destes elementos em sedimentos de um número significativo de lagos (FÖRSTNER & WITTMAN, 1981).

KNAB *et al.* (2006) encontraram correlação positiva entre suscetibilidade magnética, Cu e Zn, sem correlação entre suscetibilidade magnética e Fe.

DESENFANT *et al.* (2004), por sua vez, concluíram, em seu estudo das partículas magnéticas derivadas da industrialização, que as anomalias magnéticas apresentam boa correlação positiva com Fe, Zn, Pb e Cr.

A correlação entre os teores de metais, a suscetibilidade magnética e o teor de C_{org} no Largo de Santa Rita, no Rio Casqueiro e no Largo do Canéu é apresentada nas tabelas 9 a 11.

Tabela 9. Correlação entre os teores de metais e a suscetibilidade magnética (SM) no Largo de Santa Rita. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas a 5%, N=17.

	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	C _{org.} (%)	SM
Al (%)	1,00	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr (mg/kg)	0,17	1,00	*	*	*	*	*	*	*
Cu (mg/kg)	-0,47	0,38	1,00	*	*	*	*	*	*
Fe (%)	-0,52	0,26	0,46	1,00	*	*	*	*	*
Pb (mg/kg)	-0,42	0,30	0,87	0,26	1,00	*	*	*	*
Sc (mg/kg)	0,22	0,87	0,32	0,41	0,16	1,00	*	*	*
Zn (mg/kg)	0,01	0,24	0,78	0,03	0,68	0,15	1,00	*	*
C _{org.} (%)	0,59	0,47	0,62	0,32	0,55	0,48	0,59	1,00	*
SM	-0,39	0,35	0,74	0,12	0,75	0,18	0,68	0,48	1,00

Tabela 10. Correlação entre os teores de metais e a suscetibilidade magnética (SM) no Rio Casqueiro. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas a 5%, N=29.

	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	C _{org.} (%)	SM
Al (%)	1,00	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr (mg/kg)	0,75	1,00	*	*	*	*	*	*	*
Cu (mg/kg)	0,14	0,52	1,00	*	*	*	*	*	*
Fe (%)	0,64	0,89	0,63	1,00	*	*	*	*	*
Pb (mg/kg)	0,20	0,53	0,47	0,52	1,00	*	*	*	*
Sc (mg/kg)	0,90	0,85	0,36	0,77	0,35	1,00	*	*	*
Zn (mg/kg)	0,00	0,46	0,60	0,65	0,67	0,18	1,00	*	*
C _{org.} (%)	0,36	0,25	0,17	0,41	0,17	0,44	0,33	1,00	*
SM	-0,25	0,19	0,46	0,37	0,51	-0,03	0,87	0,32	1,00

No testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita, a suscetibilidade magnética apresenta correlação positiva com Cu, Pb e Zn (Tabela 9). O Cu e o Pb também apresentam correlação positiva entre si, assim como com o Zn. O C_{org.} apresenta correlação positiva significativa tanto com a suscetibilidade magnética quanto com os metais, à exceção do Fe. FÖRSTNER & WITTMAN

(1981) encontraram correlação positiva entre Zn, Pb, Cd, Hg e C_{org.} em ambiente lacustre, e associaram-na a atividades humanas.

No Rio Casqueiro, a suscetibilidade magnética apresenta correlação positiva com Cu, Fe, Pb e Zn (Tabela 10). O Cr apresenta uma alta correlação positiva com o Fe. Diferentemente do testemunho SR, o C_{org.} não apresenta correlação significativa com os metais.

Tabela 11. Correlação entre os teores de metais e a suscetibilidade magnética (SM) no Largo do Canéu. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas a 5%, N=34.

	Al (%)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (%)	Pb (mg/kg)	Sc (mg/kg)	Zn (mg/kg)	C _{org.} (%)	SM
Al (%)	1,00	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr (mg/kg)	0,94	1,00	*	*	*	*	*	*	*
Cu (mg/kg)	0,64	0,80	1,00	*	*	*	*	*	*
Fe (%)	0,91	0,98	0,86	1,00	*	*	*	*	*
Pb (mg/kg)	0,78	0,91	0,89	0,92	1,00	*	*	*	*
Sc (mg/kg)	0,96	0,99	0,76	0,96	0,88	1,00	*	*	*
Zn (mg/kg)	0,78	0,91	0,95	0,95	0,95	0,88	1,00	*	*
C _{org.} (%)	0,62	0,76	0,76	0,82	0,74	0,73	0,83	1,00	*
SM	0,17	0,35	0,64	0,39	0,60	0,25	0,56	0,36	1,00

No testemunho CN, a suscetibilidade magnética apresenta correlação positiva com os elementos Cr, Cu, Fe, Pb e Zn (Tabela 11). O Zn apresenta alta correlação positiva com os demais elementos analisados. O mesmo ocorre com o Pb, o Fe e o Cu. O C_{org.} apresenta alta correlação positiva com os metais, mas menor, embora ainda significativa, com a suscetibilidade magnética.

A correlação positiva entre C_{org.} e metais indica que estes podem estar adsorvidos na fração orgânica do sedimento.

Segundo GEORGEAUD *et al.* (1994), o fato de os fatores de correlação serem freqüentemente mais altos entre parâmetros magnéticos e poluentes metálicos do que entre Fe e os mesmos elementos metálicos, indica que o Fe encontra-se dividido entre uma fração fracamente magnética (argilas, hidróxidos de ferro, hematita e goethita, entre outros) de origem natural e uma fração fortemente magnética (grãos finos de magnetita mais ou menos substituídos) derivada de fontes antrópicas.

Ainda segundo esses autores, a alta correlação observada pode ser explicada por uma coprecipitação metálica poluente durante a gênese da magnetita (principalmente processos de combustão) ou uma subsequente adsorção desses elementos metálicos na superfície de grãos magnéticos de baixa coercividade. Uma terceira explicação poderia ser a cogênese de magnetita e poluentes metálicos sem uma ligação física real.

A oxidação, durante a combustão, de material que contém quantidade relativamente grande de Fe, metais pesados como Pb, Cr e Zn, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, explica a relação entre a distribuição de partículas magnéticas e poluentes relacionados a processos de combustão no entorno de áreas industriais (MORRIS *et al.*, 1995; STRZYSZCZ & MAGIERA, 1998; KAPICKA *et al.*, 1999; HANESCH & SCHOLGER, 2002; WANG & QIN, 2005; MARTINS *et al.*, 2007).

Assinaturas realçadas da suscetibilidade magnética em sedimentos podem ser relacionadas diretamente à presença de esferas ricas em magnetita. No caso da combustão do carvão, estas esferas são formadas pela oxidação da pirita, gerando magnetita e freqüentemente encontradas no *fly-ash*. Estas frágeis esferas são emitidas diretamente para a atmosfera, depositadas e

eventualmente incorporadas ao registro sedimentar (LOCKE & BERTINE, 1986; MARTINS *et al.*, 2007).

