JOSÉ LOURENÇO FRIEDMANN ANGELI

Evolução temporal de parâmetros geoquímicos e mineralógicos em testemunhos sedimentares do estuário de Caravelas, Bahia, Brasil.

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

Orientador:

Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira

São Paulo

2017

Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Evolução temporal de parâmetros geoquímicos e mineralógicos em
testemunhos sedimentares do estuário de Caravelas, Bahia, Brasil.

José Lourenço Friedmann Angeli

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

Julgada em ____/____/____ por

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rubens César Lopes Figueira, pela oportunidade, pela confiança, pelo apoio a inúmeras questões, pelo conhecimento passado, pela amizade formada, pela disponibilidade e pela paciência e haja paciência.

À minha família pelo suporte, incentivos e amor incondicional durante toda a minha vida e principalmente durante essa fase.

A minha namorada Amanda Molina, por sempre me incentivar a alcançar meus objetivos e compartilhar as angústias e felicidades comigo.

A todos os integrantes do LAQIMAR pela boa convivência, pelo conhecimento compartilhado, pelos momentos de discussão de trabalho, de descontração e de procrastinação.

Ao Instituto Oceanográfico pela infraestrutura e suporte a realização do trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Siegle pelas contribuições durante o exame de qualificação e ao longo do trabalho.

Aos demais professores do Instituto Oceanográfico, principalmente à Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego e a Profa. Dra. Silvia Helena de Mello Sousa pelas boas conversas durante momentos de descontração.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado e ao seu programa “Ciências sem Fronteiras” pelo auxílio a realização de um Doutorado Sanduíche na Universidade de Vigo (Espanha).

Ao Grupo GEOMA da Universidade de Vigo e principalmente a Profa. Dra. Belén Rubio, pela oportunidade de realizar parte de meu doutorado fora do país, pela amizade, pela confiança, pela solicitude e pelo aprendizado.

Aos técnicos do C.A.C.T.I (Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación) da Universidade de Vigo pelo suporte e auxílio nas análises ali realizadas.

À FAPESP pelo auxílio financeiro do projeto.

Resumo

O Estuário de Caravelas, localizado na costa nordeste brasileira (extremo sul da Bahia) é considerado uma zona relativamente não impactada, com importante papel econômico e ecológico, devido a presença de fragmentos de Mata Atlântica, manguezais e sua localização próxima ao Complexo recifal de Abrolhos, o maior e mais importante do Oceano Atlântico Sul. No entanto, especialmente no último século, este estuário tem sido sujeito a impactos naturais e antrópicos que podem ter contribuído com mudanças neste sistema. Portanto, este estudo, baseado em uma abordagem “multiproxy”, como análise de metais traço, elementos maiores, mineralogia, parâmetros descritivos da composição da matéria orgânica como COT, NT, razão C_{org}/N_{total} , $\delta^{13}C$, teve o objetivo de avaliar registro deposicional natural e antropogênico, do último século em 3 testemunhos datados por ^{210}Pb e ^{137}Cs . As taxas de sedimentação obtidas através do modelo CRS foram de $1,07 \pm 0,13 \text{ cm ano}^{-1}$ para o testemunho T2 (estuário médio), $0,65 \pm 0,06 \text{ cm ano}^{-1}$ para o testemunho T5 e $0,85 \pm 0,09 \text{ cm ano}^{-1}$ (desembocadura). O testemunho localizado no estuário médio (T2) apresentou uma maior influência terrígena com contribuição de plantas C_3 para a matéria orgânica ($-26,50 < \delta^{13}C < -24,39$; $21,38 < C_{org}/N_{total} < 37,67$) e teores maiores do argilomineral caulinita, enquanto os testemunhos T5 e T8, localizados próximo a desembocadura do estuário, apresentaram uma maior influência marinha ($-26,48 < \delta^{13}C < -23,24$; $4,18 < C_{org}/N_{total} < 21,34$). Além disso, uma mudança significativa nos “proxies” orgânicos e inorgânicos, no início da década de 1960, mostrou a influência da abertura natural de um canal (Boca do Tomba) na hidrodinâmica e na distribuição dos sedimentos. A distribuição de elementos maiores e metais traço não apresentou um enriquecimento significativo e foi associada ao aporte litogênico, indicando o papel do Grupo Barreiras como uma importante fonte de material terrígeno para o estuário de Caravelas.

Palavras-chave: Sedimento, geoquímica, elementos maiores e traço, matéria orgânica, sedimentação recente, Estuário de Caravelas.

Abstract

The Caravelas estuary, located on the Brazilian northeast coast (extreme South of Bahia) is considered a relatively unimpacted zone, with an important economic and ecological role, due to the presence of fragments of Atlantic Forest and mangroves, and its location next to the Abrolhos Bank, the largest and most important reefs of the south Atlantic Ocean. However, especially in the last century, this estuary has been subject to natural and anthropogenic impacts that may have contributed to changes in this system. Therefore, this study, based on a multiproxy approach, such as analysis of trace metals, major elements, mineralogy, parameters describing the composition of organic matter such as TOC, TN, C_{org}/N_{total} ratio, $\delta^{13}C$, had the main goal of evaluating the natural and anthropogenic depositional record, of the last century, in 3 sediment cores dated by ^{210}Pb and ^{137}Cs . The sedimentation rates obtained through CRS model were $1,07 \pm 0,13 \text{ cm y}^{-1}$ for sediment core T2 (middle estuary), $0,65 \pm 0,06 \text{ cm y}^{-1}$ for the T5 and $0,85 \pm 0,09 \text{ cm y}^{-1}$ for T8 (estuary mouth). The sediment core T2 showed a greater terrigenous influence with C_3 plant contribution to the organic matter ($-26,50 < \delta^{13}C < -24,39$; $21,38 < C_{org}/N_{total} < 37,67$) and higher contents of kaolinite, meanwhile sediment cores T5 and T8, located at the mouth of the estuary, had a greater marine influence ($-26,48 < \delta^{13}C < -23,24$; $4,18 < C_{org}/N_{total} < 21,34$) and higher contents of calcite and aragonite. Furthermore, a significant change in the organic and inorganic proxies in the early 1960s showed the influence of the natural opening of an inlet (Boca do Tomba) on hydrodynamics and sediment deposition. Finally, the distribution of major and trace elements did not present a significant enrichment and was associated to lithogenic contribution, indicating the role of the Barreiras Group as an important source of terrigenous material to the Caravelas estuary.

Keywords: Sediment, geochemistry, major and trace elements, organic matter, recent sedimentation, Caravelas estuary.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	8
2.1	Objetivo Geral	8
2.2	Objetivos específicos	8
3	ÁREA DE ESTUDO	9
3.1	Características Geológicas e Geomorfológicas da área	10
3.2	Clima e vegetação.....	12
3.3	Dinâmica estuarina.....	12
3.4	Contexto histórico da região de Caravelas.....	14
4	MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1	Amostragem.....	18
4.2	Análise de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs por Espectrometria Gama	20
4.2.1	Determinação de ^{210}Pb	21
4.2.2	Determinação de ^{137}Cs	23
4.3	Análise granulométrica.....	23
4.4	Determinação do carbonato, carbono orgânico, nitrogênio total e suas razões isotópicas	24
4.5	Análise mineralógica	25
4.6	Análises de metais e Arsênio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	25
4.6.1	Digestão parcial das amostras	25
4.6.2	Controle de Qualidade Analítica	26
4.6.3	Determinação de metais e As por ICP-OES.....	28
4.7	Análise por Fluorescência de Raio-X	28
4.8	Avaliação do grau de contaminação	29
4.9	Fator de Enriquecimento	30
4.10	Fluxos de metais	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	Determinação das taxas de sedimentação e estabelecimento da datação dos testemunhos coletados no estuário de Caravelas	31
5.2	Evolução Ambiental.....	38
5.2.1	Composição geral do sedimento	38
5.2.3	Mineralogia do sedimento.....	53

5.2.4	Fontes e distribuição de elementos maiores e metais traço	65
5.2.5	Fluxos de metais.....	84
6	CONCLUSÃO	88
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

Lista de Figuras

Figura 1. Geologia e geomorfologia da região costeira de Caravelas. Fonte: ANDRADE e DOMINGUEZ, (2002).....	11
Figura 2. Variação anual da vazão do rio Peruípe entre os anos de 1975 e 2013. Estação Linimétrica Helvécia nº55510000 (código 1739006). Fonte: Agência Nacional de Águas (ANA).....	14
Figura 3. Mapa de uso e ocupação do solo na Planície Costeira de Caravelas em 1984. Fonte: SOUZA, 2015.	16
Figura 4. Mapa de uso e ocupação do solo na Planície Costeira de Caravelas em 2006. Fonte: SOUZA, 2015.	17
Figura 5. Mapa do Estuário de Caravelas (BA) com os pontos de coleta dos testemunhos.....	19
Figura 6. Amostragem do testemunho T2.	20
Figura 7. Fluxograma do método de extração de metais SW 846US EPA 3050B.	26
Figura 8. Modelo CIC: perfis verticais de $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ no testemunhos do estuário de Caravelas com correlação linear e análise de regressão.....	33
Figura 9. Modelo CRS: perfis verticais de taxa de sedimentação (v , cm ano^{-1}) nos testemunhos T2, T5 e T8 do estuário de Caravelas.....	34
Figura 10. Perfis verticais de fallout de ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) nos testemunhos T2, T5 e T8 do estuário de Caravelas.	34
Figura 11. Distribuição vertical do teor de finos, CaCO_3 , COT e NT, ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas.....	41
Figura 12. Distribuição vertical do teor de finos, CaCO_3 , COT e NT, ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas.....	44
Figura 13. Distribuição vertical do teor de finos, CaCO_3 , COT e NT, ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas.....	45
Figura 14. Correlação linear ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) para testemunho T2 do estuário de Caravelas	46
Figura 15. Correlação linear ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) para o testemunho T5 do estuário de Caravelas.	47

Figura 16. Correlação linear ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) para o testemunho T8 do estuário de Caravelas.	47
Figura 17. Distribuição vertical de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas.	49
Figura 18. Distribuição vertical de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas.	50
Figura 19. Distribuição vertical de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas.	51
Figura 20. Gráfico contendo a relação C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ para os testemunhos T2, T5 e T8. Os pontos estão divididos em: antes de 1960, ou seja, época da abertura da Boca do Tomba (pontos vazios) e depois de 1960 (pontos cheios). Fonte: LAMB et al. 2006.	53
Figura 21. Difrátograma com os principais constituintes mineralógicos do testemunho T2 (It = ilita; Kt = caulinita; At = aragonita; Qz = quartzo; Ct = calcita; Ht = halita).	54
Figura 22. Difrátograma com os principais constituintes mineralógicos do testemunho T5 (It = ilita; Kt = caulinita; At = aragonita; Qz = quartzo; Ct = calcita; Ht = halita).	54
Figura 23. Difrátograma com os principais constituintes mineralógicos do testemunho T5 (It = ilita; Kt = caulinita; At = aragonita; Qz = quartzo; Ct = calcita; Ht = halita).	55
Figura 24. Distribuição vertical dos principais minerais no testemunho T2 do estuário de Caravelas.	56
Figura 25. Distribuição vertical dos principais minerais no testemunho T5 do estuário de Caravelas.	57
Figura 26. Distribuição vertical dos principais minerais no testemunho T8 do estuário de Caravelas.	58
Figura 277. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura em certas amostras dos testemunhos T5 e T8 do estuário de Caravelas. a) Presença de piratas framboidais e cristais euhedrais (profundidade = 10cm) no testemunho T5; b) Detalhe de cristais euhedrais; c) presença de piratas framboidais e cristais euhedrais (profundidade = 60cm) no testemunho T8; d) agregado de piratas	

framboidais com cristais de diferentes tamanhos (T8; 60cm) e) e f) detalhe de agregados de piratas framboidais (T8; 60 cm).	65
Figura 28. Concentrações elementares ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas. Concentrações elementares medidas por a) ICP-OES e b) Fluorescência de Raios-X.	70
Figura 29. Concentrações elementares ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas. Concentrações elementares medidas por a) ICP-OES e b) Fluorescência de Raios-X.	72
Figura 30. Concentrações elementares ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas. Concentrações elementares medidas por a) ICP-OES e b) Fluorescência de Raios-X.	74
Figura 31. Distribuição vertical dos FEs no testemunho T2 do estuário de Caravelas.	80
Figura 32. Distribuição vertical dos FEs no testemunho T5 do estuário de Caravelas.	81
Figura 33. Distribuição vertical dos FEs no testemunho T8 do estuário de Caravelas.	82
Figura 34. Taxa de acumulação de massa ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) para os 3 testemunhos do estuário de Caravelas.	84
Figura 35. Fluxo de metais traço ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas.	86
Figura 36. Fluxo de metais traço ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas.	86
Figura 37. Fluxo de metais traço ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas.	87

Lista de Tabelas

Tabela 1. Análise das atividades de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) em materiais de referência certificados.	21
Tabela 2. Análise de 5 réplicas de material de referência certificado SS-2 EnvironMAT (Contaminated Soil) (mg kg^{-1} peso seco).	27
Tabela 3. Limite de Detecção do Método (considerando $V = 45 \text{ mL}$ e $m = 1,0 \text{ g}$) e Limite de Quantificação do método com 20% de imprecisão.	28
Tabela 4. Valor respectivos aos níveis 1 e 2 para água salina/salobra da Resolução CONAMA N°454/2012.	29
Tabela 5. Valores do Guia de Qualidade para metais traço (mg kg^{-1}) de acordo com LONG et al. (1995).	30
Tabela 6. Comparação dos níveis de atividade de ^{137}Cs em sedimentos do estuário de Caravelas com outras regiões do Brasil e do mundo.	32
Tabela 7. Taxa de sedimentação (cm ano^{-1}) a partir dos modelos CIC, CRS e falout de ^{137}Cs	36
Tabela 8. Comparação de taxas de sedimentação em diferentes regiões do Brasil e do mundo.	37
Tabela 9. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos, Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para o Testemunho T2 do estuário de Caravelas.	39
Tabela 10. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos, Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para o Testemunho T5 do estuário de Caravelas.	39
Tabela 11. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos, Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para o Testemunho T8 do estuário de Caravelas.	39
Tabela 12. Parâmetros descritivos de metais e As, em mg kg^{-1} no testemunho T2 do estuário de Caravelas.	66
Tabela 13. Parâmetros descritivos de metais e As, em mg kg^{-1} no testemunho T5 do estuário de Caravelas.	66
Tabela 14. Parâmetros descritivos de metais e As, em mg kg^{-1} no testemunho T8 do estuário de Caravelas.	66

Tabela 15. Matriz de correlação de Pearson para os metais, finos, CaCO_3 , COT e NT no testemunho T2 do estuário de Caravelas.	76
Tabela 16. Matriz de correlação de Pearson para os metais, finos, CaCO_3 , COT e NT no testemunho T5 do estuário de Caravelas.	77
Tabela 17. Matriz de correlação de Pearson para os metais, finos, CaCO_3 , COT e NT no testemunho T8 do estuário de Caravelas.	78
Tabela 18. Comparação das concentrações de metais encontradas neste estudo, em um testemunho do estuário de Caravelas (SOUZA et al., 2014) e de solos da formação “Grupo Barreiras” (CARVALHO et al., 2013).	84

1 INTRODUÇÃO

Sedimentos estuarinos e costeiros podem ser considerados como uma mistura de material orgânico e inorgânico que alcançou o sítio de deposição como uma partícula sólida (detritico) ou foi incorporado ao sedimento a partir da solução (não detritico) de variadas formas. Eles podem ser classificados de acordo com a sua granulometria, proporção relativa de partículas do sedimento, sua cor, sua proporção relativa de componentes orgânicos e inorgânicos, sua forma química predominante (silicatos ou carbonatos) e composição mineralógica (LORING e RANTALA, 1992).

Eles servem de substrato para uma grande variedade de organismos bentônicos, além disso, são excelentes reservatórios ou fontes de metais, metalóides e contaminantes orgânicos como os hidrocarbonetos (CHAPMAN et al., 1999). Dessa forma, o conhecimento da composição química dos sedimentos é de grande relevância quando há interesse em se conhecer os fenômenos de transporte do sistema, traçando um histórico da poluição no ambiente. A determinação de concentrações elementares neste tipo de matriz geológica pode fornecer importantes informações a respeito do ambiente estudado (SALOMONS e STIGLIANI, 1995).

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

- a) metais são transportados e depositados (com constituintes maiores menores e traços), pelos minerais detriticos provenientes de rochas e solos, de resíduos orgânicos e por perda do material sólido;
- b) a sorção e a troca de cátions ocorrem 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 região estuarina, a formação de hidróxidos de metais e carbonatos. O aumento da salinidade causa a instabilidade de colóides, pela adsorção de íons de 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 podem 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.

Assim, o sedimento representa dentro do domínio sedimentar o ponto terminal de acumulação de substâncias que apresentam estabilidade maior que a coluna de água sobrejacente (ZHOU et al., 2014).

Por outro lado, a remobilização dos metais dos sedimentos e material em suspensão por fatores físico, químicos e biológicos pode predispor íons de metais em seus diferentes estados de oxidação, a formas reativas. A remobilização química é causada geralmente pelos seguintes fatores (FORSTNER e WITTMAN, 1981):

- a) elevação da concentração salina: os metais alcalinos e alcalino terrosos, característicos da química aquática marinha, podem competir com os íons de metais adsorvidos nas partículas sólidas, principalmente em ambientes estuarino, sendo que os principais processos influentes na distribuição dos metais pesados dissolvidos são: sorção/dessorção, precipitação, solubilização, coagulação, floculação e complexação
- b) variações das condições redox: usualmente, em conjunto 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 a parte da carga sorvida ou incorporada de metais é liberada;
- c) diminuição do pH: devido à competição com os íons H^+ , os cátions de metais podem ser liberados;
- d) elevado uso de agentes complexantes naturais ou sintéticos: podem ser formados complexos solúveis metálicos as vezes com elevada estabilidade, maior até que complexos adsorvidos nas partículas sólidas;

Entre os fatores físicos de remobilização dos metais dos sedimentos, os mais significativos são (FORSTNER e WITTMANN, 1981):

- a) remobilização de sedimentos em resposta a fenômenos hidráulicos, particularmente efetivos em ambientes de alta energia, tais como áreas expostas às variações da 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 subsequentemente. Os metais podem, então, ser transportados em direção ascendente associados a bolhas gasosas ou complexos solúveis orgânicos, resultantes das atividades de bactérias presentes no sedimento;
- e) remobilização metálica ocasionada por atividades de organismo 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 remobilização metálica de íons complexados. Os principais processos desempenhados pela atividade bacteriana que conduzem à remobilização dos metais são (FORSTNER e WITTMANN, 1981):

- 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 catalisados por reações enzimáticas

Em particular, o fluxo de metais na interface sedimento-água é muito importante em áreas costeiras de grande produtividade. Além disso, na avaliação da contaminação histórica em ambientes costeiros, o estudo da variabilidade de metais e outros parâmetros geoquímicos e mineralógicos ao longo de testemunhos sedimentares é uma ferramenta valiosa (MAHIQUES et al., 2009; RUBIO et al., 2010; DI LEONARDO et al., 2012; GONÇALVES et al., 2013; ANDRADE et al., 2014).

Juntamente com essas análises, existem dois aspectos que devem ser levados em consideração nesses tipos de estudo: o estabelecimento de uma

cronologia confiável (MAHIQUES et al., 2013; COSTA et al., 2016; FERREIRA et al., 2016; MAHU et al., 2016) e a comparação dos níveis encontrados com níveis de base (KIM et al., 2017). Tais comparações devem ser realizadas, uma vez que os metais são encontrados naturalmente em solos e sedimentos sem impacto antrópico, apresentando concentrações derivadas do intemperismo das rochas. Essas concentrações naturais são denominadas níveis de “background” em estudos ambientais (BIRCH, 2017) e, diversas abordagens como níveis globais de crosta e folhelho médio (TUREKIAN e WEDEPOHL 1961; KARBASSI et al., 2008; KABIR et al., 2011; GHOSH et al., 2016) e níveis pré-industriais de testemunhos sedimentares (MAHIQUES et al., 2013; KIM et al., 2016; LINTERN et al., 2016) têm sido utilizadas para determinar o “background” geoquímico e reduzir a variabilidade natural. No entanto, estudos mais recentes dão preferência ao uso de testemunhos sedimentares, uma vez que os níveis globais de crosta não levam em consideração variabilidade regionais, heterogeneidade química e mineral e mais importante, não representam fielmente as concentrações locais de “background” (BIRCH, 2017).

Neste sentido, devido à importância das regiões costeiras, não só pelo aspecto econômico, mas também pelo aspecto social e ambiental, vários estudos têm sido realizados sobre a contaminação destas áreas no Brasil (SÁ et al., 2006; HORTELLANI et al., 2008; BORDON et al., 2011; SILVA et al., 2011; MARTINS et al., 2012;; NIENCHESKI et al., 2014; KIM et al. 2016) e no mundo (JANAKI-RAMAN et al., 2007; GAO e LI, 2012; STRADY et al., 2011), com o intuito não só de diagnosticar, recuperar e monitorar locais que já se encontram degradados, mas também de proteger as regiões não contaminadas dos possíveis processos de degradação ambiental, nas regiões onde não existe o planejamento de um desenvolvimento sustentável e ainda, onde a fiscalização ambiental é precária e/ou insuficiente.

Os resultados de um estudo realizado em testemunhos sedimentares do estuário da Lagoa do Patos, Rio Grande do Sul, indicaram uma taxa de sedimentação média de $0,3 \text{ cm ano}^{-1}$ e que os transportes de sólidos suspensos de fontes marinhas para o estuário aumentaram depois do aprofundamento de um canal e da construção de quebra-mares (início de 1900), além disso os resultados de acumulação de metais sugerem que houve pequenos

enriquecimentos que foram atribuídos a fontes antropogênicas (NIENCHESKI et al., 2014).

Na baía de Paranaguá, mais precisamente próximo ao Porto de Paranaguá, através da análise de metais em sedimentos superficiais, por dois métodos diferentes de extração, foram observados valores acima do limite estabelecido pela legislação para os elementos Ni e Zn e muito acima do limite para As, sendo que o alto aporte de Arsênio para o sistema foi atribuído as atividades antrópicas ou a uma anomalia geoquímica (SÁ et al., 2006). Na mesma região, MARTINS et al. (2012) encontraram concentrações de As, Cr e Ni acima dos limites no qual raramente são esperados efeitos adversos a biota, esses níveis foram associados a atividades antrópicas de regiões urbanizadas, como a cidade de Paranaguá e seu terminal portuário, no entanto não foram determinados os níveis basais para saber se a contaminação é realmente antropogênica, ou se é devido ao intemperismo das rochas da região.

No estuário de Santos – São Vicente (SP), HORTELLANI et al. (2008) observaram níveis de metais como Zn, Ni, Pb, Cd, Cr e Hg acima do critério americano estabelecido por LONG et al. (1995). No entanto, os resultados obtidos por KIM et al. (2016), indicaram uma ausência de contaminação, com os fatores de enriquecimento (FE) mostrando um enriquecimento moderado. As e Pb apresentaram maior enriquecimento, provavelmente devido a processos naturais de intemperismo e sedimentação, e de atividades antrópicas. Entretanto os maiores níveis observados convergiam para a região do Complexo Industrial de Cubatão, o maior polo industrial do Brasil.

Na Baía de Guanabara (RJ), uma das baías de maior importância econômica do Brasil e consequentemente umas das mais impactadas por atividades antrópicas, a revisão de diversos trabalhos, realizada por SOARES-GOMES et al. (2016) identificou os principais “hosts spots” de contaminação por metais. A região noroeste, que recebe aportes dos rios mais contaminados e onde a maior refinaria de petróleo do Brasil está situada. A região do porto do Rio de Janeiro, onde a presença dos metais foi associada as atividades portuárias e, a leste, próximo a cidade de São Gonçalo e do Porto de Niterói, que é a segunda maior concentração urbana da região metropolitana e considerada um dos locais mais poluídos da região.

Na Baía de Todos os Santos (BA), a revisão do impacto gerado pela contaminação de metais no século 20, realizada por HATJE e BARROS (2012), evidenciou o estuário de Subaé como o mais impactado da região, com altos níveis de Cd, Zn, Pb e Cu que podem estar causando efeitos adversos na macrofauna e também podem representar potenciais riscos para a saúde humana. Apesar da evidência de importante contaminação localizada, grande parte dos dados compilados indica que a baía e seus estuários ainda estão relativamente preservados.

Mais ao sul, acima de 50 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração foram liberados em 2015, quando a represa do Fundão (Samarco) colapsou, 600 km continente a dentro do estuário do Rio Doce (ES), causando o maior desastre ambiental do Brasil dos últimos anos. Após a liberação, o tsunami de rejeitos de minério soterrou uma vila local e impactou massivamente ecossistemas adjacentes. O rejeito composto principalmente por Fe (57,2%), SiO₂ (14,1%), Al (1,3%) e metais (Cr, Cd e Pb; PIRES et al., 2003) acumulou nas margens do rio criando depósitos acima de 40 cm de profundidade (GIAIA, 2016), soterrando diversos organismos bentônicos. Apesar do impacto catastrófico, o aumento nos níveis de metais, principalmente Al e Fe, característicos do rejeito de minério, foram associados com o aumento de sedimentos finos devido a sorção e cooprecipitação (GOMES et al., 2017). Como resultado este estuário, provavelmente se tornará uma fonte significativa de sedimentos de rejeito de minério e metais para zonas costeiras próximas, principalmente zonas situadas mais ao norte, uma vez que o transporte longitudinal líquido de sedimentos se dá para essa direção (OLIVEIRA et al., 2015).

Como pôde ser visto anteriormente, os estuários estão entre as principais regiões costeiras estudadas e, consistem em um ecossistema que desempenha papel importante na ciclagem de compostos orgânicos e inorgânicos atuando como receptores finais e incorporando estes compostos no sedimento (MEDEIROS et al., 2005). Muitos destes compostos possuem origem natural (DESSAI e NAYAK, 2009), no entanto, estuários, são geralmente influenciados pela crescente urbanização, que contribui significativamente para acumulação destes compostos que podem alcançar níveis capazes de causar efeitos danosos a biota e ao ambiente.

Este é o caso do Estuário de Caravelas na Bahia, uma região que abrange ecossistemas mundialmente ameaçados e fortemente interdependentes como fragmentos de Mata Atlântica com elevado grau de endemismo de espécies animais e vegetais; e manguezais com espécies arbóreas tolerantes à água salobra, responsáveis pela retenção dos sedimentos com nutrientes drenados dos rios que servem de base para a cadeia trófica (PRIMACK e RODRIGUES, 2001). Por isso, o estuário de Caravelas também age como uma armadilha de sedimentos finos (SCHETTINI et al., 2013).

Localizado na costa nordeste brasileira, este estuário, que apesar de ser considerado um ambiente prístino, tem sido sujeito a diferentes atividades antrópicas devido ao seu desenvolvimento urbano e industrial que ocorreu principalmente a partir dos anos 70. Nos últimos 50 anos, esta área foi exposta a uma intensa mudança no uso e ocupação do solo, principalmente devido ao estabelecimento da monocultura do eucalipto e indústrias de celulose. Sendo assim, a região vem recebendo efluentes da indústria da celulose e esgoto doméstico (ALMEIDA et al., 2008), que podem aumentar as concentrações de As e outros metais, como reportado por SOUSA et al. (2014; 2016). Além disso, a partir da década de 1950, o estuário foi sujeito abertura e alargamento de um novo canal (Canal do Tomba), que ao longo do tempo passou a ser o principal canal de conexão entre o estuário e o oceano (SIEGLE, 2016).

Na faixa marinha adjacente, a aproximadamente 15 km de distância, está localizado o Complexo Recifal de Abrolhos, o maior do Oceano Atlântico Sul Ocidental e com a maior diversidade de corais recifais do Brasil (LEÃO, 1996). Ele está localizado entre 17°20' – 18°00'S e 38°30' -39°30W em uma área de aproximadamente 200 km de extensão na Plataforma Continental Leste Brasileira – O Banco de Abrolhos (LEÃO e KIKUCHI, 2001).

Essas cadeias de corais são sistemas excepcionalmente ricos e produtivos, exercendo sempre significativa influência sobre a dinâmica econômica e social das comunidades litorâneas, às quais dependem significativamente destes para a sua subsistência. Para a costa leste brasileira o Aquipélago de Abrolhos é fator marcante na economia da região, especialmente na atividade de pesca (PAIVA e FONTELES-FILHO, 1997), uma das atividades em destaque na região. Vale ressaltar que a Bahia é o estado que apresentou as maiores capturas pesqueiras no Nordeste na última década, representando

cerca de 40% s desembarque de 1991 a 2001, destacando-se a região sul do estado. A quebra da plataforma e a porção superior do talude do Arquipélago de Abrolhos são importantes áreas de pesca e com elevada concentração de ictioplâncton dispersada pela corrente do Brasil, seus vórtices e meandros em sua porção sul (NONAKA et al., 2000). Em decorrência desses atributos únicos essa região foi recentemente classificada como “Área de Extrema Importância Biológica” pelo Ministério do Meio Ambiente, sendo o foco de diversas ações prioritárias governamentais e não-governamentais, com a finalidade de conservação e o uso sustentável da biodiversidade marinha.

Desta forma, a contribuição deste trabalho será um estudo detalhado sobre a geoquímica dos metais no sedimento a fim de acessar o “background” regional, o enriquecimento, a disponibilidade e a toxicidade de metais traço nas últimas décadas no Estuário de Caravelas, além de avaliar como os “proxies” geoquímicos e mineralógicos sofreram alteração a partir da abertura natural de um novo canal (Boca do Tomba). Sendo assim, este estudo se faz essencial por ser esta uma região de grande importância ecológica que vem sofrendo com impactos naturais (abertura de um novo canal) e antrópicos como o desenvolvimento agropecuário, industrial e urbano relacionados principalmente as mudanças de uso de solo e desenvolvimento da indústria madeireira.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral, o estudo da interação entre os processos naturais e das atividades antrópicas, desde um ponto de vista geoquímico e mineralógico, ao longo do último século no Estuário de Caravelas.

2.2 Objetivos específicos

- a) Estabelecer a taxa de sedimentação e a datação dos testemunhos coletados em diferentes regiões (estuário médio e desembocadura) do Estuário de Caravelas por meio da espectrometria gama, a partir da medida de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs .

- b) Determinar os teores parciais de Al, As, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sc e Zn, por ICP-OES, a fim de se estabelecer o *background* regional e o grau de enriquecimento nos sedimentos superficiais;
- c) Determinar os teores de elementos maiores bem como Ca, Na, K, Si, Ti e Sr através da análise por Fluorescência de Raio-X.
- d) Identificar os principais minerais do sedimento e relacioná-los com a rocha fonte, através da análise por Difração de Raio-X.
- e) Determinar as origens da matéria orgânica sedimentar com base na determinação dos conteúdos de carbono orgânico total e nitrogênio total, bem como a razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$.
- f) Relacionar os parâmetros levantados com a cronologia obtida a fim de estabelecer um histórico das alterações ambientais ocorridas na região.

3 **ÁREA DE ESTUDO**

O estuário de Caravelas no Sul do Estado da Bahia ($17^{\circ}41' - 17^{\circ}54' \text{ S}$ e $39^{\circ}08' - 39^{\circ}21' \text{ W}$), é o segundo maior estuário da região Nordeste do Brasil com uma área aproximada de 66 km^2 (PEREIRA et al., 2010). Possuindo uma bacia de drenagem de apenas 597 km^2 , forma um sistema complexo de canais pequenos e pouco profundos em torno da Ilha da Cassumbá e apresenta conexão com o Oceano Atlântico através de duas entradas denominadas Barra Velha e Canal do Tomba. Além disso, através de pequenos canais está conectado com a desembocadura do rio Peruíbe localizada cerca de 27 km ao sul.

A região tem grande significância ecológica já que na faixa marinha adjacente localiza-se o Arquipélago de Abrolhos, o complexo recifal mais extenso (6.000 km^2) e rico do Atlântico Sul (LEÃO, 2002). CHAVES et al. (2009) descrevem que o sistema estuarino de Caravelas e a região do Banco dos Abrolhos estão intimamente interligados. Ou seja, o ecossistema recifal de Abrolhos associa-se ao ecossistema manguezal (em termos de controle da turbidez das águas costeiras, fluxo de material orgânico e de nutrientes e manutenção de espécies de peixes recifais).

Em outras palavras o Banco de Abrolhos com sua morfologia complexa e presença de dois arcos recifais atenua as ondas que incidem na costa. Além disso, o Complexo Recifal de Abrolhos é um exemplo de recife exposto a altos

teores de sedimentos terrígenos. Alguns estudos pretéritos sobre os recifes de Abrolhos, apontam que os sedimentos derivados do continente nos arredores dos recifes constituem até 70% do sedimento superficial. Esses possuem duas fontes: o sedimento retrabalhado da erosão do solo pela substituição das coberturas vegetais e as cargas fluviais transportadas para a área dos recifes por correntes longitudinais (LEÃO, 1982; LEÃO e GINSBURG, 1997; LEÃO et al., 2006).

3.1 Características Geológicas e Geomorfológicas da área

A planície costeira Caravelas está localizada no sul da Bahia, tem uma área total de 800 km² e é composta por um mosaico de cordões litorâneos com terraços e zonas úmidas. Ilhas barreiras e sistemas lagunares foram formados durante a subida do nível do mar, que teve lugar após o último máximo glacial. Com a posterior queda do nível do mar, estas áreas lagunares foram substituídas por zonas húmidas de água doce (ANDRADE e DOMINGUEZ, 2005).

Estas variações também modularam o desenvolvimento de recifes de corais que influenciam fortemente o padrão de circulação costeira e representam um obstáculo ao livre transporte de sedimentos. Sendo assim a planície costeira de Caravelas, ao contrário das outras planícies da costa brasileira tem a sua formação associada ao desenvolvimento de recifes de corais e não a existência de um rio com grande vazão (ANDRADE et al., 2003). Dessa forma, a evolução da planície costeira está associada às mudanças relativas do nível médio do mar, que proporcionaram o desenvolvimento dos recifes de coral, que por sua vez tiveram papel fundamental no regime de dispersão e acumulação de sedimentos ao longo desta região costeira (ANDRADE et al., 2003)

Algumas grandes unidades geológico-geomorfológicas (Figura 1) foram identificadas na planície costeira Caravelas: 1 – Tabuleiros costeiros de idade terciária do Grupo Barreiras, 2 – Terraços arenosos internos do Pleistoceno; 3 – Terraços arenosos externos do Holoceno, 4 – Terraços argilosos holocênicos; 5 - planícies de maré/mangue; 6- brejos; 7 - praias (ANDRADE e DOMINGUEZ, 2002).