5.7.2 Análise multivariada

Os resultados da análise de componentes principais (PCA) para os testemunhos coletados no Largo de Santa Rita, no Rio Casqueiro e no Largo do Canéu são apresentados nas figuras 13 a 15.

No testemunho coletado no Largo de Santa Rita (Figura 13), os autovalores calculados a partir da matriz de correlação das variáveis consideradas (Tabela 12) indicam que a primeira componente principal responde por 44,5% da variabilidade total, e a segunda componente principal responde por 34,7%, somando 79,2%, de forma a deter a maior parte da informação estatística dos dados originais. Os autovalores são apresentados em ordem decrescente de importância seguida da proporção individual e proporção acumulada que auxiliam na determinação do número de componentes principais a serem utilizadas na análise.

Os autovetores normalizados correspondentes às duas componentes principais são apresentados na Tabela 13. Pode-se observar que a primeira componente principal responde pelos teores de Cu, Zn e pela suscetibilidade magnética. A segunda componente principal reflete os teores de Al, Cr e Sc.

Figura 13. Análise de componentes principais no Largo de Santa Rita.

Tabela 12. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética no Largo de Santa Rita.

	Eixo 1	Eixo 2
Autovalor	3,561	2,777
Proporção	44,509	34,709
Acumulado	44,509	79,218

Tabela 13. Componentes principais calculadas com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Largo de Santa Rita.

Variável	Eixo 1	Eixo 2
Al	-0,369	0,907
Cr	-0,514	0,741
Cu	-0,915	-0,206
Fe	0,140	0,521
Pb	-0,834	-0,359
Sc	-0,407	0,875
Zn	-0,901	-0,239
SM	-0,794	-0,371

No testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro (Figura 14), os autovalores calculados a partir da matriz de correlação das variáveis consideradas (Tabela 14) indicam que a primeira componente principal responde por 58,3% da variabilidade total, e a segunda componente principal responde por 29,4%, somando 87,7%, de forma a deter a maior parte da informação estatística dos dados originais.

Figura 14. Análise de componentes principais no Rio Casqueiro.

Os autovetores normalizados correspondentes às duas componentes principais são apresentados na Tabela 15. Pode-se observar que a primeira componente principal responde pelos teores de Cr, Cu, Pb, Zn e suscetibilidade magnética. A segunda componente principal reflete a os teores de Al e Sc.

Tabela 14. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética no Rio Casqueiro.

	Eixo 1	Eixo 2
Autovalor	4,662	2,354
Proporção	58,272	29,421
Acumulado	58,272	87,692

Tabela 15. Componentes principais calculadas com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Rio Casqueiro.

Variável	Eixo 1	Eixo 2
Al	0,181	-0,956
Cr	-0,881	-0,344
Cu	-0,898	0,204
Fe	-0,683	-0,572
Pb	-0,908	0,234
Sc	-0,442	-0,846
Zn	-0,953	0,211
SM	-0,808	0,368

No Largo do Canéu (Figura 15), os autovalores calculados a partir da matriz de correlação das variáveis consideradas (Tabela 16) indicam que a primeira componente principal responde por 77,8% da variabilidade total, e a segunda componente principal responde por 17,0%, somando 94,8% e detendo a maior parte da informação estatística dos dados originais. Os autovetores normalizados correspondentes às duas componentes principais são apresentados na Tabela 17. Pode-se observar que a primeira componente principal responde pelos teores de Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn e Sc. A segunda componente principal reflete a suscetibilidade magnética do sedimento.

Figura 15. Análise de componentes principais no Largo do Canéu.

Tabela 16. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética para o Largo do Canéu.

	Eixo 1	Eixo 2
Autovalor	7,000	1,533
Proporção	77,780	17,034
Acumulado	77,780	94,814

Tabela 17. Componentes principais calculados com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Largo do Canéu.

Variável	Eixo 1	Eixo 2
Al	0,913	-0,333
Cr	0,984	-0,117
Cu	0,871	0,412
Fe	0,989	-0,035
Pb	0,955	0,190
Sc	0,971	-0,214
Zn	0,957	0,222
SM	0,448	0,823

Os resultados da análise de componentes principais para os testemunhos do Largo de Santa Rita e do Rio Casqueiro indicam uma alta correlação dos elementos Pb, Cu e Zn com a suscetibilidade magnética, diferentemente do que ocorre no Largo do Canéu.

Com o objetivo de estabelecer uma correlação entre a dinâmica de sedimentação em cada um dos locais estudados, foi realizada uma análise de agrupamento com dados dos três testemunhos (Figura 16).

Para tornar possível a comparação entre os teores de metais nos diferentes testemunhos, foi realizada a normalização pelo Sc.

Figura 16. Análise de componentes principais nos três testemunhos estudados.

Os autovalores calculados a partir da matriz de correlação das variáveis consideradas (Tabela 18) indicam que a primeira componente principal responde por 60,9% da variabilidade total, e a segunda componente

principal responde por 24,8%, somando 85,7%. Os autovetores normalizados, correspondentes às duas componentes principais são apresentados na Tabela 19. A primeira componente principal responde pelos teores de Cr, Cu, Fe, Pb e Zn. A segunda componente principal reflete principalmente os teores de Al e, em menor grau, de Fe.

Tabela 18. Autovalores calculados com base nos coeficientes de correlação entre metais e suscetibilidade magnética para os três testemunhos estudados.

	Eixo 1	Eixo 2
Autovalor	3,654	1,486
Proporção	60,900	24,764
Acumulado	60,900	85,664

Tabela 19. Componentes principais calculados com base na matriz de correlação dos dados amostrais do Largo do Canéu.

Variável	Eixo 1	Eixo 2
Al	-0,014	0,795
Cr	0,411	0,214
Cu	0,470	-0,226
Fe	0,368	0,472
Pb	0,494	-0,110
Zn	0,480	-0,188

A análise de componentes principais para os três testemunhos estudados indica características muito distintas das amostras coletadas no Largo do Canéu (Grupo 3), uma vez que apresentam teores muito inferiores de metais em relação aos outros dois testemunhos. Os testemunhos SR e CS, coletados, respectivamente, no Largo de Santa Rita e no Rio Casqueiro, apresentam parte das amostras fortemente influenciadas pelos teores de Pb, Cr, Cu e Zn (Grupo 1) e outra parte não influenciada pelos teores de metais (Grupo 2).

A Figura 17 apresenta a variação da primeira componente principal nos testemunhos estudados.

No testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro, as amostras do Grupo 1 ocorrem de 35 cm de profundidade (data estimada: 1979) até o topo do testemunho (ano de 2002).

No Largo do Canéu, a influência dos teores de metais diminui a partir de 50 cm de profundidade (data estimada: 1965), devido a alterações na dinâmica sedimentar da área, como consequência dos processos de dragagem do Canal de Piaçagüera.

No Largo de Santa Rita, as amostras pertencentes ao Grupo 1 ocorrem de 50 cm de profundidade (data estimada: 1970) até o topo do testemunho (ano de 2002).

Figura 17. Variação da primeira componente principal nos testemunhos coletados no: (a) Rio Casqueiro; (b) Largo do Canéu; e (c) Largo de Santa Rita.

5.8 Histórico da Contaminação do Estuário de Santos e São Vicente

A variação nos teores de metais, na suscetibilidade magnética do sedimento e nos parâmetros associados à granulometria e aos teores de CaCO_3 e matéria orgânica pode ser relacionada aos eventos históricos relacionados ao desenvolvimento urbano-industrial do Estuário de Santos e São Vicente.

A Tabela 20 apresenta os principais eventos associados ao aporte de contaminantes e às mudanças sedimentológicas nos testemunhos analisados (MARTINS, 2005), e variação da suscetibilidade magnética e do teor de metais. Com base na Figura 5 e na Tabela 20, pode-se identificar correspondências significativas entre a variação da suscetibilidade magnética e a idade do sedimento.

No testemunho SR, coletado no Largo de Santa Rita, os valores de suscetibilidade magnética iniciam um aumento, a partir do nível de base, a 130 cm de profundidade (data estimada: 1920), até atingir o primeiro pico a 120 cm de profundidade (data estimada: 1926) e, a seguir, retornam aos valores iniciais.

A partir de 1964, a 60 cm de profundidade, dá-se um novo aumento da suscetibilidade magnética, o que pode estar relacionado à inauguração da Cosipa, no ano de 1965.

O segundo pico da suscetibilidade magnética ocorre a 46 cm de profundidade, e corresponde ao ano de 1973. O auge da expansão do Pólo Industrial de Cubatão, ocorrido em 1970, pode estar relacionado aos altos valores de suscetibilidade magnética.

Tabela 20. Principais eventos históricos relacionados ao desenvolvimento urbano-industrial da Baixada Santista e seu reflexo na suscetibilidade magnética e no teor de metais nos testemunhos estudados.

Ano	Evento histórico	Suscetibilidade magnética			Teor de metais		
		Largo de Santa Rita	Rio Casqueiro	Largo do Canéu	Largo de Santa Rita	Rio Casqueiro	Largo do Canéu
1991 a 2000	- Melhoria da qualidade das águas e recuperação dos manguezais	Pico da suscetibilidade magnética em 1996 e declínio até 2002.	Pico da suscetibilidade magnética em 1979.	Aumento da suscetibilidade magnética e estabilização em 2000.	Aumento dos teores de Cu, Cr e Pb até 1996, seguido do declínio dos valores.	Aumento dos teores de metais até 1995, quando se inicia a diminuição dos teores.	Aumento dos teores de metais até 1995, quando se inicia a diminuição dos teores.
1981 a 1990	- Desvalorização imobiliária e declínio do turismo - Tragédia de Vila Socó - Implantação de medidas de preservação do Estuário Santista	Novo aumento da suscetibilidade magnética	Aumento acentuado da suscetibilidade magnética	Novo aumento, pouco acentuado, da suscetibilidade magnética	Diminuição dos teores de Cr, Cu e Pb até 1993, seguido de aumento dos teores. Aumento do teor de Zn.	Aumento dos teores de Cu, Cr, Pb e Zn.	Aumento acentuado do teor de Zn. Aumento dos teores de Cu, Pb e Fe.
1971 a 1980	- Auge da expansão do Pólo Industria de Cubatão - Intensificação da ocupação populacional do Rio Casqueiro - Implantação do Lixão do Alemoa - Inauguração da Rodovia dos Imigrantes	Pico da suscetibilidade magnética em 1973 e início do declínio.	Aumento pouco acentuado da suscetibilidade magnética	Declínio da suscetibilidade magnética.	Diminuição dos teores de Cr, Cu e Pb. Aumento do teor de Zn.	Aumento dos teores de Cu, Cr, Pb e Zn.	Teores de metais próximos aos do <i>background</i> .

(continua)

Tabela 20. Principais eventos históricos relacionados ao desenvolvimento urbano-industrial da Baixada Santista e seu reflexo na suscetibilidade magnética e no teor de metais nos testemunhos estudados. (continuação)

Ano	Evento histórico	Suscetibilidade magnética			Teor de metais		
		Largo de Santa Rita	Rio Casqueiro	Largo do Canéu	Largo de Santa Rita	Rio Casqueiro	Largo do Canéu
1971 a 1980	<ul style="list-style-type: none"> - Instalação de indústrias de fertilizantes (Manah, Ultrafertil, IAP) - Expansão turística, imobiliária e ocupacional da Baixada Santista - Início da dragagem do Canal de Piaçagüera 						
1961 a 1970	<ul style="list-style-type: none"> - Início da ocupação populacional do Rio Casqueiro (Vila dos Pescadores) - Inauguração da Cosipa - Abertura do Canal de Piaçagüera 	Aumento constante da suscetibilidade magnética.	Valores de <i>background</i> .	Declínio da suscetibilidade magnética.	Aumento dos teores de Cu, Cr, Pb e Zn.	Pequeno aumento dos teores de Cu, Pb e Zn.	Declínio dos teores de Cu, Cr, Fe, Pb e Zn.
1951 a 1960	<ul style="list-style-type: none"> - Início das operações do oleoduto Santos-São Paulo - Inauguração do Terminal de Carga e Descarga de Petróleo do Alemoa - Inauguração da Refinaria Presidente Bernardes - Criação do Pólo Industrial de Cubatão 	Valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	Pico da suscetibilidade magnética em 1957 seguido de declínio acentuado.	Aumento dos teores de Cu, Cr, Pb e Zn.	Aumento dos teores de Fe e Al.	Pico dos valores de Cr, Cu, Fe, Pb e Zn.

(continua)

Tabela 20. Principais eventos históricos relacionados ao desenvolvimento urbano-industrial da Baixada Santista e seu reflexo na suscetibilidade magnética e no teor de metais nos testemunhos estudados. (continuação)

Ano	Evento histórico	Suscetibilidade magnética			Teor de metais		
		Largo de Santa Rita	Rio Casqueiro	Largo do Canéu	Largo de Santa Rita	Rio Casqueiro	Largo do Canéu
1951 a 1960	- Construção de Usina hidrelétrica subterrânea - Criação do Complexo Siderúrgico						
1941 a 1950	- Inauguração da Via Anchieta - Ampliação do Porto de Santos - Aumento do fluxo turístico e de serviços	Diminuição da suscetibilidade magnética até os valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	Aumento da suscetibilidade magnética.	Teores de metais próximos aos de <i>background</i> .	Aumento dos teores de Al e Fe.	Aumento dos teores de Cu, Cr, Pb, Zn e Fe.
1920	- Inauguração da Usina Henry Borden	Primeiro pico da suscetibilidade magnética em 1925.	Valores de <i>background</i> .	Pico da suscetibilidade magnética em 1925 e início do declínio dos valores.	Valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	O Pb é o único metal a apresentar teores superiores aos do <i>background</i> .
1896	- Inauguração do Porto de Santos - Atividades industriais restritas a um curtume (1895)	Valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	Aumento da suscetibilidade magnética até 1889.	Valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	Aumento dos teores de Cu e Pb.
1532	- Fundação da Vila de São Vicente - Período de ocupação populacional incipiente	Valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	Valores de <i>background</i> .	-	-	-

O aumento da suscetibilidade magnética de 1964 a 1973 pode estar associado principalmente à expansão industrial, uma vez que a correlação da suscetibilidade magnética com a soma dos teores de Cr, Cu, Pb e Zn é positiva e alta (0,829).