Depósitos não consolidados de leques aluviais do Terciário, do Grupo Barreiras, bordejam a planície costeira em direção ao continente. Esses

depósitos são constituídos por sedimentos areno-argilosos mal selecionados e ligeiramente cimentados por óxido de ferro, cujas altitudes variam de 10 a 100 metros (ANDRADE e DOMINGUEZ, 2005). Uma linha de falésias inativas marca o limite entre os planaltos e a planície costeira. Ao norte e sul desta planície, Planaltos do Grupo Barreiras atingem a linha de costa formando falésias marinhas ativas, como em Mucuri ao norte e Prado ao sul (ANDRADE e DOMINGUEZ, 2005).

Figura 1. Geologia e geomorfologia da região costeira de Caravelas. Fonte: ANDRADE e DOMINGUEZ, (2002).

3.2 Clima e vegetação

A região apresenta uma temperatura média máxima de 25,5 °C entre os meses de janeiro e fevereiro, enquanto que a média mínima de 21,5 °C ocorre entre junho e agosto (SRHSH, 1997). A pluviosidade média anual é de aproximadamente 1.570 mm/ano, ocorrendo a estação chuvosa entre dezembro e fevereiro e o período seco entre agosto e setembro. O padrão de ventos está influenciado pela migração sazonal do Anticiclone do Atlântico Sul com ventos predominantes de NE entre novembro e fevereiro e de SE entre março e agosto. A região também está influenciada pela intrusão de frentes frias provindas do sul que são mais frequentes no outono e inverno e menos frequentes no verão (LEÃO, 2002).

A linha de costa de Caravelas é formada por um terraço arenoso bem desenvolvido entre a Ponta da Baleia e a praia de Caravelas, enquanto que a linha de costa da Ilha do Cassurubá é formada por planícies de maré, onde estão presentes os manguezais. Os manguezais apesar de possuírem uma baixa riqueza de espécies vegetais, constituem sistemas altamente diversificados do ponto de vista estrutural, no que se refere a composição e dominância relativa das espécies vegetais, desenvolvimento estrutural e arquitetura das florestas (SOARES et al., 2008).

3.3 Dinâmica estuarina

O estuário foi classificado como bem misturado, fracamente estratificado e com uma contribuição fluvial irrelevante, onde a hidrografia e o balanço sedimentar são controlados pela altura da maré (SCHETTINI e MIRANDA, 2010; PEREIRA et al., 2010). Nesta região, as marés são semidiurnas com uma altura máxima de 2,3 m durante a maré de sizígia e de 0,5 m durante quadratura (LEÃO, 2002). A salinidade superficial não apresenta grandes variações ao longo do estuário, com valores que oscilam entre 22 e 34 psu estuário acima e estuário abaixo, respectivamente (SCHETTINI e MIRANDA, 2010). Segundo PEREIRA et al. (2010), a dinâmica do estuário de Caravelas não varia muito no período seco em relação ao chuvoso devido a que o aporte de água doce é insignificante quando comparado ao prisma de maré, responsável pela renovação de água no estuário.

Em condições de maré de quadratura o transporte resultante do material em suspensão é no sentido estuário acima, mas de baixa intensidade. Nestas condições, a distribuição longitudinal de sedimentos em suspensão é homogênea com valores em torno de 5 mg l^{-1} (SCHETTINI et al., 2013). Já em condições de sizígia o estuário é caracterizado por correntes mais intensas e assimétricas com dominância de vazante, podendo atuar sob estas condições tanto como importador quanto exportador de material em suspensão (PEREIRA et al., 2010). Nestas condições, a distribuição de sedimentos em suspensão apresenta um gradiente negativo estuário acima, com valores máximos de 108 mg L^{-1} a 7 km da desembocadura que se reduzem até aproximadamente 10 mg L^{-1} estuário acima (SCHETTINI et al., 2013). Durante as marés de sizígia existe uma relação direta entre a salinidade e a concentração de sedimentos em suspensão, a qual sugere que a plataforma interna adjacente opera como fonte de sedimentos em suspensão para o estuário de Caravelas. A distância que esse material pode atingir estuário acima depende da amplitude da maré. Durante as marés de quadratura a relação entre a salinidade e a concentração de sedimentos em suspensão não é observada indicando um transporte de sedimentos insignificante (SCHETTINI et al., 2013).

Das duas conexões que o estuário de Caravelas tem com o Oceano Atlântico, o Canal do Tomba possui 400 m de largura e 25 m de profundidade. Embora em termos volumétricos a contribuição seja similar à da entrada de Barra Velha (SCHETTINI e MIRANDA, 2010), o estreitamento deriva em correntes de maré de sizígia que superam os $1,5 \text{ m s}^{-1}$. Isto resulta em elevadas taxas de erosão e transporte de material da plataforma interna adjacente para o interior do estuário (SCHETTINI et al., 2013). Igualmente, em condições de sizígia a descarga fluvial torna-se importante no transporte de sedimentos, não devido ao aporte de água doce, mas sim à conexão com o rio Peruíbe (PEREIRA et al., 2010).

Os rios Peruípe (Nova Viçosa) e Caravelas (Caravelas) são os principais do Sistema Estuarino dos Rios Caravelas e Peruípe. O rio Caravelas tem como principais afluentes os rios Cupido e Jaburuna que são regidos pelo regime de precipitação na bacia hidrográfica no sul da Bahia, recebendo águas do escoamento superficial de uma bacia de drenagem relativamente pequena ($\sim 600 \text{ km}^2$) e sua descarga fluvial não é monitorada. No entanto devido a padrões

regionais ela pode ser grosseiramente estimada em aproximadamente em $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (PEREIRA et al., 2010). Por sua vez, o rio Peruípe tem uma bacia de drenagem de 4.600 km^2 e sua descarga fluvial é monitorada diariamente na estação Helvécia (nº55510000), cuja a vazão total anual de 1975 a 2013, divulgada pela Agência Nacional de Águas (ANA), é apresentada na Figura 2.

Figura 2. Variação anual da vazão do rio Peruípe entre os anos de 1975 e 2013. Estação Linimétrica Helvécia nº55510000 (código 1739006). Fonte: Agência Nacional de Águas (ANA)

A plataforma interna e zona estuarina intertidal são principalmente lamosas (FALCÃO e AYRES NETO, 2010). A linha de costa apresenta praias estreitas com areias médias a grossas e o canal Boca do Tomba possui um delta de maré vazantes com características arenosas. Não há informação disponível sobre as características do sedimento na cabeça do estuário, porém os canais mais próximos as desembocaduras são compostas por areias finas cobertas por siltes médio a grossos. Os sedimentos tornam-se mais grossos sendo compostos por areias médias a grossas em direção ao mar (BARROSO, 2009).

3.4 Contexto histórico da região de Caravelas

A região de Caravelas é uma das áreas urbanizadas mais antigas da costa Nordeste do Brasil. Durante mais de 500 anos esta região tem sido

submetida a impactos de atividades antrópicas diversas tais como exploração de madeira, pesca e agricultura. Nos últimos 50 anos esta região tem apresentado um grande crescimento urbano e industrial decorrente do desenvolvimento da indústria de celulose, com o consequente aumento no despejo de efluentes industriais e esgotos urbanos (ALMEIDA et al., 2008).

Em 1881 começou a ser aberta a Estrada de Ferro Bahia-Minas, ligando Caravelas, à serra de Aimorés, na divisa com Minas Gerais, numa extensão de 142 km. Essa estrada representou um grande impulso de desenvolvimento na época. A estação ficava na localidade de Ponta da Areia, e foi aparentemente criada para ser o km zero da ferrovia. Em 1881, inauguram-se os primeiros 500 metros da ferrovia a partir dessa estação, num gesto simbólico (GIESBRECHT, 2015). Nos vinte e cinco primeiros quilômetros de seu percurso, sendo o terreno baixo e alagadiço, foi ela construída em aterro com terras tiradas de valetas marginais (GIFFONI, 2006), além disso, em 1887, foram realizadas obras de balizamento do porto. Depois de anos de prejuízos e má administração, a estação foi fechada em 1966, com o fim das atividades da ferrovia (GIFFONI, 2006).

Na década de 1950, a produção madeireira, que já se constituía em uma atividade econômica destacada, contribuiu para a ação dos pecuaristas, uma vez que estes compravam terras desmatadas para a formação de pastagens (SEI, 2003). As práticas agrícolas adotadas nas décadas de 60 e 70 seguiam o mesmo padrão. Após a derrubada seletiva de árvores de valor comercial, a mata raleada era queimada para a instalação de pastos (NETTO, 2008).

Com a conclusão em 1972 da estrada federal BR-101, foi instalado um modelo de investimento que levou a uma maior deterioração dos ecossistemas ali presentes, com a intensificação de práticas agrícolas inadequadas e desmatamento indiscriminado motivado por incentivos fiscais (PEDREIRA, 2004). A facilidade de circulação proporcionada pela implantação da BR-101 contribuiu, de forma decisiva, para a aceleração do esgotamento das remanescentes florestais (DIAS, 2001).

A partir da década de 70, foram introduzidos os primeiros plantios de eucalipto, em escala comercial. Este sistema de silvicultura em pouco tempo se consolidou regionalmente, ocupando extensas áreas para atender a demanda industrial, contribuindo para que o Brasil, a partir da década de 1980, passasse

a ocupar a primeira colocação como produtor e exportador de celulose sulfato branqueada (LIMA, 1996). Atualmente o cultivo do eucalipto um dos principais elementos da paisagem florestal nesta região.

SOUZA (2015), através de imagens de satélites LANDSAT (Figuras 3 e 4) georeferenciadas da Planície Costeira de Caravelas, observou que em 1984 as áreas agrícolas ocupavam 44,47% do território e em 2006, atingiam cerca 135,48 km², evidenciando um impactante crescimento que se relaciona à contínua expansão da silvicultura de eucalipto e à expansão de outros cultivos, tais como: cana-de-açúcar, mamão e mandioca. No entanto, no período posterior (2006-2011), percebeu-se uma redução de 12,38% das áreas agrícolas, que pode ser relacionada à instituição da Reserva Extrativista de Cassurubá em 2007, e à substituição de lavouras pela vegetação tradicional.

Figura 3. Mapa de uso e ocupação do solo na Planície Costeira de Caravelas em 1984. Fonte: SOUZA, 2015.

Em 2001, a empresa Aracruz Celulose (atualmente denominada FIBRIA) a fim de instalar um terminal de barcaças no Rio Caravelas, propôs ao governo da Bahia um plano de dragagem do Canal do Tomba, o qual começou a ser implantado a partir de janeiro de 2002. As dragagens normalmente ocorrem de janeiro a março. O volume dragado é variável ao longo dos anos, e na fase atual a empresa possui uma licença emitida pelo IBAMA, para dragagem anual de manutenção da profundidade do canal (com aproximadamente 400 m de comprimento) em 5 m, com total de 250.000m³ anual de sedimentos (FIBRIA CELULOSE S/A). A área de descarte fica a 1 km da área dragada, entre Caravelas e Nova Viçosa (BARROSO, 2009). Essa intervenção precisa ser sistematicamente monitorada pois, quer por acidentes naturais quer por demandas do uso, esses descartes podem impactar todo um território alterando-lhe o equilíbrio e dinâmica.

A partir de análises geoquímicas, sedimentológicas e de foraminíferos, SOUSA et al. (2014) identificaram 3 períodos distintos em um testemunho longo coletado na parte mediana do estuário. Um primeiro período entre as décadas

de 1930 e 1970, onde predominaram sedimentos arenosos, baixos níveis de metais além de uma fonte mista de matéria orgânica (plantas C3 e carbono orgânico marinho). Um segundo de 1970 a 2000, caracterizado pela presença de espécies de foraminíferos relacionadas ao transporte estuário acima de sedimentos marinhos. Por fim, o terceiro período na década 2000, aparentemente caracterizado pelo decréscimo em TOC, razões C/N, densidade e diversidade de foraminíferos. No entanto, o estudo ficou limitado a apenas um testemunho coletado, não abrangendo toda a região.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As amostras de sedimento foram coletadas no âmbito do projeto de pesquisa “*Avaliação da disponibilidade e enriquecimento antrópico de metais, arsênio e hidrocarbonetos em sedimentos marinhos no estuário de Caravelas (Sul da Bahia)*” (Processo FAPESP 2013/00102-8), em desenvolvimento no Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica do Instituto Oceanográfico da USP, sob coordenação do Professor Dr. Rubens César Lopes Figueira.

Dois testemunhos coletados em 2008 (T61 = 138 cm e T62 = 144 cm) foram subamostrados a cada 2 cm para análise de metais por ICP-OES e teor de finos. No entanto, como não houve significativas variações nos testemunhos analisados e em decorrência de uma nova coleta, foram escolhidos novos testemunhos para a realização do restante das análises. Além disso, 43 amostras superficiais foram analisadas para teores de finos (fração menor que 63 μm), parâmetros de matéria orgânica, concentrações parciais de metais, no entanto como a tese focou na evolução temporal dos parâmetros, esses dados serão utilizados para outras publicações. Portanto os resultados para ambos os testemunhos coletados em 2008 e amostras superficiais não foram discutidos nesta tese e, estão apresentados em ANEXOS.

Em junho de 2013 foram realizadas coletas de 8 testemunhos longos (Figura 5); por meio de mergulho autônomo, sendo que destes, foram escolhidos 3. O testemunho T2 (T2 = 220cm) no setor médio e os testemunhos T5 e T8 (T5=150cm e T8=135 cm) localizados próximos a desembocadura do estuário

de Caravelas. Os testemunhos foram descritos, (Figura 6) e subamostrados a cada 2 cm para análises de ^{210}Pb e ^{137}Cs e taxa de sedimentação, teores de finos (fração menor que $63\ \mu\text{m}$), parâmetros de matéria orgânica, concentrações parciais de metais, semimetais, elementos maiores e mineralogia.

Figura 5. Mapa do Estuário de Caravelas (BA) com os pontos dos testemunhos analisados. O testemunho (T59) de Sousa et al. 2014 também foi plotado.

Figura 6. Amostragem do testemunho T2.

4.2 Análise de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs por Espectrometria Gama

Para a análise dos radionuclídeos, aproximadamente 10 g de amostra total de sedimento previamente liofilizada e macerada, foi transferida para recipientes de polietileno próprios para contagem gama com o uso de um espectrômetro gama constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) (EG&G ORTEC; modelo GMX25190P). Sua resolução média é de 1,9 keV para o pico de 1332,35 keV de ^{60}Co .

Os picos utilizados nesta análise foram de 46,2 keV para ^{210}Pb , 609,31 keV para ^{226}Ra e 661,673 keV para o ^{137}Cs . O pico 609,31 corresponde a emissões gama de um filho do ^{226}Ra (^{214}Bi). Se considerarmos o equilíbrio secular entre ^{226}Ra e seus filhos na série de decaimento ^{214}Pb e ^{214}Bi é considerado, atingido após cerca de 1 mês de selagem da amostra, esse pico corresponde ao da atividade do ^{226}Ra . O método de análise foi descrito anteriormente por FIGUEIRA, (2000) e FIGUEIRA et al. (2007).

O controle de qualidade do método foi avaliado através da determinação de radionuclídeos em materiais de referência certificados (MRC): IAEA-326 (solo), IAEA-327 (solo) e IAEA-385 (sedimento marinho). Checou-se a precisão através do desvio padrão relativo (RSD) e a exatidão pelo erro relativo (RE). As atividades obtidas para os radionuclídeos certificados ficaram próximas do valor esperado com desvios e erros relativos não passando os 8% (Tabela 1)

Tabela 1. Análise das atividades de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) em materiais de referência certificados.

Nuclídeo	MRC	Média da atividade certificada corrigida (Bq kg^{-1})	Atividade medida (Bq kg^{-1})	Precisão (RSD) (%)	Exatidão (RE)(%)
^{210}Pb	IAEA-326	38,4	$39,79 \pm 1,22$	3,07	3,62
	IAEA-327	42,36	$43,14 \pm 1,33$	3,08	1,84
	IAEA-385	25,07	$25,16 \pm 1,23$	4,89	0,36
			Média:	3,68	1,94
^{226}Ra	IAEA-326	32,45	$30,55 \pm 1,55$	4,91	5,86
	IAEA-327	33,95	$32,92 \pm 1,54$	4,68	3,03
	IAEA-385	22,59	$20,96 \pm 1,52$	7,25	7,22
			Média:	5,61	5,37
^{137}Cs	IAEA-326	c	c	c	c
	IAEA-327	19,56	$19,34 \pm 1,11$	5,74	1,12
	IAEA-385	26,09	$26,66 \pm 1,03$	3,86	2,18
			Média:	4,8	1,65

4.2.1 Determinação de ^{210}Pb

O ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,6$ anos) ocorre naturalmente como um dos radioisótopos da série natural de decaimento do ^{238}U . O desequilíbrio entre ^{210}Pb e ^{226}Ra ($T_{1/2}=1602$ anos), ocorre através da difusão de um gás intermediário, o ^{222}Rn ($T_{1/2}=3,82$ dias). Uma fração desse ^{222}Rn , produzida pelo decaimento do ^{226}Ra nas rochas escapa para a atmosfera onde decai por uma série de radionuclídeos intermediários de vida curta até a formação de ^{210}Pb . Este ^{210}Pb é removido da atmosfera por precipitação ou deposição seca, transportado ao longo da coluna de água até sua deposição no sedimento (BEGY et al. 2009). Sendo assim o

^{210}Pb tem duas origens, um de origem atmosférica ou não suportado e, um produzido na matriz sedimentar sem o escape de ^{222}Rn , ou suportado.