Entre os anos de 1973 e 1987 há um decréscimo nos valores da suscetibilidade magnética. Em 1984 ocorreu a tragédia da Vila Socó, tendo sido implementadas, a partir de então, medidas de preservação do Estuário de Santos e São Vicente.

O terceiro pico da suscetibilidade magnética ocorre a 15 cm de profundidade, o que corresponde ao ano de 1993. a partir dessa data, a suscetibilidade magnética decresce até o ano de 2002, data da coleta.

Além das indústrias da região, os processos de dragagem do Canal de Piaçagüera exercem influência sobre as variações no processo deposicional da área. Desde que o Canal foi aberto, em 1965, foram realizadas sete dragagens em sua extensão, a partir de 1980, tendo a última ocorrido em 1996.

No testemunho CS, coletado no Rio Casqueiro, os primeiros sinais de aumento da suscetibilidade magnética ocorrem a aproximadamente 50 cm de profundidade, o que, segundo a taxa de sedimentação determinada pelo método do ^{137}Cs , corresponde ao ano de 1971, o que pode ser um reflexo do auge da expansão do Pólo Industrial de Cubatão, ocorrido em 1970, ano da implantação do lixão do Alemoa.

A 30 cm de profundidade (data estimada: 1982), a suscetibilidade magnética sofre um aumento significativo, o que pode estar associado à ocupação populacional do Rio Casqueiro.

A partir de 1999 (3 cm de profundidade), inicia-se o declínio da suscetibilidade magnética até o ano de 2002, data da coleta. Em 1998 houve uma melhoria na qualidade das águas e a recuperação dos manguezais.

O testemunho CN, coletado no Largo do Canéu, apresenta um pico de suscetibilidade magnética à profundidade de 60 cm, o que corresponde ao ano de 1957. Em 1955 deu-se a inauguração da Refinaria Presidente Bernardes. Após este pico, a suscetibilidade magnética decresce até 40 cm de profundidade. A queda na suscetibilidade magnética se atenua, mas continua até 25 cm de profundidade, o que corresponde ao ano de 1983.

A 3 cm de profundidade (data estimada: 2000), a suscetibilidade magnética se estabiliza até o topo do testemunho.

No Largo do Canéu (testemunho CN), a suscetibilidade magnética inicia um aumento, a partir dos valores de *background*, em 1940, não apresentando variação significativa até 1973, quando inicia-se um aumento mais acentuado, atingindo um pico em 1980 e decrescendo até 1985. Em 1996 inicia-se um novo aumento da suscetibilidade magnética, que continua até o ano da coleta do sedimento (2002).

6 CONCLUSÃO

A suscetibilidade magnética mostrou-se uma técnica perfeitamente aplicável na avaliação preliminar de sedimentos estuarinos contaminados por metais pesados. Identificando anomalias geoquímicas, esta técnica possibilita uma avaliação qualitativa rápida e de baixo custo.

O histórico da contaminação do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente pôde ser determinado a partir dos registros da coluna sedimentar. As

anomalias geoquímicas foram relacionadas aos principais eventos que influenciaram o aporte de metais pesados na região. Além de serem identificados períodos de maior aporte de metais, relacionados a eventos como a expansão do Parque Industrial de Cubatão, no início da década de 70, ou a ocupação populacional do Rio Casqueiro, no início da década de 80, puderam ser identificados momentos de diminuição do aporte de metais, relacionados a medidas de controle da poluição, em meados da década de 80 e na década de 90, resultando em melhoria na qualidade das águas e, conseqüentemente, do sedimento.

Por fim, os metais pesados mostraram-se, junto com a granulometria do sedimento, o teor de CaCO_3 e a matéria orgânica do sedimento (particularmente as razões C/N e C/S), ferramentas úteis à compreensão dos processos deposicionais no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, uma vez que permitem a identificação de períodos de maior ou menor contribuição marinha de sedimentos e ainda de anomalias relacionadas aos processos de dragagem dos canais do Porto e de Piaçagüera.

Como estudos futuros, podem ser sugeridas investigações de mecanismos de controle de mobilidade e da biodisponibilidade das diferentes espécies de metais e sua relação com a suscetibilidade magnética do sedimento.

A análise mineralógica do sedimento por difratometria de raios-X ou a utilização de microscópio eletrônico de varredura poderiam ainda oferecer informações mais precisas sobre a composição mineralógica do sedimento e sobre a contribuição por parte do *fly-ash*.

Aplicada a sedimentos superficiais, a suscetibilidade magnética

poderia, ainda, mapear as principais fontes de poluição por metais e hidrocarbonetos de uma área.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABESSA, D. M. S. 2002. Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil. Tese de Doutorado. USP, Instituto Oceanográfico. 290p.
- AGUIAR, V. M. C. 2005. Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos / São Vicente e na porção Sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico. São Paulo, SP, 243p.
- ALMEIDA, F. F. M. & CARNEIRO, C. D. R. 1998. Origem e Evolução da Serra do Mar. Rev. Bras. Geociências, 28(2):135-150.
- ANDREWS, J. E.; A. M. GREENAWAY; G. R. BIGG; D. F. WEBBER; P. F. DENNIS & G. A. GUTHRIE. 1999. Pollution history of a tropical estuary revealed by combined hydrodynamic modelling and sediment geochemistry. J. Mar. Syst., 18:333-343.
- APRILE, F. M.; G. W. SIQUEIRA & E. S. BRAGA. 2001. Mass balance of carbon dissolved and heavy metals in Santos Estuarine System - Brazil. Anais do IX Congresso Latino Americano sobre Ciência del Mar. Colômbia, p:315 (Cd-Ron).
- ÅSTRÖM, M. & K. NYLUND. 2000. Impact of historical metalworks on the concentrations of major and trace elements in sediments: a case study

in Finland. *Appl. Geochem.*, 15:807-817.

BARNES, R. S.; P. B. BIRCH; D. E. SPYRIDAKIS & W. R. SCHELL. 1978.

Changes in the sedimentation histories of lakes using Lead-210 as a tracer of sinking particulate matter. In: *Proceedings of an International Symposium on Isotope Hydrology*, p.875-898.

BECKWITH, P. R.; J. B. ELLIS; D. M. REVITT & F. OLDFIELD. 1986. Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediments. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 42:67-75.

BIRCH, G. F. & S. DAVEY. 1995. Accumulation of metallic contaminants in surficial sediments on a high energy continental shelf (Sidney, Australia). *The Sci. of the Tot. Environm.*, 170:81-93.

BIRCH, G. & S. TAYLOR. 1999. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. *The Sci. of the Tot. Environm.*, 227:123-138.

BITYUKOVA, L.; R. SCHOLGER & M. BIRKE. 1999. Magnetic susceptibility as indicator of environmental pollution of soils in Tallinn. *Phys. Chem. Earty*, 24(9):829-835.

BLASCO, J.; V. SÀENZ & A. GÓMEZ-PARRA. 2000. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *The Sci. of the Tot. Environm.*, 247:189-199.

BOLDRINI, C. V & D. NAVAS-PEREIRA. 1987. Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: bioacumulação. *Rev. Ambiente*, 1(3): 118-127.

BOLDRINI, C. V. 1990. Mercúrio na Baixada Santista. In: *Seminário Nacional "Riscos e consequência do uso do mercúrio"*. Eds. S. Racon.; L. D. Lacerda.; W. C. Pfeiffer & D. Carvalho. Rio de Janeiro, p:161-195.

- BONETTI, C. V. H. 2000. Foraminíferos como biodicadores do gradiente de estresse ecológico em ambiente costeiros poluídos. Estudo aplicado ao sistema estuarino de Santos-São Vicente (SP/Brasil). Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico. São Paulo, SP, 229p.
- BORDOVSKIY, O. K. 1965. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. *Mar. Geol.*, 3:3-114.
- BRASIL. DHN. Porto de Santos. 1960. Carta Náutica 1701. Correções até 1962. Escala 1:23.000. Rio de Janeiro.
- BRASIL. DHN. Porto de Santos. 1975. Carta Náutica 1701. Correções até 1979. Escala 1:23.000. Rio de Janeiro.
- BRASIL. DHN. Porto de Santos. 1990. Carta Náutica 1701. Correções até 1998. Escala 1:23.000. Rio de Janeiro.
- BRYCE, S.; P. LARCOMBE & P. V. RIDD. 1998. The relative importance of landward-directed tidal sediment transport versus freshwater flood events in the Normanby River estuary, Cape York Peninsula, Australia. *Mar. Geol.*, 149:55-78.
- BUCKLEY, D. E.; J. N. SMITH & G. V. WINTERS. 1995. Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. *Appl. Geochem.*, 10:175-195.
- CALLAWAY, J. C.; R. D. DELAUNE & W. H. PATRICK JR. 1998. Heavy metal chronologies in selected coastal wetlands from Northern Europe. *Mar. Pollut. Bulletin*, 36(1):82-96.

- CALMANO, W.; W. AHLF & U. FÖRSTNER. 1990. Exchange of heavy metals between sediment components and water. In: Broekaert, J. A. C.; S. Gücer & F. Adams (Eds.), Metal speciation in the environment, 23:503-522.
- CALMET, D. & J. M. FERNANDEZ. 1990. Caesium distribution in northwest Mediterranean seawater, suspended particles and sediments. Cont. Shelf Res., 10:895-913.
- CANET, A & R. JACQUEMIN. 1990. Method for measuring of radium isotope: gamma-spectrometry. In: The environmental behaviour of radium. Technical Reports Series, nº 310, IAEA, Vienna, vol.1C-4.
- CARVALHO, F. P. 1995. ^{210}Pb and ^{210}Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. Sci. Total Environ., 159:201-214.
- CAVE, M. & S. REEDER. 1995. Reconstruction of *in-situ* compositions obtained by aqueous leaching of drill core: an evaluation using multivariate statistical deconvolution. The Analyst, 120:1341-1351.
- CEARRETA, A.; M. J. IRABIEN; E. LEORRI; I. YUSTA; I. W. CROUDACE & A. B. CUNDY. 2000. Recent anthropogenic impacts on the Bilbao Estuary, Northern Spain: geochemical and microfaunal evidence. Estuar. Coast. Shelf Sci., 50:571-592.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 1978. Poluição das águas no estuário e Baía de Santos. Relatório Técnico CETESB. v1. São Paulo. 71p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.

1980. Metais pesados no estuário e Baía de Santos, Relatório Técnico

CETESB. São Paulo. 75p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.

1985. Baixada Santista, carta do meio ambiente e sua dinâmica. São

Paulo. 33p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.

1990. Contaminação na bacia do rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática, Relatório Técnico CETESB. São Paulo. 80p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.

2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico

CETESB. São Paulo. 178p.

CHAN, L. S.; S. L. NG; A. M. DAVIS; W. W. S. YIN & C. H. YEUNG. 2001.

Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated seabed sediments of Penny's Bay, Hong Kong. Mar. Pollut. Bulletin, 42(7):569-583.

CHANTON, J. P.; C. S. MARTENS & W. KIPPHUTG. 1983. Lead-210 sediment

geochronology in a changing coastal environment. Geochim.

Cosmochim. Acta, 47:1791-1804.

CORREIA, P. B. 1994. Paleomagnetismo e anisotropia de susceptibilidade

magnética do complexo intrusivo Itaqui, Estado de São Paulo. Tese de

Doutorado. Universidade de São Paulo. Instituto Astronômico e Geofísico. São Paulo, SP. 115p.

DANN, B. J. L. & J. A. DEARING. 1994. Mapping and classification of Welsh

using magnetic properties. Annales Geophysicae. Part I. Solid Earth

Geophysics & Natural Hazards. 12(1): C163.

DASSENAKIS, M.; A. DEGAITA & M. SCOULLOS. 1995. Trace metals in sediments of a mediterranean estuary affected by human activities (Achellos river estuary, Greece). The Sci. of the Tot. Environm., 168:19-31.

DEKKERS, M. J. 1997. Environmental magnetism: an introduction. Geol. Mijnbouw, 76:163-182.

DESENFANT, F.; E. PETROVSKÝ & P. ROCHETTE. 2004. Magnetic signature of industrial pollution of stream sediments and correlation with heavy metals: case study from South France. Water Air Soil Poll., 152(1-4):297-312.

DESIDERI, D.; M. A. MELI; C. ROSELLI; C. TESTA & S. DEGETTO. 2001. Speciation of natural and anthropogenic radionuclides in different sea sediment samples. J. Radioanal. Nucl. Chem., 248(3):727-733.

ELECTRONIC CODE OF FEDERAL REGULATIONS. 2007. Definition and procedure for determination of the method detection limit. Disponível em: <http://ecfr.gpoaccess.gov>. Acessado em junho de 2007.