A partir desse ciclo, alguns modelos foram desenvolvidos para acessar as taxas de sedimentação e a geocronologia em sistemas costeiros, como o modelo CIC (“*Constant Initial Concentration*”) (ROBBINS e EDGINGTON, 1975) e o modelo CRS (“*Constant Rate of Supply*”) (APPLEBY e OLDFIELD, 1978).

O modelo CIC assume um fluxo contínuo de ^{210}Pb no ambiente e uma taxa de sedimentação constante de sedimento ao longo do tempo (SANTOS et al. 2008). Ele pode ser aplicado de acordo com a seguinte fórmula:

$$v = \frac{\lambda \cdot D}{\ln \left(\frac{(Pb_{xs}^{210})_t}{(Pb_{xs}^{210})_b} \right)}$$

Onde:

v = taxa de sedimentação média (cm ano^{-1});

λ = ^{210}Pb constante de decaimento ($= 3,12 \times 10^{-2} \text{ ano}^{-1}$);

D = comprimento do testemunho (cm);

$(^{210}\text{Pb}_{xs})_b$ = atividade de ^{210}Pb não suportado na base do testemunho (Bq kg^{-1})

$(^{210}\text{Pb}_{xs})_t$ = atividade de ^{210}Pb no topo do testemunho (Bq kg^{-1})

O modelo CRS assume basicamente que o aporte de ^{210}Pb é constante e que a taxa de sedimentação é variável com o tempo. A taxa de sedimentação, através desse modelo, pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$v(z) = \lambda \frac{1}{\rho} \left[\frac{I(Pb_{xs}^{210})_t - I(Pb_{xs}^{210})_z}{Pb_{xs}^{210}(z)} \right].$$

Onde :

$v(z)$ = taxa de sedimentação a profundidade z (cm ano^{-1})

λ = ^{210}Pb constante de decaimento ($= 3,12 \times 10^{-2} \text{ ano}^{-1}$);

ρ = densidade da amostra seca (kg cm^{-3}), obtido de acordo com FERREIRA et al. (2015)

$I(^{210}\text{Pb}_{xs})_z$ = inventário de ^{210}Pb não suportado do topo até a base z (Bq cm^{-2});

$I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_t$ = inventário de ^{210}Pb do testemunho (Bq cm^{-2});

$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(z)$ = atividade de ^{210}Pb a profundidade z (Bq kg^{-1})

Este modelo é apropriado para a datação de sistemas costeiros complexos como estuários, uma vez que não assume um fluxo sedimentar constante. Assim, diferentemente do modelo CIC, fornece uma informação sobre mudanças históricas na taxa de sedimentação em determinado ambiente. Tanto o modelo CIC quanto o CRS foram baseados no trabalho de FERREIRA et al. (2015).

4.2.2 Determinação de ^{137}Cs

^{137}Cs é um isótopo radioativo produzido através da fissão do ^{235}U . Possui um alto rendimento de fissão, sua meia vida é de 30 anos e decai para ^{137}Ba por emissão beta e gama. No Atlântico Sul, a principal fonte de contaminação deste elemento é o “*fallout*” radioativo de testes nucleares realizados na década de 60 (FIGUEIRA et al., 2006). Sendo assim, assume-se que pico no perfil ^{137}Cs represente o ano de 1963, e assim possa se calcular a taxa de sedimentação e checar a exatidão das análises de ^{210}Pb (SANTOS et al., 2008; FERREIRA et al., 2015).

4.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica fornece informações sobre as fontes e dispersão dos sedimentos, podendo ser inferidas relações com o regime de maré, processos fluviais ou ainda, refletir o resultado de atividades humanas como a dragagem de canais e a ocupação de margens de estuários. Os parâmetros granulométricos estudados foram:

- Porcentagem de silte e argila (% finos): corresponde à soma das porcentagens relativas das frações granulométricas com tamanho inferior a $63\ \mu\text{m}$ no total do sedimento analisado. A avaliação deste parâmetro permite identificar mudanças no processo deposicional, na energia do sistema, entre outras informações.

A determinação dos sedimentos finos foi feita por peneiramento úmido passando-se uma alíquota da amostra (~10 g de sedimento seco) pela peneira

de 63 μm . O material que ficou retido na peneira foi seco em estufa a 60°C e pesado novamente. A diferença da massa inicial menos a massa de areia é a fração fina (menor que 63 μm) que corresponde às frações silte mais argila (lama).

4.4 Determinação do carbonato, carbono orgânico, nitrogênio total e suas razões isotópicas

Para a determinação do teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) no sedimento uma alíquota foi tratada com HCl concentrado e homogeneizada, esse processo foi repetido até total eliminação do CaCO_3 . As amostras foram secas em estufa a 60 °C e o teor de CaCO_3 determinado pela diferença de massa de sedimento inicial e final.

O teor de carbono orgânico total (COT) e a razão isotópica de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$) foram determinados em alíquota de sedimento submetido à remoção do CaCO_3 , enquanto o teor de nitrogênio total (NT) foi determinado em alíquota de sedimento sem a remoção de CaCO_3 . Realizou-se a análise elementar e isotópica no analisador elementar Costech Instruments Elemental Combustion System acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica Thermo Scientific Delta V Advantage Isotopic Ratio MS (EA-IRMS).

Os teores de carbono orgânico (COT) e nitrogênio total (NT) foram expressos em porcentagem (%). As razões isotópicas do carbono orgânico foram expressas na notação δ (‰):

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

R amostra: razão isotópica medida na amostra.

R padrão: razão isotópica medida no padrão de referência.

A proporção em massa (%) de carbono e nitrogênio foi obtida através da relação entre as proporções do padrão e das áreas correspondentes aos picos do padrão e da amostra:

$$\% \text{ Amostra} = \left(\frac{\% \text{ padrão} \times \text{massa padrão}}{\text{área do padrão}} \right) \times \text{área da amostra} \quad (\text{Eq. 2})$$

O padrão adotado na quantificação em massa foi o Solo LECO 502-309 – LECO Corporation. A calibração para as análises isotópicas do carbono orgânico e nitrogênio total foram feitas através dos padrões certificados USGS-40 (ácido glutamínico: $\delta^{13}\text{C} = -26,389\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = -4,5\text{‰}$ vs ar) e IAEA-600 (cafeína: $\delta^{13}\text{C} = -27,771\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = +1,0\text{‰}$ vs ar).

4.5 Análise mineralógica

A análise mineralógica foi realizada no Centro de Apoio Científico e Tecnológico a Investigação (C.A.C.T.I) da Universidade de Vigo sob orientação da professora Dra. Belén Rubio Armesto. Realizou-se análises a cada 5 cm para os testemunhos T5 e T8 e a cada 10 cm para o testemunho T2.

A amostragem focou-se na litologia dominante das amostras, portanto, frações totais do sedimento foram bem maceradas através do uso de um moinho até obtenção de um pó fino. O sedimento foi então, transferido suavemente em porta amostras específico de alumínio para manter a orientação aleatória das partículas

As análises mineralógicas foram realizadas através da Difratômetro de Raios-X (XRD, Siemens D-500), com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,54 \text{ \AA}$) e um filtro de Ni. As fendas divergentes foram fixas a 0,5 mm. Scanners foram corridos a 40 kV e 30 mA em um intervalo de 2° a $70^\circ 2\theta$ com um passo de $0,02^\circ 2\theta$. Para a semiquantificação dos minerais identificados, as áreas dos picos foram calculadas com o uso do programa X'Pert High Score.

Um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6700F foi utilizado para confirmar a presença e observar o tamanho e morfologia das piritas. Para este propósito, as amostras foram colocadas em porta amostras de alumínio específico, sendo que uma amostra do testemunho T5 (10cm) e uma do testemunho T8 (60cm) foram analisadas por esta técnica.

4.6 Análises de metais e Arsênio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

4.6.1 Digestão parcial das amostras

Foi realizado um estudo dos metais ambientalmente disponíveis, para isso foi feita a abertura das amostras mediante lixiviação por ataque ácido, ou seja, a digestão parcial da amostra, conforme o fluxograma da Figura 7, segundo método USEPA 3050B (USEPA, 1996). Este método consiste em uma digestão ácida forte capaz de dissolver a maior parte dos elementos que podem se tornar ambientalmente disponíveis.

Figura 7. Fluxograma do método de extração de metais SW 846US EPA 3050B.

4.6.2 Controle de Qualidade Analítica

A fim de garantir a confiabilidade dos dados, a validação do método foi realizada. Para isso, parâmetros como a exatidão, precisão, taxa de recuperação, linearidade, faixa de operação e limites de detecção e quantificação do método foram avaliados.

Desta forma, um Material de Referência Certificado (CRM) de solo contaminado (EnviroMAT Contaminated Soil/SS-2) e branco de reagentes foram submetidos ao mesmo processo analítico (USEPA, 1996) para verificar a

eficiência da extração do método e eliminar a hipótese de contaminação pelos próprios reagentes.

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados obtidos das médias do material de referência utilizado: SS-2 (n= 5), bem como seu valor certificado, seu valor observado e suas porcentagens de recuperação. Os resultados de recuperação obtidos para o MRC foram satisfatórios para todos os elementos, com porcentagem de recuperação dentro da faixa recomendada pela USEPA (1996) entre 75–125%.

Tabela 2. Análise de 5 réplicas de material de referência certificado SS-2 EnvironMAT (Contaminated Soil) (mg kg⁻¹ peso seco).

Elemento	Certificado	Observado	Recuperação (%)
Al	13265	13479 ± 545	102
Fe	21046	22422 ± 1323	107
As	75	64,4 ± 1,01	86
Cr	34	30,00 ± 1,45	88
Cu	191	155,04 ± 3,29	81
Ni	54	40,02 ± 0,39	74
Pb	126	132,00 ± 4,95	105
Zn	467	339,59 ± 6,89	73

A linearidade e a faixa de operação são estabelecidas no início da leitura ao estabelecer a curva de calibração. O ICP-OES apresenta a curva de calibração do tipo linear e, para realiza-la, sete soluções de concentrações diferentes foram preparadas a partir de padrões multielementares. Para utilizar a curva, o coeficiente de correlação necessita ser igual ou maior que 0,999. Estas concentrações utilizadas na curva foram preparadas de modo que a leitura subsequente das amostras se enquadre dentro da faixa de operação estabelecida.

O Limite de Detecção (LD) é respectivo a menor concentração de um analito que pode ser detectado com 99% de confiança e o Limite de Detecção do Método (LDM) leva em consideração a massa e o volume utilizado no método. Para a determinação do LDM, sete réplicas de concentração conhecida foram preparadas a partir de padrões referentes aos elementos de estudo. O desvio

padrão apresentado dos resultados na leitura foi multiplicado pelo valor *t-Student* igual a 3,14 ($n = 7$) e seu resultado foi multiplicado pelo volume (45 mL) e dividido pela massa (1 g) do método. O Limite de Quantificação do Método (LQM) foi determinado para cada elemento considerando a imprecisão de 20% para os elementos Al, Cr, Fe, Ni e Zn, 30% para o Cu, Pb e Sc e 100% para o As (Tabela 3).

Tabela 3. Limite de Detecção do Método (considerando $V = 45$ mL e $m = 1,0$ g) e Limite de Quantificação do método com 20% de imprecisão.

Elemento	LDM (mg kg^{-1})	LQM (mg kg^{-1})	Imprecisão (%)
Al	0,28	1,40	20
As	0,40	0,19	100
Cr	0,09	0,45	20
Cu	0,14	0,42	30
Fe	0,06	0,33	20
Ni	0,18	0,89	20
Pb	0,29	0,89	30
Sc	0,07	0,22	30
Zn	0,29	1,44	20

4.6.3 Determinação de metais e As por ICP-OES

A determinação dos teores de alumínio (Al), arsênio (As), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), níquel (Ni), chumbo (Pb), escândio (Sc), e zinco (Zn) foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), segundo o método USEPA 6010c (USEPA, 2007). O equipamento utilizado foi um ICP-OES da marca Varian, modelo 710-ES.

4.7 Análise por Fluorescência de Raio-X

A análise de elementos maiores tais como potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), titânio (Ti) e estrôncio (Sr) e enxofre (S) foi realizada na Universidade de Vigo sob orientação da professora Dra. Belén Rubio Armesto. Amostras dos testemunhos T2, T5 e T8 foram bem maceradas, adicionadas a um aglutinante e preparadas em pastilhas para leitura de Fluorescência de Raio-X (XRF, Siemens SRS 3000). As análises foram realizadas a cada 10 cm para o testemunho T2 e a cada 5 cm para os testemunhos T5 e T8.

4.8 Avaliação do grau de contaminação

A avaliação do grau de contaminação pode ser feita através de valores de Guia de Qualidade ou *Sediment Quality Guidelines* (SQGs). Estes são utilizados de forma a avaliar os efeitos adversos à biota da concentração encontrada no sedimento. Normalmente são utilizados testes ecotoxicológicos e, a partir das incidências encontradas, dois níveis de concentração são definidos nos quais correspondem a três categorias: efeitos adversos associados (a) raros, (b) ocasionais e, (c) frequentes (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996)

Para este trabalho, optou-se por utilizar como um valor de guia de qualidade a Resolução CONAMA N°454/2012. Esta resolução “Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional” e dispõe de dois níveis para cada elemento potencialmente contaminante em águas salina/salobra (Tabela 4). O primeiro nível indicando o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível 2 o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Esta resolução foi escolhida devido à área de estudo apresentar dragagens da boca do Tomba periodicamente.

No caso de um ambiente que não apresenta esta atividade, o seu uso não é indicado. Dessa forma, em estudos de monitoramento ambiental recomenda-se utilizar outros valores, como por exemplo, a legislação canadense ou americana (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996).

Tabela 4. Valores respectivos aos níveis 1 e 2 para água salina/salobra da Resolução CONAMA N°454/2012.

Elemento	Nível 1 (mg kg ⁻¹)	Nível 2 (mg kg ⁻¹)
As	19	70
Cr	81	370
Cu	34	270
Ni	20,9	51,6
Pb	46,7	218
Zn	150	410

Além do guia de qualidade da Resolução CONAMA N°454/2012, existem outros guias para avaliar a qualidade do sedimento. O ERL (Effects Range Low)/ERM (Effect Range Median) já foi amplamente utilizado mundialmente (ZHUANG e GAO, 2014; DIOP et al., 2015) no qual o menor limite, ERL representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O maior limite, ERM representa a concentração acima da qual é frequentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos. Na faixa entre ERL e ERM situam-se os valores onde ocasionalmente espera-se tais efeitos. Os valores de ERL e ERM de cada metal analisado estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores do Guia de Qualidade para metais traço (mg kg⁻¹) de acordo com LONG et al. (1995).

Elemento	Nível 1 (mg kg ⁻¹)	Nível 2 (mg kg ⁻¹)
As	8,2	70
Cr	81	370
Cu	34	270
Ni	20,9	51,6
Pb	46,7	218
Zn	150	410

4.9 Fator de Enriquecimento

A concentração de metais no sedimento pode ser influenciada por fatores petrogenéticos, tais como mudanças na granulometria e composição mineral. Para minimizar estes efeitos e estabelecer um grau de comparação entre as amostras, foi efetuada uma normalização. Como o Al e o Sc são elementos conservativos, não apresentam influência de origem antropogênica e apresentaram-se correlacionados significativamente ($\alpha = 0,05$) com a porcentagem de finos, estes elementos podem ser considerados *proxies* de tamanho de partícula. Neste trabalho, devido as maiores correlações encontradas, foi realizada a normalização, tendo-se Sc como referência (LORING E RANTALA, 1992).

Para uma melhor avaliação dos níveis de metais ao longo dos testemunhos foi determinado o Fator de Enriquecimento (FE). O FE é uma ferramenta bastante utilizada para quantificar e comparar o grau de contaminação em um ambiente fluvial e estuarino, conforme descrito por SZEFER *et al.* (1998).

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

Sendo:

C_i é a concentração de um dado metal; e

C_n é a concentração de um elemento normalizador, neste trabalho foi utilizado o Sc.

Quando o fator de enriquecimento é igual a 1, a principal fonte é considerada como sendo a crosta terrestre, quando $FE > 1$, existem fontes adicionais do metal estudado para a área, além da entrada natural.

4.10 Fluxos de metais

Baseado nos valores de metais encontrados, os fluxos foram calculados pela multiplicação da concentração do elemento e a taxa de acumulação de massa (MAR = “mass accumulation rate”) (derivada da datação pelo método CRS por ^{210}Pb) de acordo com COCHRAN *et al.* (1998) com a seguinte formula:

$$Fi = Si [Me]_i$$

Onde Fi = fluxo de metal em um intervalo i ($\text{mg g}^{-2} \text{ano}^{-1}$), Si = a taxa de acumulação derivada do método CRS ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) e Me = concentração do metal (mg kg^{-1}) no intervalo i .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação das taxas de sedimentação e estabelecimento da datação dos testemunhos coletados no estuário de Caravelas

Este item foi baseado no artigo publicado na revista *Radiochimica Acta* intitulado “Recent sedimentation rates in the Caravelas estuary (Bahia, Brazil) using unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling” publicado em 4 de maio de 2016, que tem como autores José Lourenço Friedmann Angeli, Natalia Venturini, Paulo Alves de Lima Ferreira e Rubens César de Lopes Figueira e, encontra-se em ANEXOS.