ETCHEBER, H.; J. C. RELEXANS; M. BELIARD; O. WEBER; R. BUSCAIL; S. HEUSSNER. 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). Deep-Sea Res. II, 46:2249-2288.

EYSINK, G. G. J.; M. C. LAMPARELLI; C. VARGAS-BOLDRINI & M. C. MARTINS. 1991. Contaminants in the Cubatão riverbasin and its estuary (SP-Brazil) relating to the aquatic biota. Part I - Heavy metals,

arsenic and cyanide. In: 11th International Estuarine Research Conference, San Francisco.

FACCHINELLI, A.; E. SACCHI & L. MALLEN. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ. Pollut.*, 114:313-324.

FERNANDEZ, H. M.; L. F. C. CONTI & S. R. PATCHINEELAM. 1994. An assessment of the pollution of heavy metals in the Jacarepagua Basin, Rio de Janeiro, Brazil - a statistical approach. *Environ. Technology*, 15(1):87-94.

FERRER, L. M & R. HYPOLITO. 2001. Mobilidade de mercúrio no manguezal de Cubatão/SP. *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica do Mercosul, Curitiba/Paraná (Cd-Ron)*.

FIGUEIRA, R. C. L.; R. N. SILVA; A. M. G. FIGUEIREDO & I. I. L. CUNHA. 1997. Instrumental analysis by gamma spectrometry of low level caesium-137 in marine samples. *Proceedings of an International Conference (Goiânia, Brasil)*, 329-337.

FIGUEIRA, R. C. L.; M. G. TESSLER; M. M. MAHIQUES; M. M. FUKUMOTO; S. V. C. GOYA. 2004. Sedimentação recente e níveis de metais pesados em testemunhos do Estuário Santista, SP - Brasil. In: IV Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde, CBPAS 2004, Santos. *Anais do IV Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde, CBPAS 2004*.

FOLK, R. L. & W. C. WARD. 1957. Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *J. sedim. Petrology*, 27 (1): 3-26.

- FÖRSTNER, U. & G. WITTMANN. 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin.
- FÖRSTNER, U. & S. R. PATCHINEELAM. 1981. Chemical associations of metals in marine deposits with special reference to pollution in the German North Sea. *Reun. Cons. Int. Explor. Mer*, 181:49-58.
- FÖRSTNER, U. & G. WITTMAN. 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, Heidelberg, New York. Springer, 486p.
- FOX, W. M.; M. S. JOHNSON; S. R. JONES; R. T. LEAH & D. COPPLESTONE. 1999. The use of sediment cores from stable and developing salt marshes to reconstruct historical contamination profiles in the Mersey Estuary, UK. *Mar. Environm. Res.*, 47: 311-329.
- FÚLFARO, V. J. & PONÇANO, W. L. 1976. Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária. In: Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia, 1. Anais. Rio de Janeiro, ABGE. 2:67-90.
- FÚLFARO, V. J.; C. S. REQUEJO; F. M. B. LANDIM & R. FÚLFARO. 1983. Distribuição de elementos metálicos nos sedimentos da Baía de Santos, SP. Atas do 4^o Simpósio Regional de Geologia, SBG/SP, p:275-289.
- FULLER, C. C.; A. VAN GEEN; M. BASKARAN & R. ANIMA. 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb ; ^{234}Th , ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$. *Mar. Chem.* 64(1-2):7-27.
- GARCIA, R.; I. MAIZ & E. MILLAN. 1996. Heavy metal contamination analysis of roadsoil and grasses from Gipuzkoa (Spain). *Environ. Technology*, 17(7):763-770.

- GEORGEAUD, V.; Y. NOACK; P. ROCHETTE & D. WILLIAMSON. 1994. Magnetic parameters versus heavy metals in present day particles from the Etang de Berre. *Annales Geophysicae. Part I. Solid Earth Geophysics & Natural Hazards*. 12(1): C164.
- GÖKMEN, A.; M. YILDIZ; H. N. ERTEN; S. YEMENICIOGLU & M. ERGIN. 1993. Radiochronology of Marmara Sea Sediments by Natural ^{210}Pb and a uniform mixing model. In: *International Symposium on Applications of Isotope Techniques in Studying Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere*, p.505-507.
- HANESCH, M. & R. SCHOLGER. 2002. Mapping of heavy metal loadings in soil by means of magnetic susceptibility measurements. *Environ. Geol.*, 42:857-870.
- HARARI, J.; A. R. MESQUITA, E. MARONE; C. A. S. FRANÇA; R. CAMARGO; J. E. R. PEREIRA; C. J. G. P. ADÃO & I. L. SÁ JUNIOR. 1990. Technical report of the project Flow measurements in the Bay of Santos. FUNDESPA. São Paulo, 56p.
- HEDGES, J. I.; W. A. CLARK; P. D. QUAY; J. E. RICHEY; A. H. DEVOL & U. DE SANTOS. 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.*, 31:717-738.
- HERZ, R. 1987. Estrutura física dos manguezais da Costa do Estado de São Paulo. In: *Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. Síntese dos conhecimentos*. Cananéia. Anais. São Paulo, ACIESP. 54 (1):117- 126.
- HIGGITT, S. R.; F. OLDFIELD & P. G. APPLEBY. 1991. The record of land use

change and soil erosion in the late Holocene sediments of the Petit Lac d'Annecy, eastern France. *The Holocene*, 1:14-28.

HURTADO, S. N. 2003. Dinâmica de sedimentação atual associada à contaminação por metais nos sedimentos do Estuário Santista e do Canal de Bertioga, SP. Monografia de Trabalho de Formatura. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. São Paulo, SP, 74p.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. 2 volumes. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. V. 1, 126p.

ISHIWATARI, R. & M. UZAKI. 1987. Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:321-328.

JASPER, J. P. & R. B. GAGOSIAN. 1990. The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pygmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54:1117-1132.

JOSHI, S. R. & M. E. FOX. 1985. The ^{210}Pb and ^{137}Cs profiles in sediment cores from Bay of Quinte, Lake Ontario. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 90:207-215.

JOSHI, S. R., B. S. SHUKLA & R. McNELLY. 1988. The calculation of Lead-210 dates for McKay Lake sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 125:341-49.

JOSHI, S. R. & B. S. SHUKLA. 1991. AB initio derivation of formulations for ^{210}Pb dating sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 148:73-9.

- KANSANEN, P. H.; T. JAAKKOLA; S. KULMALA & R. SUUTARINEN. 1991. Sedimentation and distribution of gamma-emitting radionuclides in bottom sediments of Southern lake Paijanne, Finland, after the Chernobyl accident. *Hidrobiologia*, 222:121-140.
- KAPICKA, A.; E. PETROVSKY; S. USTJAK & K. MACHACKOVA. 1999. Proxy mapping of fly-ash pollution of soils around a coal-burning power plant: a case study in the Czech Republic. *J. Geochem. Explor.*, 66:291-297.
- KARLIN, R. & S. LEVI. 1985. Geochemical and sedimentological control of magnetic properties of hemipelagic sediments. *J. Geophys. Res.*, 90:10373-10392.
- KARLIN, R.; M. LYLE & G. ROSS-HEATH. 1987. Authigenic magnetite formation in suboxic marine sediments. *Nature*, 326, 490-493.
- KERSTEN, M.; M. DICKE; M. KRIEWS; K. NAUMANN; D. SCHMIDT; M. SCHULZ; M. SCHWIKOWSKI & M. STEIGER. 1989. Distribution and fate of heavy metals in the North sea. In: *Pollution of the North Sea*. Eds. Salomons, W.; B. L. Baune; E. K. Duursma & U. Förstner. Springer-Verlag, Berlin, p.152-347.
- KNAB, M.; V. HOFFMANN; E. PETROVSKÝ; A. KAPICKA; N. JORDANOVA & E. APPEL. 2006. Surveying the anthropogenic impact of the Moldau river sediments and nearby soils using magnetic susceptibility. *Environ. Geol.*, 49:527-535.
- LEE, J. D. 2003. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, Edgard Blücher. 527p.

- LI, X.; O. W. H. WAI; Y. S. LI; B. J. COLES; H. RAMSEY & I. THORNTON. 2000. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Appl. Geochem.*, 15:567-581.
- LIGERO, R. A.; M. BARRERA; M. CASAS-RUIZ; D. SALES & F. LÓPEZ-AGUAYO. 2002. Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Cádiz, Spain. *Environm. Pollut.*, 118:97-108.
- LOCKE, G. & K. K. BERTINE. 1986. Magnetite in sediments as an indicator of coal combustion. *Appl. Geochem.*, 1:345-356.
- LOVLEY, D. R.; J. F. STOLZ; G. L. NORD JR. & E. J. P. PHILLIPS. 1987. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*, 330:252-255.
- MAHER, B. A. & R. M. TAYLOR. 1988. Formation of ultrafine-grained magnetite in soils. *Nature*, 336:368-370.
- MARTINS, C. C. 2005. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado. USP, Instituto Oceanográfico. 215p.
- MARTINS, C. C.; M. M. MAHIQUES; M. C. BÍCEGO; M. M. FUKUMOTO & R. C. MONTONE. 2007. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. *Mar. Pollut. Bulletin*, 54:226-246.
- MESTRINHO, S. S. P. 1998. Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do Rio Paraguaçu - Bahia. Tese de Doutorado. USP, Instituto de Geociências. 158p.

- MEYERS, P. A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.*, 27(5/6):213-250.
- MORRIS, W. A.; J. K. VERSTEEG; C. H. MARVIN; B. E. McCARRY & N. A. RUKAVINA. 1994. Preliminary comparisons between magnetic susceptibility and polycyclic aromatic hydrocarbon content in sediments from Hamilton Harbour, Western Lake Ontario. *Sci. Total Environ.* 152:153-160.
- MORRIS, W. A.; J. K. VERSTEEG; D. W. BRYANT; A. E. LEGZDINS; E. McCARRY & H. MARVIN. 1995. Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate. *Atmos. Environ.*, 29:3441-3450.
- MÜLLER, A. & U. MATHESIUS. 1999. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, I. The application of sedimentary Corg/N ratios as source indicators of organic matter. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 145:1-16.
- NEUMANN, T.; T. LEIPE & G. SHIMMIELD. 1998. Heavy-metal enrichment in surficial sediments in the Oder River discharge area: source of sink for heavy metals? *Appl. Geochem.*, 13:329-337.
- NOLLER, J. S.; SOWER, J. M. & LETTIS, W. 2000. *Quaternary Geochronology – Methods and Applications*. 582 p., American Geophysical Union, Washington, DC.
- NULMAN, A. A. & P. V. MESHCHERYAKOV. 1994. Magnetic susceptibility of soils in zone of EURT as characterisation of ecological conditions of pedosoils. *Annales Geophysicae. Part I. Solid Earth Geophysics &*

- Natural Hazards. 12(1): C165.
- OLDFIELD, F. 1991. Environmental magnetism – a personal perspective. *Quat. Sci. Rev.*, 10:73-85.
- PALANQUES, A.; J. A. SANCHEZ-CABEZA; P. MASQUÉ & L. LEÓN. 1998. Historical record of heavy metals in a highly contaminated Mediterranean deposit: the Besòs prodelta. *Mar. Chem.*, 61: 209-217.
- PEREIRA, D. N., 1980. Aspectos da poluição dos estuários por metais pesados. In: I Seminário de Poluição por Metais Pesados, Brasília, p:65-83.
- PETROVSKÝ, E.; A. KAPICKA; K. ZAPLETAL; E. SEBESTOVÁ; T. SPANILÁ; M. J. DEKKERS & P. ROCHETTE. 1998. Correlation between magnetic parameters and chemical composition of lake sediments from Northern Bohemia – preliminary study. *Phys. Chem. Earth*, 23(9-10):1123-1126.
- PFEIFFER, W. C.; M. FISZMAN & L. D. LACERDA. 1988. Heavy metal surveys in brazilian coastal environments. In: *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Eds. U. Selinger; L. D. Lacerda & S. R. Pachineelam. Springer Verlag, Berlin, 297p.
- POZZA, M. R.; J. I. BOYCE & W. A. MORRIS. 2002. Lake-based magnetic mapping of contaminated sediments, Hamilton Harbour, Ontario, Canada. *Proceedings of SAGEEP Annual Meeting*, Las Vegas, Environmental and Engineering Geophysical Society, 1-13.
- PRAHL, F. G.; J. T. BENNETT & R. CARPENTER. 1980. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44:1967-1976.

- PRAHL, F. G.; J. R. ERTEL; M. A. GONI; M. A. SPARROW & B. EVERSMEYER. 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:3048-3055.
- PREGNOLATTO, W.; M. de TOLEDO. & N. SANTESSO. 1979. Teor de mercúrio em águas da Baixada Santista/SP. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, p:5-15.
- PRÓSPERI, V.; G. G. J. EYSINK & L. M. SAITO. 1998. Avaliação do grau de contaminação de sedimentos ao longo do canal de navegação do porto de Santos. Relatório Técnico da CETESB/SP, 33p.
- RATHA, D. S. & B. K. SAHU. 1993. Source and distribution of metals in urban soils of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. *Environ. Geol.*, 22(3):276-285.
- REDFIELD, A. C.; B. H. KETCHUM & F. A. RICHARDS. 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: Hill, M. N. (Ed.), *The Sea*, Vol. 2. New York, pp. 26-77.
- RODRIGUES, F. O. & M. H. ROQUETTI-HUMAYTÁ 1988. Estudo dos Manguezais da Baixada Santista. Relatório Técnico CETESB. São Paulo. 70p.
- SAITO, R. T. 2002. Radionuclídeos (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{210}Po e ^{137}Cs) no Sistema Costeiro Cananéia-Iguape: estudos ambientais. Tese de Doutorado. IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 163p.
- SCHOLGER, R. 1997a. Magnetic susceptibility as tools for mapping of heavy metals contamination of sediments and soils: case studies from Styria,