Os resultados das análises de radionuclídeos de 3 testemunhos (T2, T5 e T8) coletados no estuário de Caravelas foram as seguintes. Os níveis de ^{210}Pb no estuário variaram de 23,28 a 95,91 Bq kg^{-1} , com os menores valores observados no testemunho T8 (23,28 – 84,56 Bq kg^{-1}) e no testemunho T5 (33,43 – 78,98 Bq kg^{-1}) e os maiores valores encontrados no testemunho T2 (39,17 – 95,91 Bq kg^{-1}). Os valores de ^{210}Pb foram maiores nas camadas mais recentes e decresceram com a profundidade. Como será visto mais adiante, isto está de acordo com a composição mineralógica dos sedimentos. Sedimentos com maiores teores de areia apresentam menores concentrações de ^{210}Pb porque radionuclídeos naturais estão associados com a matéria orgânica, silte e argila (SAITO et al., 2001)

Os níveis de ^{137}Cs no estuário de Caravelas variaram de 0,47 a 5,31 Bq kg^{-1} . Esses níveis são similares a níveis encontrados em áreas como Antártica, a costa da Argélia, a costa Turquia, que não foram diretamente afetados pela contaminação radioativa do acidente de Chernobyl, mas apenas pelo *fallout* global. Devido a esse acidente outras regiões como o Mar da Irlanda, o canal inglês e o lago Vermelho na Romênia apresentam níveis bem maiores de ^{137}Cs (Tabela 6).

Tabela 6. Comparação dos níveis de atividade de ^{137}Cs em sedimentos do estuário de Caravelas com outras regiões do Brasil e do mundo.

Região	^{137}Cs (Bq kg^{-1})	Referência
Estuário de Caravelas (Bahia)	0,47 – 5,31	Este estudo
Margem continental do Brasil	0,3 – 1,79	Figueira et al. (2006)
Estuário de Cananéia (Brasil)	0,28 – 6,1	Saito et al. (2001)
Baía do Almirantado (Antártica)	0,84 – 7,09	Ferreira et al. (2013)
Costa da Argélia	0,3 – 13,1	Nouredine et al. (2006)

Canal da Inglaterra	0,12 – 3,13	Boust et al. (1999)
Costa da Turquia	3,2 – 14,9	Ugur e Yener (2002)
Mar de Azov	1 – 100	Matishov et al. (2002)
Mar da Irlanda	13 - 4417	Jones et al. (1999)
Lago Vermelho (Romênia)	3 - 1054	Begy et al. (2009)

Os perfis verticais resultantes dos modelos CIC e CRS para $^{210}\text{Pb}_{\text{não suportado}}$ e do modelo de *fallout* de ^{137}Cs dos testemunhos do Estuário de Caravelas estão apresentados nas Figuras 8, 9 e 10 respectivamente.

A figura 8 mostra o decaimento de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ na sua forma logarítmica, ou seja, $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$, a fim de enfatizar a significância estatística ($\alpha < 0,05$) da ocorrência do comportamento linear de $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ que tem diretas implicações na deposição do sedimento.

Figura 8. Modelo CIC: perfis verticais de $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ nos testemunhos do estuário de Caravelas com correlação linear e análise de regressão.

Figura 9. Modelo CRS: perfis verticais de taxa de sedimentação (v , cm ano^{-1}) nos testemunhos T2, T5 e T8 do estuário de Caravelas.

Figura 10. Perfis verticais de fallout de ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) nos testemunhos T2, T5 e T8 do estuário de Caravelas.

O ^{137}Cs apresentou um pico bem definido no testemunho T2 (Figura 10), enquanto nos dois testemunhos localizados próximos a desembocadura a resolução dos picos não foi tão evidente. Considerando que o fallout atmosférico é a única fonte significativa de ^{137}Cs para o Oceano Atlântico Sul, esse horizonte pode ser associado a tal evento e portanto representar o ano de 1963 (AOYAMA et al., 2006), demonstrando o possível uso de ^{137}Cs como marcador deste ano.

A resolução dos picos pode ser alterada por processos físicos e biológicos. O comportamento do ^{137}Cs é complexo devido a inúmeros fatores como a difusão vertical através da água intersticial e percolação das partículas depositadas na coluna sedimentar (FERREIRA et al. 2015). Por ser um metal alcalino, Cs mostra grande mobilidade na água intersticial (COMANS et al., 1989) e é principalmente transportado na forma dissolvida (PUTYRSKYA et al., 2009). Além disso, a atividade da macrofauna bentônica, através da bioturbação, pode afetar o movimento vertical de ^{137}Cs nos sedimentos (ROBBINS et al. 1979). Sendo assim, este radionuclídeo deve ser sempre utilizado em conjunto com outra técnica para avaliar as taxas de sedimentação de um sistema.

A Tabela 7 agrupa todos os resultados de taxas de sedimentação para os testemunhos do estuário Caravelas. As taxas de sedimentação média de acordo com o modelo CIC são $1,13 \pm 0,13 \text{ cm ano}^{-1}$ para o testemunho T2; $0,37 \pm 0,04 \text{ cm ano}^{-1}$ para o testemunho T5 e $0,66 \pm 0,07 \text{ cm ano}^{-1}$ para o testemunho T8. Estes valores são similares aos calculados pelo modelo CRS, que foram $1,07 \pm 0,13 \text{ cm ano}^{-1}$ para o T2; $0,65 \pm 0,06 \text{ cm ano}^{-1}$ para o T5 e $0,85 \pm 0,09 \text{ cm ano}^{-1}$ para o T8. De acordo com o modelo CRS, as camadas datadas foram 120 cm para o T2, 38 cm para o T5 e 50 cm para o T8 abrangendo períodos a partir de 1943, 1964 e 1947, respectivamente, até o presente. As datações das camadas mais basais dos testemunhos foram obtidas através da extrapolação das taxas de sedimentação média obtidas.

Tabela 7. Taxa de sedimentação (cm ano^{-1}) a partir dos modelos CIC, CRS e *fallout* de ^{137}Cs .

Testemunho	Taxa de sedimentação (cm ano^{-1})		
	Modelo CIC	Modelo CRS	<i>Fallout</i> ^{137}Cs
T2	$1,13 \pm 0,13$	$1,07 \pm 0,13$	$1,12 \pm 0,08$
T5	$0,37 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,04$
T8	$0,66 \pm 0,07$	$0,85 \pm 0,09$	$0,72 \pm 0,05$

De acordo com os resultados, o testemunho localizado no estuário médio (T2) apresentou as maiores taxas de sedimentação, em concordância com outro trabalho realizado na região (SOUSA et al., 2014), onde foi encontrada uma taxa de sedimentação média de $1,22 \pm 0,15 \text{ cm ano}^{-1}$. Ambos testemunhos foram coletados na mesma porção do estuário, caracterizada pela presença de manguezais. Estes ambientes são conhecidos por favorecer a deposição. O denso sistema de galhos e raízes aumentam a rugosidade do fundo que resulta na redução das correntes e atenuação das ondas (VAN SANTEN et al., 2007). Além disso, em geral, os canais estuarinos do estuário de Caravelas se tornam mais rasos à medida que avançamos para o seu interior. A maior profundidade ocorre na Boca do Tomba ($\sim 18\text{m}$), enquanto que a Barra Velha e o Canal principal apresentam profundidades máximas próximas a 7 metros (SCHETTINI e MIRANDA, 2010), o que contribui com correntes de maré mais fortes próximo a desembocadura e, seu enfraquecimento estuário acima. De fato, o canal principal de Caravelas apresenta fluxos dominados por maré vazante, com velocidade variando entre $0,3 \text{ m s}^{-1}$ (enchente) e $-0,41 \text{ m s}^{-1}$ (vazante) em maré de quadratura e, entre $0,79$ e $-1,04 \text{ m s}^{-1}$ em maré de sizígia (SCHETTINI et al., 2013), enquanto na desembocadura, próximo a Boca do Tomba, a magnitude das correntes é de aproximadamente $1,5 \text{ m s}^{-1}$ na maré vazante e $0,8 \text{ m s}^{-1}$ na maré enchente, ambas para as condições de maré de sizígia (SCHETTINI e MIRANDA, 2010).

De acordo com o modelo CRS (Figura 9), foi observado um aumento na taxa de sedimentação, a partir de 1970, em todos os testemunhos estudados. Este aumento em todos os testemunhos pode ser relacionado tanto a causas naturais quanto antrópicas que ocorreram concomitantemente. A abertura e alargamento da Boca do Tomba que gradualmente se tornou mais efetiva na

troca de materiais entre o estuário e a plataforma adjacente (SOUSA et al., 2014) e será abordada mais para frente na avaliação dos demais “proxies”. Já, os aumentos oriundos dos processos antrópicos podem estar associados a conclusão da rodovia BR-101, na qual foi aberto o caminho para a instalação de um modelo de desenvolvimento que levou a uma maior deterioração dos ecossistemas ali presentes com a intensificação de práticas agrícolas inadequadas e o desmatamento indiscriminado motivados por incentivos fiscais (PEDREIRA, 2004).

Em adição, no testemunho T2, a partir do modelo CRS, é possível observar um aumento significativo nas taxas de sedimentação a partir década de 2000. Foi nessa década, que iniciou um projeto de dragagem do Canal do Tomba para transporte de madeira por barcas. É possível que durante a última década as operações de dragagem intensificaram o transporte de sedimentos marinhos para dentro do estuário, esta inferência é corroborada pelo aumento de outros parâmetros geoquímicos tratados nos próximos itens.

A taxa de sedimentação em estuários varia bastante entre um e outro. Embora diferentes áreas e métodos sejam difíceis de comparar, os resultados obtidos neste estudo são comparáveis as taxas de sedimentação registradas em outros sistemas costeiros do Brasil e do mundo (Tabela 8).

Tabela 8. Comparação de taxas de sedimentação em diferentes regiões do Brasil e do mundo.

Região	País	Taxa de sedimentação (cm ano⁻¹)	Referência
Estuário de Caravelas(BA)	Brasil	1,22	SOUSA et al. (2014)
Estuário de Cananéia (SP)	Brasil	0,5 – 1,27	SAITO et al. (2001)
Baía de Guajará (AM)	Brasil	0,53 – 1,02	NEVES et al. (2014)
Baía de Sepetiba (RJ)	Brasil	0,35 – 0,76	CARVALHO GOMES et al. (2009)
Baía de Ribeira (RJ)	Brasil	0,12 – 0,26	CARVALHO GOMES et al. (2009)
Baía de Guanabara (RJ)	Brasil	0,67	BAPTISTA NETO et al. (2005)
Baía de Guaratuba (PR)	Brasil	0,56	SANDERS et al. (2006)
Abrolhos	Brasil	0,58 – 1,0	SILVA et al. (2013)

Lago Vermelho	Romênia	0,32 – 2,83	BEGY et al. (2009)
Baía de San Simon	Espanha	0,3 – 0,62	ALVAREZ-IGLESIAS et al. (2007)
Estreito de Taiwan	Taiwan	0,4	HUH et al. (2011)
Reservatório Brno	Rep. Tcheca.	3,1-3,4	NEHYBA et al. (2011)

A taxa de sedimentação calculada neste estudo pode ser considerada alta, mesmo quando comparada a ambientes mais impactados, como a Baía de Guanabara, considerada uma das baías mais poluídas da costa brasileira. Em relação a outras regiões do mundo, o aumento na taxa de sedimentação, ao longo das últimas décadas, ocorre devido a influência antrópica. Na Baía de Chesapeake, a taxa de sedimentação na cabeça do estuário era de 1,2 cm ano⁻¹, e na boca do estuário era de aproximadamente 0,8 cm ano⁻¹, sendo que o principal aporte de sedimento, na cabeça do estuário, era o rio Susquehanna, enquanto na boca, a fonte principal era marinha (OFFICER et al., 1984). Na Ría de Vigo, Espanha, as taxas de sedimentação, na parte interna eram 12,5 vezes maiores que as descritas na parte externa, e maiores taxas de sedimentação foram observadas em décadas recentes devido a rápida urbanização e desenvolvimento industrial, com erosão causada pelo desmatamento associado a este desenvolvimento (ÁLVAREZ-IGLESIAS et al., 2007).

5.2 Evolução Ambiental

Os próximos itens foram baseados no artigo submetido à revista Science of the Total Environment intitulado “Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry in the last one hundred years of the Caravelas estuary, Bahia, Brazil” submetido em abril de 2017, que tem como autores José Lourenço Friedmann Angeli, Belén Rubio, Bianca Sung Mi Kim, Eduardo Siegle e Rubens César Lopes Figueira e encontra-se nos ANEXOS

O artigo baseia-se na análise “multiproxy” de parâmetros geoquímicos e mineralógicos e teve como objetivo acessar o registro deposicional natural e antropogênico em 3 testemunhos (T2, T5 e T8) coletados em 2013.

5.2.1 Composição geral do sedimento

Os parâmetros descritivos dos valores de porcentagem de finos (Finos), carbonato de cálcio (CaCO₃), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total

(NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para os testemunhos T2, T5 e T8 podem ser encontrados na Tabela 9 a 11, respectivamente.

Tabela 9. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos, Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para o Testemunho T2 do estuário de Caravelas.

T2	Finos (%)	CaCO_3 (%)	COT	NT	$\delta^{13}\text{C}$
Média	61,10	23,98	2,02	0,18	-25,80
Mediana	62,17	23,64	2,16	0,18	-26,00
Desvio	9,97	2,90	0,59	0,02	0,56
Minimo	36,96	19,22	0,59	0,13	-26,50
Máximo	77,96	29,78	2,98	0,23	-24,39

Tabela 10. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos, Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para o Testemunho T5 do estuário de Caravelas.

T5	Finos (%)	CaCO_3 (%)	COT	NT	$\delta^{13}\text{C}$
Média	52,06	20,88	0,66	0,07	-25,04
Mediana	53,59	22,13	0,67	0,07	-25,07
Desvio	29,77	10,55	0,31	0,03	0,71
Minimo	6,00	3,62	0,12	0,02	-26,19
Máximo	92,95	36,88	0,31	0,16	-23,49

Tabela 11. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos, Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}\text{C}$ para o Testemunho T8 do estuário de Caravelas.

T8	Finos (%)	CaCO_3 (%)	COT	NT	$\delta^{13}\text{C}$
Média	68,34	20,88	0,66	0,07	-25,04
Mediana	53,59	22,13	0,67	0,07	-25,07
Desvio	29,77	10,55	0,31	0,03	0,71
Minimo	6,00	3,62	0,12	0,02	-26,19
Máximo	92,95	36,88	0,31	0,16	-23,49

Em geral, o testemunho localizado no estuário médio (T2) apresentou menores variações nos parâmetros estudados, ao longo do tempo, quando comparado aos outros dois testemunhos localizados próximo a desembocadura (T5 e T8). Como já visto anteriormente, o testemunho T2 está localizado em uma zona mais protegida, cercada por manguezais, enquanto os outros dois estão próximos a Barra Velha e a Boca do Tombo.

A granulometria das amostras do T2 consistiu predominantemente da fração fina ($<63\mu\text{m}$) apresentando um perfil relativamente estável de $61,02\%\pm 10,10\%$ (Figura 11), com uma tendência de aumento no período de 1940-1980. No início da década de 1980, há uma redução, seguida de um novo aumento no teor de finos desde o início da década de 1990 até o presente. A intensificação do uso e ocupação da terra, rápido crescimento populacional, desmatamento e urbanização, especialmente devido ao estabelecimento de uma rodovia federal (BR-101), que colaborou com o desenvolvimento regional (ALMEIDA et al., 2008) podem ter resultado em significativo aumento do aporte de sedimentos ao estuário. Além disso, simulações numéricas da hidrodinâmica estuarina, para diferentes condições da desembocadura, mostram mudanças na circulação do alto estuário (SIEGLE, 2016). Com a abertura gradual da Boca do Tomba, os fluxos residuais do canal de interconexão mudaram, resultando no transporte de material em direção ao estuário de Caravelas. Com a bacia de drenagem do estuário de Caravelas restrita (PEREIRA et al., 2010), este processo pode ter se tornado a fonte principal de material terrígeno para o estuário de Caravelas, vindo do rio Peruípe e do estuário de Nova Viçosa.

Figura 11. Distribuição vertical do teor de finos, CaCO₃, COT e NT, ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas.

Os teores de carbonato de cálcio no testemunho T2 apresentaram uma média de $23,97 \pm 2,90$ % (Figura 11), valores menores do que os encontrados nos dois testemunhos localizados mais próximos a desembocadura do estuário, no entanto, estes valores ainda são significativamente altos. Tais valores podem estar associados ao material biogênico da costa adjacente, que representa um dos maiores depósitos de CaCO_3 do mundo com estimativas de 2×10^{11} toneladas de CaCO_3 (AMADO-FILHO et al., 2012). Essa região é conhecida como o banco de Abrolhos e trata-se de uma expansão de 46.000 km² da plataforma continental brasileira na qual encontra-se o maior e mais rico recife de corais do Atlântico Sul (LEÃO, 1996; LEÃO e GINSBURG, 1997).

O testemunho T2 apresentou um relativamente alto teor de COT de $2,01 \pm 0,59\%$. Entre as décadas de 1930 e 1960, estes valores são relativamente menores. Um aumento nos teores de COT é observado nos períodos seguintes e está em acordo com os valores obtidos por SOUZA et al. (2013). Os valores de Nitrogênio Total (NT) apresentaram a mesma tendência do COT (Figura 11).

Os testemunhos localizados próximos a desembocadura (T5 e T8) (Figuras 12 e 13), apresentaram maiores variações nos parâmetros estudados, quando comparado ao testemunho localizado no estuário médio (T2). O testemunho T5, localizado perto do canal de Barra Velha, apresentou uma maior variação no teor de finos em seu perfil vertical, com predominância de partículas mais grossas na base do testemunho. Um aumento no teor de finos (de 15,14% a 48,84%) é observado a 100cm de profundidade (data estimada: 1898). Esse aumento provavelmente foi devido a construção e instalação da estação ferroviária da Ponta da Areia, na margem onde está situado este testemunho e que devido ao terreno baixo e alagadiço, foi ela construída em aterro com terras tiradas de valetas marginais (GIFFONI, 2006). O processo de aterro para a construção da estação ferroviária resultou em um maior aporte de sedimentos finos na região deste testemunho.