- Austria. *Annales Geophysicae*. Part I. Solid Earth Geophysics & Natural Hazards. 15(1): C105.
- SCHOLGER, R. 1997b. Magnetic susceptibility and heavy metals contamination of soils and river sediments in Styria (Austria). IAGA. Uppsala (abstract):97.
- SCHOLGER, R. 1998. Heavy metal pollution monitoring by magnetic susceptibility measurements applied to sediments of the river Mur (Styria, Austria). *Eur. J. Environ. Eng. Geophys.* 3, 25–37.
- SILVA, C.; C. AMARAL.; L. R. TOMMASI.; C. V. BOLDRINI & D. NAVAS-PEREIRA. 1983. Níveis de mercúrio na Baixada Santista. *Rev. Ciên. Cult.*, 35(6):771-773.
- SIQUEIRA, G. W. 2003. Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista – São Paulo) e da Plataforma Continental do Amazonas (margem continental norte). Tese de Doutorado. USP, Instituto Oceanográfico. 329p.
- SIQUEIRA, G. W. & E. S. BRAGA. 2000. Avaliação da dinâmica e da biodisponibilidade de Zn, Ni, Co e Pb para a biota a partir de sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, nordeste da Amazônia. In: Espíndola, E. L. G.; Paschoal, C. M. R. B.; Rocha, O.; Bohrer, M. B. C. & Neto, A. L. O. (Eds.), *Ecotoxicologia - perspectivas para o século XXI*, São Carlos, São Paulo, 575p.
- SIQUEIRA, G. W. & E. S. BRAGA. 2001. Estudo dos teores de Hg na fração fina do sedimento: uma visão ambiental com aplicação de normalizantes geoquímicos para as regiões estuarinas de Santos/São

Vicente e Baía de Santos. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica do Mercosul, Curitiba/Paraná, Cd-Ron.

SIQUEIRA, G. W. & E. S. BRAGA. 2002. Distribuição sazonal e biodisponibilidade de metais pesados (Cu, Pb e Zn) nos sedimentos do sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos-São Paulo/Brasil. Simpósio Brasileiro de Oceanografia/IO-USP Cd- Ron.

SIQUEIRA, G. W.; G. M. F. DUCATTI & E. S. BRAGA. 2001. Avaliação de metais pesados (Pb, Cr, Cu, Fe) no sistema estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (São Paulo/Brasil). Anais do IX Congresso Latino Americano sobre Ciência del Mar. Colômbia, p:305 Cd-Ron.

SIQUEIRA, G. W.; A. S. MENDES.; W. N. LIMA.; F. M. APRILE.; M. M. MAHIQUES & E. S. BRAGA. 2003. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do Sistema Estuarino de Santos (São Paulo). Anais do IX Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém/PA.

SMITH, J. N. & A. WALTON. 1980. Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the Pb-210 dating method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44:225-240.

SOARES, J. A. 1992. Uma contribuição ao estudo do ciclo geoquímico dos metais pesados no ambiente marinho: determinação de cromo total em sedimentos da região da Enseada do Flamengo (SP) e Saco do Mamangua (RJ). Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico. São Paulo, SP. 139p.

SOMAYAJULU, B. L. K.; R. BHUSHAN; G. S. ASHISH SARKAR & A. J. T.

- JULL. 1999. Sediment deposition rates on the continental margins of the eastern Arabian sea using ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{14}C . The Sci. of the Tot. Environm., 237-238: 429-439.
- STEIN, R. 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the Deep Sea Drilling Project / Ocean Drilling Program. Berlin, Springer-Verlag, 217p.
- STRZYSZCZ, Z.; T. MAGIERA & F. HELLER. 1996. The influence of industrial immissions on the magnetic susceptibility of soils in Upper Silesia. Studia Geoph. Geod., 40:276-286.
- STRZYSZCZ, Z. & T. MAGIERA. 1998. Magnetic susceptibility and heavy metals contamination in soils ou Southern Poland. Phys. Chem. Earth, 23:1127-1131.
- SZEFER, P.; A. KJSAK; K. SZEFER; G. P. GLASBY; H. JANKOWSKA; M. WOLOWICZ & A. A. ALI. 1998. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. Appl. Geochem., 13:293-304.
- SUGUIO, K. 1973. Introdução à sedimentologia. São Paulo, Edgard Blücher. 317 p.
- SUGUIO, K. & L. MARTIN. 1978. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul-fluminense. In: International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary. Special Publication. São Paulo, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo - Sociedade Brasileira de Geologia, 1:1-5.

- TANNER, P. A.; L. S. LEONG & S. M. PAN. 2000. Contamination of heavy metals in marine sediment cores from Victoria Harbour, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bulletin*, 40(9):769-779.
- TOMMASI, L. R. 1979. Considerações ecológicas sobre o Sistema Estuarino de Santos, São Paulo. Tese de Livre Docência. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2 vols. 489p.
- TOMMASI, L. R. 1982. Poluição marinha no Brasil, uma síntese. *Rev. Ciên. Cult.*, 34(3):325-331
- TOMMASI, L. R. 1985/1984. Poluição por mercúrio na água e sedimentos de fundo da Baía e Estuário de Santos e de São Vicente (SP). *Rev. Ciên. Cult.*, 35(6):998-1001.
- TUNCER, G. T.; S. G. TUNCEL; G. TUNCEL & T. I. BALKAS. 1993. Metal pollution in the Golden Horn, Turkey - contribution of natural and anthropogenic components since 1913. *Water Sci. and Technology*, 28(8-9):59-64.
- TYSON, R. V. 1995. Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. London, Chapman & Hall. 615p.
- UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. 1995. Manual for the analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Reference Methods for Marine Pollution Studies, Amsterdam, Netherlands, 63.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1996. Method 3050b - Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer.hazwaste/test/pdfs/3050b.pdf>. Acessado em junho de 2007.

- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1996. Method 6010b - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/6010b.pdf>. Acessado em junho de 2007.
- VALENTIN, J. L. 2000. Ecologia numérica. Uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos. Rio de Janeiro, R. J. Interciência. 117p.
- VEROSUB, K. I. & A. P. ROBERTS. 1995. Environmental magnetism: past, present and future. J. Geophys. Res., 100:2175-2192.
- WANG, X. S. & Y. QIN. 2005. Correlation between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoil: a case study from the city of Xuzhou, China. Environ. Geol., 49:10-18.
- YAMAMOTO, J. K.; E. P. GOULART & Y. HASUI. 1980. Análise estatística dos dados químicos do complexo alcalino de Anitápolis, SC. Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia. Camboriú, SC, 2:1272-1280.