Outro aumento no teor de finos (de 48,84% a 82,17%) é observado no início da década de 1960. Tal constatação é observada para o testemunho T8. Esse aumento ocorrido em ambos os testemunhos, na década de 1960, foi influenciado pela abertura da Boca do Tomba, que favoreceu a troca de água e modificou o transporte residual, permitindo maior aporte de água e consequentemente de sedimento ao estuário de Caravelas pelo canal de

interconexão. Ainda, a mudança no uso e ocupação do solo, principalmente relacionado a expansão da monocultura do eucalipto na região, podem ter contribuído para um maior aporte de sedimentos finos para o sistema.

Os teores de COT em NT nos testemunhos próximos a desembocadura apresentaram maior variação (Figuras 12 e 13), com os maiores valores observados nas camadas mais superficiais. Além disso, estes testemunhos apresentaram maiores valores de CaCO_3 (acima de 35%), indicando uma maior influência da plataforma adjacente na desembocadura do estuário quando comparado ao estuário médio.

Todos os testemunhos apresentaram correlação positiva entre Carbono Orgânico Total (COT) e o teor de finos ($r > 0,80$; $p < 0,05$), como esperado e demonstrado por diversos autores (ZAHRA et al., 2014; DHIVERT et al., 2016; HELALI et al., 2016; PRAJITH et al., 2016). No entanto, uma menor correlação encontrada no testemunho interno (T2) indica que em algumas regiões de Caravelas a distribuição da matéria orgânica é influenciada pelas condições hidrodinâmicas e concomitantemente com o padrão de sedimentação, portanto o conteúdo da matéria orgânica estaria associado diretamente ao teor de finos. Em contrapartida, em outras regiões do estuário, fatores adicionais como a proximidade de uma fonte (ex: manguezais e gramas marinhas) podem ser responsáveis pela deposição da matéria orgânica.

Medições diretas das correntes e do material particulado em suspensão realizadas no estuário, sugerem que a desembocadura e a plataforma interna adjacente sejam as fontes principais de sedimento em suspensão. Este material fino sofre advecção estuário acima, com um transporte máximo durante a maré de sizígia e praticamente nulo durante a maré de quadratura (SCHETTINI et al., 2013). Além disso, o estuário de Caravelas ainda possui áreas de manguezais atuando como “armadilhas” de sedimento fino, o que é consistente com outras áreas de manguezais do mundo, consideradas ambientes deposicionais (WOLANSKI e RIDD, 1986; VICTOR et al. 2004). Possivelmente, a advecção dos sedimentos finos em suspensão associados a matéria orgânica da desembocadura e da plataforma interna adjacente, tem maior influência na desembocadura do estuário, enquanto processos deposicionais relacionados a áreas de manguezais devem predominar na porção média do estuário, onde os manguezais são mais preservados.

Figura 12. Distribuição vertical do teor de finos, CaCO_3 , COT e NT, ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas.

Figura 13. Distribuição vertical do teor de finos, CaCO₃, COT e NT, ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas.

5.2.2 Fontes e distribuição da matéria orgânica

Na avaliação da origem da matéria orgânica no sedimento, a relação C/N é amplamente utilizada (ÁLVAREZ-IGLESIAS e RUBIO, 2012; LI et al., 2016; XING et al., 2016). No entanto deve ser dada atenção para que os elementos sejam respectivos apenas à fração orgânica da amostra (C_{org}/N_{org}) e que estejam correlacionados significativamente entre si, uma vez que altos níveis de N_{inorg} podem afetar a relação C/N, especialmente quando os valores de C_{org} são menores que 1% (SAMPEI e MATSUMOTO, 2001). Além disso, a absorção de nitrogênio inorgânico (NH_4^+) por minerais de argila pode causar a diminuição da razão COT/NT em sedimentos. O efeito da absorção do nitrogênio inorgânico por minerais de argila na razão C/N pode ser corrigido pela correlação entre COT e NT (GÖNI et al., 1998).

Portanto, a razão COT/NT corrigida foi utilizada para identificar as fontes de matéria orgânica para o sistema. Nas correlações lineares apresentadas nas Figura 14 a 16, observa-se que quando o COT se anula, o valor de NT (%) é igual a 0,1077 para o testemunho T2 e igual a 0,0656 para o testemunho T8, o que corresponde à estimativa de nitrogênio inorgânico encontrado nas amostras que foi utilizado para a correção dos valores de nitrogênio na relação C/N. Já no testemunho T5 não há indicativo da presença de Nitrogênio inorgânico nas amostras.

Figura 14. Correlação linear ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) para o testemunho T2 do estuário de Caravelas.

Figura 15. Correlação linear ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) para o testemunho T5 do estuário de Caravelas.

Figura 16. Correlação linear ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) para o testemunho T8 do estuário de Caravelas.

Em regiões costeiras, devido a sua proximidade ao continente, a matéria orgânica ali presente é composta por uma mistura de fontes marinhas e terrestres. Neste ambiente, o uso dos valores da razão isotópica do carbono

orgânico total ($\delta^{13}\text{C}$) junto com a razão C/N auxilia na identificação das possíveis fontes da matéria orgânica (MEYERS, 1994; LAMB et al., 2006). A matéria orgânica de origem terrestre possui valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e C/N que variam entre -23‰ e -34‰, e acima de 12, respectivamente (SCHUBERT e CALVERT, 2001; ZHOU et al., 2006; MEYERS, 1997). Já a matéria orgânica marinha possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N que variam entre -20‰ e -22‰ e 4 e 8, respectivamente (MEYERS, 1994). Analisando os dados obtidos poderemos inferir sobre a origem da matéria orgânica no Estuário de Caravelas, se esta tem uma fonte marinha ou uma fonte terrestre.

Em relação as fontes de matéria orgânica, o testemunho T2 apresentou valores C/N entre 21,38 e 37,67 (Figura 17), valores característicos de contribuição de vegetação terrestre (>12) (MEYERS, 1994) uma vez que a composição dessas plantas consiste predominantemente de lignina e celulose, que contêm menos compostos nitrogenados (SAMPEI e MATSUMOTO, 2001; LAMB et al., 2006). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ neste testemunho (-26,50‰ a -24,39‰) também sugerem uma contribuição terrígena, que pode estar associada ao material orgânico dos manguezais (MEYERS, 1994; MEYERS, 2003). Níveis de $\delta^{13}\text{C}$ entre -29,1‰ e -25‰ foram encontrados em folhas de mangue vermelho (*Rhizophora mangle*) (SMALLWOOD et al., 2003), sendo que esta, é uma espécie abundante no estuário de Caravelas (SOARES et al., 2008).

Embora os isótopos estáveis encontrados no testemunho T2 serem principalmente de uma contribuição de plantas superiores, eles também mostram uma contribuição do fitoplâncton à matéria orgânica sedimentar, uma vez que valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -35 e -25‰ são típicos destes organismos (MEYERS, 2003). Essa contribuição é melhor observada comparando os dados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{total}}$ (Figura 20) com os valores compilados por LAMB et al. (2006).

Figura 17. Distribuição vertical de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas.

Em contrapartida os testemunhos próximos a desembocadura (T5 e T8) apresentaram valores de C/N entre 6,09 e 16,12 e entre 4,47 e 18,94 (Figuras 18 e 19), respectivamente, enquanto os teores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -26,19‰ e -23,49‰ e -26,48‰ e -23,14‰, respectivamente, o que indica que a matéria orgânica sedimentar procede do ambiente marinho e em parte de aportes continentais. Algumas amostras nestes testemunhos apresentaram sobreposição de fontes com influência do COD (Carbono Orgânico Dissolvido)

marinho e de água doce. Este COD é derivado de fitoplâncton tanto de ambiente marinho, quanto fluvial. Algas de água doce em ambientes dominados por plantas C_3 tendem a apresentar menores valores de $\delta^{13}C$ (-26‰ a -30‰) do que algas marinhas (-16‰ a 23‰) (MEYERS, 1994). Este fenômeno de sobreposição de fonte marinha e fluvial é muito comum em regiões estuarinas e também foi reportado por outros autores (ÁLVAREZ-IGLESIAS e RUBIO, 2012; SOUZA et al., 2013; SPANO et al., 2014; COSTA et al., 2016).

Figura 18. Distribuição vertical de C/N e $\delta^{13}C$ ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas.

Figura 19. Distribuição vertical de C/N e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas.

Além disso, um aumento nos teores $\delta^{13}\text{C}$ e diminuição da razão C/N, desde o início da década de 1960, mostra uma maior influência marinha, possivelmente devido a abertura da Boca do Tomba, que facilitou o transporte de sedimento desde a plataforma interna adjacente. Esse canal foi aberto no final da década de 1950 e gradualmente se tornou mais largo e mais eficiente na troca de materiais entre a plataforma interna e o estuário (SOUSA et al., 2014).

O novo canal formado gradualmente se tornou o principal canal do estuário, através do seu alargamento e aprofundamento. Enquanto isso, o canal de Barra Velha se tornou mais raso, com a profundidade se reduzindo aproximadamente de 7 para 3 metros. Isso é ainda observado, através da análise de evolução morfológica da região realizada por SIEGLE (2016), cujo os experimentos numéricos de condições pré e pós abertura do canal, mostram uma redução média de $0,1\text{m s}^{-1}$ na velocidade da corrente depois da abertura do novo canal. Isso resulta na deposição na região do canal da Barra Velha, com o canal se tornando mais raso nas últimas décadas. No entanto, esta é a única área do estuário que apresentou reduções no seu fluxo, sendo que no canal principal as correntes aumentaram de 10 a 20% (SIEGLE, 2016).

Esta mudança é corroborada por SOUSA et al. (2014) que, para o mesmo período, observaram um aumento de espécies de foraminíferos de mar aberto (*C. crassa*, *Cornuspira involvens*, *G. praegeri*), que DEBENAY et al. (2001) relacionaram com o fluxo de testas suspensas rio acima de sedimentos marinhos. Adicionalmente, de acordo com este autor, a presença de *P. cananeiaensis* nos estuários do sul do Brasil indicam um transporte para dentro de material suspenso via correntes de maré.

O padrão é identificado no diagrama de C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 20), que indica um aumento na influência de Carbono Orgânico Dissolvido de origem marinha. A influência marinha no canal de Barra Velha também é observada por SPANO et al. (2014) e SOUSA et al. (2016). Quando comparado com a hidrodinâmica estuarina (SCHETTINI e MIRANDA, 2010; PEREIRA et al. 2010; SCHETTINI et al. 2013), tal comportamento é esperado, uma vez que o estuário recebe pouco aporte continental. Está área, portanto recebe ambas contribuições, marinha devido ao transporte residual estuário acima pelas correntes de maré e, continental, predominantemente das águas do Rio Peruípe que chegam na área através do canal de interconexão (SCHETTINI et al., 2013).

Esse transporte residual em direção a Caravelas devido, provavelmente, ao efeito do gradiente de pressão barotrópico é causado pela propagação da onda de maré de forma diferenciada entre o estuário em forma de funil de Nova Viçosa e o estuário de Caravelas, com canal de largura mais constante (SCHETTINI et al., 2013). A onda de maré sofre maior amplificação em canais

em formato de funil (DYER, 1997), gerando um gradiente de pressão que causaria o transporte em direção a Caravelas (SIEGLE, 2016).

Figura 20. Gráfico contendo a relação C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ para os testemunhos T2, T5 e T8. Os pontos estão divididos em: antes de 1960, ou seja, época da abertura da Boca do Tomba (pontos vazios) e depois de 1960 (pontos cheios). Fonte: LAMB et al. 2006.

5.2.3 Mineralogia do sedimento

A análise de Difração de Raios-X possibilitou identificar os constituintes mineralógicos do sedimento do Estuário de Caravelas. Nas Figuras 21 a 23 estão apresentados os difratogramas de superfície dos testemunhos T2, T5 e T8 do estuário de Caravelas.

Figura 21. Difratoograma com os principais constituintes mineralógicos do testemunho T2 (It = ilita; Kt = caulinita; At = aragonita; Qz = quartzo; Ct = calcita; Ht = halita).

Figura 22. Difratoograma com os principais constituintes mineralógicos do testemunho T5 (It = ilita; Kt = caulinita; At = Aragonita; Qz = quartzo; Ct = calcita; Ht = halita).

Figura 23. Difratoograma com os principais constituintes mineralógicos do testemunho T8 (It = illita; Kt = caulinita; At = aragonita; Qz = quartzo; Ct = calcita; Ht = halita).

Através do cálculo da área dos picos encontrados, pôde-se fazer uma semiquantificação dos minerais presentes no sedimento. Para melhor visualização da distribuição mineralógica ao longo dos testemunhos T2, T5 e T8, os resultados da semiquantificação, estão apresentados na Figuras 24 e 26.

Figura 24. Distribuição vertical dos principais minerais no testemunho T2 do estuário de Caravelas.

Figura 25. Distribuição vertical dos principais minerais no testemunho T5 do estuário de Caravelas.

Figura 26. Distribuição vertical dos principais minerais no testemunho T8 do estuário de Caravelas.

De acordo com a análise por Difração de Raios-X, os sedimentos do testemunho T2 mostraram uma mineralogia relativamente homogênea. Os principais minerais encontrados, em média, foram em ordem decrescente: Quartzo (27%), Aragonita (22%), Caulinita (19%), Calcita (13%) e Ilita (6%) (Figura 24). Gibbsita também foi detectada em pequenas quantidades, principalmente nas camadas mais lamosas, refletindo uma provável fonte continental (ÁLVAREZ-IGLESIAS et al., 2007). A presença do argilomineral caulinita indica um intemperismo químico das rochas (PURNACHANDRA RAO et al., 2015) e os maiores teores no testemunho T2, em relação aos outros dois situados próximos a desembocadura, está relacionado a maior influência continental neste testemunho.

A mineralogia dos testemunhos T5 e T8 também foi dominada pelos seguintes minerais: Quartzo, Aragonita, Calcita e Caulinita (Figura 24 e Figura 25). As camadas mais arenosas foram caracterizadas por maiores teores de Quartzo, mostrando comportamento similar ao Silício analisado pela Fluorescência de Raios-X, enquanto as camadas com maiores teores de finos são caracterizadas pelos maiores teores de Caulinita. Os maiores teores de Calcita e Aragonita nos testemunhos T5 e T8 pode ser explicado pela influência da plataforma adjacente rica em carbonatos e pela presença do Complexo Recifal de Abrolhos.

KNOPPERS et al (1999) afirmam que os minerais de argila provenientes dos rios entre Fortaleza e Maceió são dominados por ilita e esmectita, diferentemente do trecho entre o Jequitinhonha e o Paraíba do Sul onde mais de 80% do mineral de argila que sai da desembocadura dos rios é composto por caulinita, sendo que sinais similares foram encontrados no material depositado ao longo da plataforma interna adjacente. Além disso, no talude continental (1240-2400 metros de profundidade) a fora do Banco de Abrolhos, MASSÉ et al (1996) registraram significativos e variáveis fluxos de sedimento em 3 testemunhos caracterizados por altos conteúdos de caulinita derivada do continente.

RAMOS (2003) examinando os minerais de argila retidos em armadilhas de sedimento encontrou no recife Pedra de Leste, uma predominância de calcita e aragonita bem como mica, esmectita e caulinita, já os minerais encontrados no recife Ponta Sul ocorre um predomínio de caulinita e secundariamente calcita,

esmectita, mica e aragonita. No parcel dos Abrolhos, a composição mineralógica indica apenas a ocorrência de minerais carbonáticos como calcita e aragonita.

SILVA et al. 2013 através da análise de Difração de Raios-X, observaram altos conteúdos de caulinita nos recifes de Coroa Vermelha e Pedra de Leste, que estão mais próximos à costa, enquanto no recife de Popa Verde, localizado aproximadamente a 35 km da costa a uma profundidade de 20 metros, os minerais predominantes também foram os carbonáticos, calcita e aragonita.

Os minerais aqui identificados provavelmente possuem como área fonte principalmente os sedimentos do Grupo Barreiras e as planícies fluviais (depósitos quaternários), onde na fração areia predomina, quase que exclusivamente o quartzo, enquanto na fração argila o mineral mais encontrado é a caulinita (MELO et al., 2002).

Pirita foi encontrada em todos os testemunhos em diferentes profundidades. Sua abundância não foi relacionada com a abundância de outro mineral e aparentemente não se relaciona com o tamanho do sedimento. A distribuição vertical é apresentada na Figura X. O testemunho T2 mostra um aumento nessa porcentagem em uma profundidade de, aproximadamente 18-20 cm, enquanto o T5 mostra um aumento em subsuperfície em 6 cm e o T8 mostra um aumento apenas em 30 cm de profundidade. As maiores concentrações de pirita em certa profundidade estão provavelmente relacionadas a geração de sulfetos. Outros estudos já mostraram a geração de sulfetos em profundidades (HOWARTH et al. 2005; RUBIO et al. 2010).

A pirita (FeS_2), é um mineral diagenético comum em ambientes anóxicos, formado pela reação de sulfetos com a forma reduzida de Ferro (Fe^{2+}). Esse processo é mediado pela matéria orgânica que chega ao fundo e sofre uma série de oxidações (BENDER e HEGGIE, 1984). Trata-se de um importante sumidouro para elementos traço tóxicos durante a diagênese em sedimentos anóxicos, através de processos como adsorção e coprecipitação, portanto exercendo papel crucial na regulação da mobilidade e biodisponibilidade de tais elementos em sistemas naturais (MORSE, 1994).

Em relação aos seus teores, os testemunhos próximos a desembocadura apresentam comportamento distinto entre si. Enquanto no testemunho T5 ocorre um aumento em 10 cm e depois uma diminuição até a base, no testemunho T8 ocorre um aumento somente a partir de 60 cm. Essa

variação está relacionada as concentrações de Fe reativo e matéria orgânica, que provavelmente se tornam um fator limitante para a formação de pirita no testemunho T5 a partir do 50cm (Data estimada: 1963). O testemunho T8 se localiza em uma área próxima ao canal Boca do Tomba onde as correntes de profundidade e a turbulência foram se tornando mais intensas após sua abertura e alargamento (SIEGLE, 2016), favorecendo a remobilização dos sedimentos, o que evita o estabelecimento de condições totalmente anóxicas nas camadas mais superficiais. Em contrapartida, com a abertura da Boca do Tomba, o canal de Barra Velha sofreu uma diminuição da intensidade das correntes (SIEGLE, 2016), favorecendo a formação de pirita nas camadas mais superficiais do testemunho T5.

A morfologia da pirita, assim como a distribuição dos tamanhos e de suas texturas primárias, é utilizada normalmente para deduzir as condições de oxigenação do ambiente de deposição, tanto em sedimentos recentes como em sedimentos antigos (WILKIN et al. 1996). Normalmente a pirita singenética é framboidal, enquanto a pirita diagenética pode aparecer como frambóides ou cristais euhedrais (RICKARD et al., 1995). Além disso, os frambóides de tamanho menor que 5 μm indicariam a formação de pirita singenética, porque normalmente as populações de frambóides que se formam em sedimentos de águas intersticiais anóxicas tendem a possuir maior tamanho devido a seu crescimento durante períodos prolongados (KORTENSKI e KOSTOVA, 1996).

Neste estudo, as análises por microscopia eletrônica de varredura de algumas amostras dos testemunhos T5 e T8 mostram uma grande quantidade de piritas, principalmente apresentando morfologias framboidais (Figura 27). O tamanho médio dos frambóides nas amostras é de 10 μm . Estes são um pouco mais abundantes nas camadas mais basais dos testemunhos, onde monocristais também são encontrados. A morfologia dos cristais e os perfis de concentrações de S e Fe, apresentados no próximo item, indicam que há S e Fe suficiente para que a nucleação possa ocorrer rapidamente, tanto que pode chegar a formar cristais individuais e não necessitam de material orgânico para a nucleação (RAISWELL et al., 1993).

As piritas podem ser formadas no sedimento através de duas reações. Uma é a oxidação de monossulfetos de ferro por sulfeto de hidrogênio ($\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$), uma reação rápida (dias) (RICKARD, 1997; BUTLER e RICKARD,

2000) que foi reportada por ser responsável pela formação de frambóides logo abaixo do limite redox de sedimentos anóxicos. A outra reação é através de polissulfetos, $\text{FeS} + \text{S}_x^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{S}_{x-1}^{2-}$, que é relativamente lenta e leva a formação de cristais isolados em um período de anos, e frequentemente em maiores profundidades que aquelas onde são encontradas os frambóides (BUTLER e RICKARD, 2000). A primeira reação predomina em sedimentos marinho anóxicos com pH de aproximadamente 7 e, a segunda, em sedimentos com baixo pH (YUCEL et al. 2010). Uma vez que os valores de pH (aproximadamente 7,6) (TRAVASSOS et al., 2006) nessa porção do estuário e a grande presença de piratas com morfologia framboidal, presume-se que o mecanismo rápido ocorre na região. No entanto é necessário cuidado ao se afirmar a extensão da oxigenação em um ambiente deposicional, uma vez que não foi analisado o teor de Fe reativo, utilizado no cálculo do grau de piritização, e sim, apenas a morfologia das piratas. Isso é especialmente verdade para sistemas dinâmicos onde os sedimentos estão sujeitos a oscilações diárias e sazonais em determinantes ambientais.

Figura 27. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura em certas amostras dos testemunhos T5 e T8 do estuário de Caravelas. a) Presença de piratas framboidais e cristais euhedrais (profundidade = 10cm) no testemunho T5; b) Detalhe de cristais euhedrais; c) presença de piratas framboidais e cristais euhedrais (profundidade = 60cm) no testemunho T8; d) agregado de piratas framboidais com cristais de diferentes tamanhos (T8; 60cm) e e f) detalhe de agregados de piratas framboidais (T8; 60 cm).

5.2.4 Fontes e distribuição de elementos maiores e metais traço

Os níveis de metais e As nos 3 testemunhos do Estuário de Caravelas podem ser encontrados em APENDICES e seus respectivos parâmetros descritivos nas Tabelas 12 a 14.

Tabela 12. Parâmetros descritivos de metais e As, em mg kg⁻¹ no testemunho T2 do estuário de Caravelas.

T2	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
Média	33440,83	34248,92	20,67	38,53	5,00	8,65	11,05	4,37	31,59
Mediana	33678,45	34388,70	20,45	38,80	5,01	8,27	11,10	4,46	31,13
Desv.Pad	8168,40	5934,32	3,29	4,12	0,63	1,64	0,69	0,46	4,82
Mínimo	14785,10	655,12	11,89	24,22	3,12	5,26	9,58	2,66	20,81
Máximo	52077,80	48142,20	34,24	45,85	6,67	12,86	12,44	5,09	53,29

Tabela 13. Parâmetros descritivos de metais e As, em mg kg⁻¹ no testemunho T5 do estuário de Caravelas.

T5	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
Média	18207,82	17277,23	9,60	25,59	3,41	5,56	7,32	2,88	24,07
Mediana	18310,60	17421,25	9,72	27,89	3,60	5,89	7,34	3,12	25,61
Desv,Pad	10271,25	8528,94	4,41	11,80	1,50	2,70	3,18	1,39	10,92
Mínimo	1769,68	2391,52	1,38	4,42	0,85	0,65	1,55	0,42	5,49
Máximo	38230,60	29370,30	18,33	42,30	5,56	9,28	11,82	4,94	40,16

Tabela 14. Parâmetros descritivos de metais e As, em mg kg⁻¹ no testemunho T8 do estuário de Caravelas.

T8	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
Média	11600,64	22467,29	16,53	27,26	3,37	5,85	8,84	2,81	25,18
Mediana	12539,15	24468,05	17,30	30,11	3,68	6,19	9,70	3,15	27,06
Desv,Pad	3847,44	6321,99	4,98	7,75	0,89	1,58	0,82	0,82	7,59
Minimo	3887,80	8811,81	6,04	9,18	1,40	1,95	0,86	0,86	7,89
Máximo	18032,20	31067,20	26,23	36,94	4,57	7,91	11,67	3,79	41,88

Avaliando as concentrações dos elementos contaminantes sob a visão dos SQGs, do total de metais analisados, a maioria dos elementos analisados apresenta valores abaixo do limiar o qual raramente são esperados efeitos adversos à biota, indicando uma contaminação mínima ou ausente na região, porém alguns resultados cabem ser ressaltados. Em média, os níveis de As

estão bem acima dos níveis estabelecidos por LONG et al. (1995) cujo valor de ERL está na ordem de $8,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Em contrapartida, quando comparados a Resolução CONAMA N°454-2012, que estabelece o Nível 1 para As de 19 mg kg^{-1} , os valores encontrados, em média situam-se abaixo desse limiar. No entanto, alguns valores máximos, situam-se acima desse limiar.

Neste sentido, o ambiente marinho é geralmente enriquecido em As (REIMANN et al., 2009). O teor médio de As no xisto marinho é de 13 mg kg^{-1} (CHESTER, 1990). Em muitas áreas, sedimentos marinhos contêm naturalmente, altas concentrações de As. No Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, através de digestão total de amostras, foram encontradas altas concentrações de As ($4,7$ a $81,5 \text{ mg kg}^{-1}$), indicando anomalia geoquímica de As na região (SÁ et al., 2006). No mesmo estuário através da análise do teor parcial de metais, as concentrações de As variaram de $1,8$ a $20,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (MARTINS et al., 2012), sendo que altas concentrações também foram encontradas em espécies de peixes residentes da região (ANGELI et al., 2013). Mais ao norte, GONÇALVES et al. et al (2013) encontraram concentrações de As na faixa de $4,31$ a $23,59 \text{ mg kg}^{-1}$, ao longo do canal de Bertioga (SP) e RIBEIRO et al. (2013), na Baía de Sepetiba (RJ) encontraram valores acima dos estabelecidos pelo *Canadian Environmental Quality Guideline*. Na Baía de Todos os Santos (BA), valores nessa mesma ordem de magnitude também foram observados (HATJE et al. 2010). Além disso, altas concentrações de As de fontes geológicas não identificadas também foram detectadas no Estuário de Caravela (SOUSA et al., 2014).

Através da análise dos testemunhos pode-se observar que, em geral, a variação na granulometria foi determinante nos parâmetros geoquímicos analisados. Já é bem estabelecido que a granulometria é um fator importante no controle dos teores de metais no sedimento. Sedimento finos tendem a possuir maiores concentrações de metais, devido em parte, a alta superfície específica de partículas menores. Esse enriquecimento ocorre devido, principalmente, a adsorção e atração iônica (MCCAVE, 1984; HOROWITZ e ELRICK, 1987).

O nível de metais nos dois perfis mais externos (T5 e T8) foi maior no topo. Há um aumento significativo nas concentrações dos elementos a partir dos 40 cm, esse aumento segue o aumento dos teores de finos, fato que está relacionado a granulometria das amostras. Além disso, valores máximos de Si,

analisado por Fluorescência de Raio-X e de Quartzo (SiO_2), por Difração de Raios-X, coincidem com os máximos valores de areia, enquanto máximos valores dos outros elementos correspondem aos máximos valores encontrados para a fração lamosa.

Para melhor visualização os perfis de concentração de metais analisados por ICP-OES e dos elementos maiores analisados por Fluorescência de Raios-X, nos testemunhos T2, T5 e T8 estão apresentados na Figura 25 a 27.

Figura 28. Concentrações elementares ao longo do testemunho T2 do Estuário de Caravelas, Bahia, Brasil. Concentrações elementares medidas por a) ICP-OES e b) Fluorescência de Raios-X.

Figura 29. Concentrações elementares ao longo do testemunho T5 do Estuário de Caravelas, Bahia, Brasil. Concentrações elementares medidas por a) ICP-OES e b) Fluorescência de Raios-X.

Figura 30. Concentrações elementares ao longo do testemunho T8 do Estuário de Caravelas, Bahia, Brasil. Concentrações elementares medidas por a) ICP-OES e b) Fluorescência de Raios-X.

Algumas vezes é complicado fazer uma avaliação do grau de contaminação em sedimentos estuarinos e marinhos. Isso é uma consequência da variação da presença natural de “background” de metais no sedimento em diferentes sistemas. Expressar esses valores através do Fator de Enriquecimento resolve este problema. O Fator de Enriquecimento depende dos dados de “background”. Neste caso, foram utilizados os valores encontrados na base dos perfis sedimentares do Estuário de Caravelas. Uma vez que, de acordo com a datação, a presença humana ainda não era relevante e a área era considerada prístina. Além disso, para desconsiderar as variações na granulometria que influem nas concentrações dos metais, é necessário realizar uma normalização por um elemento conservativo. O elemento escolhido deve ser associado com as partículas finas do sedimento e sua concentração não pode ser antropogenicamente alterada (ACKERMAN, 1980).

Sendo assim, uma matriz de correlação de Pearson foi realizada com os parâmetros analisados (Tabelas 14 a 16) para todos os testemunhos, sendo que todos os elementos apresentaram correlação positiva e significativa ($\alpha = 0,05$) entre todos os parâmetros analisados.

Foi observada uma correlação positiva significativa ($p < 0,05$) entre os metais. Destaca-se a correlação positiva entre Al e Fe ($r = 0,81$), entre Al e Sc ($r = 0,70$) e Sc e finos ($r = 0,78$) fato que possibilita a análise dos fatores de enriquecimento através de um desses elementos como elemento normalizador. Além disso outros elementos como Cr ($r = 0,95$), Cu ($r = 0,92$) e Pb ($r = 0,81$) apresentam uma correlação positiva significativa com o elemento normalizador Sc, sugerindo uma provável fonte de origem natural.

No testemunho T8 os valores dos metais mostraram uma correlação positiva significativa ($p < 0,05$) entre si (Tabela 16). Destacam-se as altas correlações observadas entre Al e os outros metais e com a porcentagem de finos. Correlações positivas, por exemplo, entre Al, Fe, Cr, Ni podem indicar influência da rocha fonte na concentração destes elementos em sedimentos de um número significativo de lagos (FORSTNER e WITTMAN, 1981).

Tabela 15. Matriz de correlação de Pearson para os metais, finos, CaCO₃, COT e NT no testemunho T2 do estuário de Caravelas.

	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn	% Finos	CaCO ₃	COT
Fe	0,81											
As	0,33	0,56										
Cr	0,46	0,45	0,44									
Cu	0,71	0,71	0,51	0,72								
Ni	0,06	0,13	0,30	0,77	0,38							
Pb	0,22	0,39	0,53	0,92	0,60	0,81						
Sc	0,65	0,68	0,56	0,91	0,88	0,59	0,81					
Zn	0,37	0,39	0,33	0,48	0,44	0,22	0,45	0,50				
% Finos	0,65	0,50	0,27	0,75	0,62	0,47	0,58	0,74	0,46			
CaCO₃	0,17	0,32	0,12	0,17	0,52	0,24	0,18	0,32	0,19	0,23		
COT	0,44	0,45	0,14	0,55	0,49	0,35	0,43	0,60	0,53	0,65	0,40	
NT	0,50	0,57	0,15	0,49	0,67	0,29	0,37	0,64	0,49	0,54	0,65	0,86

Tabela 16. Matriz de correlação de Pearson para os metais, finos, CaCO₃, COT e NT no testemunho T5 do estuário de Caravelas.

	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn	% Finos	CaCO ₃	COT
Fe	0,97											
As	0,87	0,94										
Cr	0,97	0,98	0,91									
Cu	0,98	0,98	0,92	0,99								
Ni	0,98	0,98	0,90	0,99	0,99							
Pb	0,97	0,98	0,92	0,99	0,99	0,99						
Sc	0,97	0,98	0,90	1,00	0,99	0,99	0,99					
Zn	0,97	0,98	0,92	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99				
% Finos	0,92	0,96	0,91	0,95	0,95	0,94	0,96	0,95	0,95			
CaCO₃	0,87	0,91	0,88	0,91	0,89	0,90	0,91	0,91	0,91	0,97		
COT	0,80	0,81	0,77	0,82	0,83	0,82	0,83	0,81	0,83	0,83	0,71	
NT	0,70	0,76	0,83	0,70	0,75	0,72	0,76	0,70	0,73	0,79	0,71	0,78

Tabela 17. Matriz de correlação de Pearson para os metais, finos, CaCO₃, COT e NT no testemunho T8 do estuário de Caravelas.

	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn	% Finos	CaCO ₃	COT
Fe	0,98											
As	0,77	0,83										
Cr	0,91	0,93	0,83									
Cu	0,91	0,94	0,89	0,98								
Ni	0,86	0,87	0,77	0,97	0,92							
Pb	0,89	0,93	0,87	0,98	0,98	0,95						
Sc	0,90	0,93	0,82	1,00	0,97	0,95	0,98					
Zn	0,89	0,90	0,78	0,96	0,94	0,93	0,95	0,96				
% Finos	0,86	0,89	0,79	0,97	0,93	0,95	0,95	0,97	0,94			
CaCO₃	0,06	0,05	0,30	-0,05	0,07	-0,08	0,02	-0,08	-0,09	-0,11		
COT	0,65	0,69	0,53	0,80	0,71	0,80	0,75	0,81	0,78	0,86	-0,45	
NT	0,75	0,78	0,84	0,79	0,82	0,72	0,80	0,77	0,77	0,76	0,25	0,62

Como o Sc é um elemento conservativo que não apresenta influência antrópica, e apresentou as maiores correlações com o teor de finos, este elemento pode ser considerado um *proxy* de tamanho de partícula e foi utilizado como o elemento normalizador para o cálculo do fator de enriquecimento neste estudo.

O FE apresenta uma grande vantagem devido a sua dupla normalização, ou seja, a utilização dos valores de background e de um elemento normalizador *proxy* de tamanho de partícula. Dessa forma, a concentração encontrada é corrigida tanto em virtude das diferenças granulométricas entre as amostras que podem superestimar ou subestimar os níveis encontrados, quanto em relação a épocas antecedentes a influência antrópica (KIM et al., 2017). Sua utilização facilita a visualização e a compreensão, visto que apresenta quantas vezes o elemento apresentou-se acima ou abaixo de um valor de referência, ou seja, se há remoção ($FE < 1$) ou introdução ($FE > 1$) ao longo do tempo (BHUYAN et al., 2010; BURUAEM et al., 2012). A fim de verificar a contribuição antrópica nestes testemunhos, foi realizado o estudo do Fator de Enriquecimento. Os resultados de FE para os testemunhos T2, T5 e T8 estão ilustrados nas Figuras 25 a 27.

Figura 31. Distribuição vertical dos FEs no testemunho T2 do estuário de Caravelas.

Figura 32. Distribuição vertical dos FEs no testemunho T5 do estuário de Caravelas.

Figura 33. Distribuição vertical dos FEs no testemunho T8 do estuário de Caravelas.

Em geral os elementos analisados não apresentaram valores de Fator de Enriquecimento característicos de regiões contaminadas, embora para Arsênio haja um aumento no FE nos 40 cm de profundidade (Data estimada: 1975), podendo ser um indicativo do aumento significativo das atividades ligadas a monocultura do eucalipto, a partir dessa década, na região.

Altas concentrações de metais não indicam, necessariamente, uma contaminação. Portanto, apenas com a informação da concentração total de metais, não se pode prever se o elemento de interesse possui uma fonte natural ou antrópica. Ao analisar os FEs dos metais e compará-los com os guias de qualidade de sedimento, este estudo sugere que o estuário de Caravelas apresenta condições prístinas.

Dado a ausência de fontes antrópicas significativas deste elemento na região, presume-se que a formação geológica do “Grupo Barreiras” seja a fonte de As na região. A formação geológica do “Grupo Barreiras” é descrita como o maior compartimento geológico na região e é composta por depósitos sedimentários terrígenos cuja a idade tem sido atribuída ao intervalo Mioceno-inferior/médio – Plioceno (SUGÜIO et al. 1999; ARAI, 2006). Esta formação dominante na zona costeira do Estado da Bahia contém uma grande lente de arenito cimentado por hidróxidos de ferro (VILAS BÔAS et al., 2001) e representa o único material rochoso do Grupo Barreiras contendo quantidades significativas de As (12,8 – 23,0 mg kg⁻¹). Os hidróxidos desse arenito contêm, sozinhos, mais de 300 mg kg de As (MIRLEAN et al., 2011).

Além disso, os níveis de metais obtidos neste estudo foram comparados com alguns metais analisados em outros estudos. A Tabela 17 apresenta os níveis encontrados neste estudo, no estuário de Caravelas acessados por SOUSA et al. (2014) e em solos do Grupo Barreiras (CARVALHO et al., 2013). A comparação entre estes dados mostra que o intervalo de valores está na mesma escala de magnitude para todos os elementos de interesse.

Tabela 18. Comparação das concentrações de metais encontradas neste estudo, em um testemunho do estuário de Caravelas (SOUSA et al., 2014) e de solos da formação “Grupo Barreiras” (CARVALHO et al., 2013)

Elemento	T2	T5	T8	Estuário de Caravelas*	Grupo Barreiras
As	11,89 – 34,24	2,76 – 18,33	6,04 – 26,23	17,26 – 30,92	nd
Cr	24,22 – 45,85	8,84 – 42,30	9,18 – 36,94	49,47 – 62,85	25,4 – 59,8
Cu	3,12 – 6,67	1,71 – 5,56	1,40 – 4,57	4,70 – 7,37	3,7 – 13,5
Ni	5,26 – 12,86	1,30 – 9,28	1,95 – 7,91	11,03- 15,22	7,9 – 18,9
Pb	6,30 – 23,26	3,10 – 11,82	2,87 – 11,66	11,48 – 17,76	9,3 – 22,5
Zn	20,81 – 53,29	10,98 – 40,16	7,89 – 41,88	38,66 – 49,16	21,8 – 41,0

5.2.5 Fluxos de metais

Os fluxos de metais foram calculados com Taxa de Acumulação de Massa (MAR) (derivada do modelo CRS) (Figura 28) e os níveis de metais, para melhor entender a acumulação e/ou depleção dos metais ao longo do tempo. Portanto, os fluxos foram calculados somente para as camadas datadas pelo modelo CRS (120 cm para o T2, 38 cm para o T5 e 50 cm para o T8) abrangendo períodos a partir de 1943, 1964 e 1947, respectivamente, até o presente.

Figura 34. Taxa de acumulação de massa ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) para os 3 testemunhos do estuário de Caravelas.

O estudo dos fluxos de metais traço permitiu os efeitos do Rio Peruípe através do canal de interconexão e sua influência nos aportes de metais traço para o Estuário de Caravelas a serem observados. De acordo com dados históricos da Agência Nacional de Águas (ANA, 2016) (Seção 3.3, Figura 3), a descarga média do rio Peruípe é de aproximadamente $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ com algumas variações anuais. A Figura 3 mostra uma tendência crescente nas descargas médias na estação Helvécia, de aproximadamente $15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ em 1975, para $35 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ em 1985. Após esse período, há uma diminuição acentuada nas descargas médias, atingindo aproximadamente $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ em 1989. Outro aumento acentuado é observado nos anos seguintes, atingindo descargas médias máximas em 1993, seguido de outra diminuição acentuada atingindo as descargas média mínimas no final da década de 1990. Outro aumento é observado no início da década de 2000, atingindo até $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e, finalmente, uma tendência decrescente nos anos seguintes.

Vale ressaltar que todos os fluxos de metais traço apresentaram comportamento semelhante em cada testemunho analisado (Figura 29 a 31). Isso pode ser representativo da fonte litogênica e, a associação entre eles é explicada pela capacidade adsortiva dos sedimentos finos. Além disso, em geral, todos os testemunhos apresentaram aumento significativos nos fluxos de metais traço correspondentes às descargas médias máximas do rio Peruípe através do canal de interconexão, confirmando o papel deste rio no aporte de sedimentos para o Estuário de Caravelas.

Figura 35. Fluxo de metais traço ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) ao longo do testemunho T2 do estuário de Caravelas.

Figura 36. Fluxo de metais traço ($\text{mg cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) ao longo do testemunho T5 do estuário de Caravelas.

Figura 37. Fluxo de metais traço ($\text{mg cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) ao longo do testemunho T8 do estuário de Caravelas.

Uma vez que o Estuário de Caravelas contribui com um pequeno aporte continental e apesar de fluxos de maré vazante dominantes, a diferença na concentração de sedimentos em cada fase da maré resulta em um transporte residual em direção ao Estuário de Caravelas (SCHETTINI et al., 2013). Isso confirma a hipótese levantada por SOUSA et al. (2016) que os sedimentos provenientes de diferentes áreas são transportados para a plataforma adjacente por rios adjacentes (por exemplo, os rios Itanhaém e Peruípe, a aproximadamente 20 km ao norte e ao sul, respectivamente) e podem sofrer advecção para o Estuário de Caravelas. Portanto, além do aporte líquido da plataforma adjacente, o Estuário de Caravelas também recebe o aporte de sedimentos finos e metais traço associados do rio Peruípe, pelo canal de interconexão.

6 CONCLUSÃO

Os sedimentos dos testemunhos de Caravelas, Bahia, registraram variações no ambiente deposicional e nas fontes de matéria orgânica e metais, para a região. Destaca-se a importância do uso de diferentes técnicas geoquímicas usadas em conjunto para avaliação da evolução ambiental em ecossistemas complexos como os estuários.

O uso de três modelos de taxa de sedimentação com diferentes premissas e radionuclídeos de interesse permitiu obter a taxa de sedimentação e a datação de testemunhos em diferentes ambientes deposicionais do estuário. A diferença das taxas de sedimentação média entre o estuário médio e a desembocadura, nunca acessada anteriormente, é devida a processos hidrodinâmicos relacionados a abertura e alargamento de um novo canal (Boca do Tomba) na região e, seu aumento nas camadas mais superficiais dos testemunhos pode estar relacionado a processos erosivos determinados por mudanças na paisagem e uso e ocupação do solo que a região sofreu nos últimos anos.

Com base na análise de metais e seu fator de enriquecimento calculados a partir dos valores de “background” dos testemunhos, foi determinado o status de contaminação do estuário e sua evolução ao longo das últimas décadas. Conclui-se que o Estuário de Caravelas não possui uma contaminação significativa para metais traço como Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. No caso do Arsênio, os altos valores de “background”, constatados na base dos testemunhos, estão relacionados ao embasamento cristalino da região e ao intemperismo químico das rochas da formação do Grupo Barreiras, identificada, através da análise de metais e da mineralogia, como principal fonte de sedimentos para região. No entanto, o aumento dos fatores de enriquecimento, nas últimas décadas, indica uma influência antrópica, principalmente devido à expansão da monocultura do eucalipto na região.

As mudanças ambientais foram essencialmente relacionadas a abertura da Boca do Tomba. Em geral, há um aumento da influência de processos marinhos nos testemunhos, a partir da década de 1960, com a abertura do novo canal que facilitou o intercâmbio de material entre o estuário e a plataforma interna adjacente. Essa abertura modificou drasticamente a hidrodinâmica do

estuário, aumentando também o aporte de água e sedimento a partir do estuário de Nova Viçosa. Neste processo, a abertura de um novo canal favorece a troca de água no sistema, permitindo maior aporte de água e consequentemente sedimentos para o estuário de Caravelas, a partir do canal de interconexão.

Os resultados desse estudo apresentam informações importantes que identificam a mudança da dinâmica e aportes de metais, ao longo das últimas décadas, em um ecossistema de grande importância econômica e ecológica. Seus dados fornecem informações para a tomada de decisões servindo como subsídio em futuros programas de monitoramento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKERMAN, F. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. **Environmental Technology Letters**, v. 1, p. 518-527, 1980.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS. et al. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 98, p. 229-250. 2007.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P., RUBIO, B. Early diagenesis of organic-matter-rich sediments in a ría environment: Organic matter sources, pyrites morphology and limitation of pyritization at depth. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 100, p. 113-123, 2012.
- ALMEIDA, T. M. et al. Reorganização socioeconômica no extremo sul da Bahia decorrente da introdução da cultura do eucalipto. **Sociedade e Natureza**, v. 20, n. 2, p. 5-18, 2008.
- AMADO-FILHO, G. M. et al. Rhodolith beds are major CaCO_3 Bio-factories in the Tropical South West Atlantic. **PLoS ONE** v. 7, n. 4, p. 1-6, 2012.
- ANA (Agência Nacional de Águas), 2016. Agência Nacional de Águas. <http://www.ana.gov.br>
- ANDRADE, A. et al. Environmental changes in the inner sector of the Ría de Muros (NW Spain) during middle to late Holocene. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 136, p. 91-101. 2014
- ANDRADE, A. C. S.; DOMINGUEZ, J. M. L. Informações geológico-geomorfológicas como subsídios à análise ambiental: O exemplo da planície costeira de Caravelas – Bahia. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 51, p. 9-17, 2002.
- ANDRADE, A. C. S. et al. Quaternary evolution of the Caravelas stranplain – Southern Bahia – Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 75, n.3, p. 357-382, 2003.

- ANDRADE, A. C. S.; DOMINGUEZ, J. M. L. Holocene Barrier Island-Lagoon System at Caravelas strandplain, Bahia, Brazil. **Journal of Coastal Research**. v. 42, p. 164-173, 2005.
- ANGELI, J. L. F. et al. Arsenic and other trace elements in two catfish species from Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 8333-8342, 2013
- ANGELI, J. L. F. et al. Recent sedimentation rates in the Caravelas estuary (Bahia, Brazil) using unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling. **Radiochimica Acta**, v. 104, n. 7, 2016.
- AOYAMA, M., HIROSE, K., IGARASHI, Y. Reconstruction and updating our understanding on the global weapons tests ^{137}Cs fallout. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 8, p. 431–438, 2006.
- APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. The calculation of Lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. **Catena**. v. 5, p. 1-8, 1978.
- ARAI, M. A. Grande Elevação Eustática do Mioceno e Sua Influência na Origem do Grupo Barreiras. In: Geol. USP Sér. Cient. São Paulo, p.1-6, 2006.
- BARROSO, P. C. **Dinâmica de bancos e pontais arenosos associado à desembocadura do estuário de Caravelas, BA**. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, p. 117. 2009.
- BEGY, R.; COSMA, C.; TIMAR, A. Recent changes in Red Lake (Romania) sedimentation rate determined from depth profiles of ^{210}Pb and ^{137}Cs radioisotopes. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 100, p. 644-648, 2009.
- BAPTISTA NETO, J. A. et al. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 4, p. 1317-1327.
- BENDER, M. L., HEGGIE, D. T. Fate of organic carbon reaching the deep-sea floor: a status report. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 977-986, 1984.

- BHUIYAN, M. A. H. et al. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 384–392, 2010.
- BIRCH, G. F. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 580, p. 813-831. 2017
- BORDON, I. C. A. et al. Metal concentration in sediments from Santos Estuarine System: a recent assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 1858-1865. 2011.
- BOUST, D. Distribution and inventories of some artificial and naturally occurring radionuclides in medium to coarse-grained sediments of the channel. **Continental Shelf Research**, v. 19, p. 1959–75, 1999.
- BURUAEM, L. M. et al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479–488, 2012.
- BUTLER, I. B., RICKARD, D., 2000. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron(II) monosulfide by hydrogen sulphide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 2665-2672, 2000.
- CARVALHO, S. R., VILAS BOAS, G. S., FADIGAS, F. S. Concentrações naturais de metais pesados em solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras, **Caderno Geológico**, v. 10, p. 97-107, 2013.
- CARVALHO GOMES, F. et al. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 59, p. 123, 2009.
- CHAPMAN, P.M. et al. Appropriate applications of sediment quality values for metal and metalloids. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 22, p, 3937-3941, 1999.

- CHAVES, F.O. et al. Maintenance of mangrove forest through the conservation of coastal ecosystems. **Journal of Coastal Research**, v. 56, p. 395-399, 2009
- CHESTER, R. Marine Geochemistry, Chapman and Hall, London, UK, 1990.
- COCHRAN, J. K. et al. Atmospheric deposition of metals to coastalwaters (Long Island Sound, New York, USA): evidence from saltmarsh deposits. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 46, p. 503-522, 1998.
- COMANS, R. N. J et al. Mobilization of radiocesium in pore water of lake sediments. **Nature**, v. 339, p. 367–369, 1989
- CONAMA. (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução nº454. 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.
- COSTA, E. S. et al. Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil). **Regional Studies in Marine Science**, v. 6, p. 49-61. 2016.
- DEBENAY, J. P. et al. *Parotalia cananeiaensis* n. sp: indicator of marine influence and water cisculation in Brazilian coastal and paralic environments. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 31, n. 2, p. 152-163.
- DESSAI, D.V.G., NAYAK, G.N., 2009. Distribution and speciation of selected metals in surface sediments, from the tropical Zuari estuary, central west coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 158, p. 117–137, 2009.
- DHIVERT, E. et al. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale – Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1504-1515, 2016

- DIAS, N. T. Os impactos da moderna indústria no Extremo Sul da Bahia: expectativas e frustrações. *Bahia Análise e Dados*, v. 10, n. 4, p. 320-325, 2001.
- DI LEONARDO, R. et al. Biogeochemical evaluation of historical sediment contamination in the Gulf of Palermo (NW Sicily): Analysis of pseudo-trace elements and stable isotope signals. **Journal of Marine Systems**, v. 94, p. 185-196. 2012
- DIOP, C. et al. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. **Chemosphere**, v. 138, p. 980-987, 2015.
- DYER, K. R. *Estuaries: A Physical Introduction*. 2nd Ed. New York, John Wiley & Sons, p. 195, 1997.
- FALCÃO, L. C., AYRES NETO, A. Parâmetros físicos de sedimentos marinhos superficiais da região costeira de Caravelas, Sul da Bahia. **Revista Brasileira de Geofísica**. v. 28, n. 2. p. 279-289, 2010.
- FERREIRA, A. L. et al. ¹³⁷Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 505-510, 2013.
- FERREIRA, P. A. L. et al. Statistical validation of the model of diffusion-convection (MDC) of ¹³⁷Cs from the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 2059-2071, 2015.
- FERREIRA, P. A. L. et al. Using a cesium-137 (¹³⁷Cs) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthropocene. **Anthropocene**, v. 14, p. 24-45. 2016
- FIBRIA CELULOSE S/A. Manejo florestal – Princípios, critérios e indicadores para plantações florestais. Padrão Normativo: NBR 14.789: 2012 - CERFLOR

- FIGUEIRA, R. (2000). **Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
- FIGUEIRA, R. C. L.; et al. Distribution of ^{137}Cs , ^{238}Pu and $^{239+240}\text{Pu}$ in sediments of the southeastern Brazilian Shelf-SW Atlantic margin. *Science of the Total Environment*. v. 357, p. 146-159, 2006.
- FIGUEIRA, R. C. L. et al. Is there a technique for the determination of sedimentation rates based on calcium carbonate content? A comparative study on the Southeastern Brazilian shelf. **Soils and Foundations**, v. 47, p. 649-656, 2007.
- FORSTNER, U; WITTMANN, G. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, Springer-Verlag, 2nd revised ed. New York, 486 p. 1981
- FÖRSTNER, U.; PATCHINEELAM, S. R. 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. 1981
- GAO, X e LI, P. Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 1529-1536, 2012.
- GHOSH, S. et al. Vertical and horizontal variation of elemental contamination in sediments of Hooghly Estuary, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, p. 539-549. 2016.
- GIAIA (Grupo Independente para Avaliação do Impacto Ambiental), 2016. Análise de Organismo Bentônicos – Rio Doce e Afluentes. 5p. Acessado 27/07/2017. Disponíveis em: http://giaia.eco.br/wp-content/uploads/2016/03/Relatorio_bentos_1Exped.pdf
- GIESBRECHT, R. M. 2015. Estações Ferroviárias do Brasil. Estrada de Ferro Bahia-Minas. Disponível em: www.estacoesferroviarias.com.br/baiminas/ponta.htm.

- GIFFONI, J. M. S. TRILHOS ARRANCADOS: História da Estrada de Ferro Bahia e Minas (1878-1966). Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, p.307.
- GOMES, L. E. O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, p. 28-36, 2017.
- GONÇALVES, C. et al. Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioga channel, Southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 61, n. 2, p. 149-160. 2013
- GÕNI, M. A., RUTTENBERG, K. C., EGLINTON, T. I. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 3055-3075, 1998.
- HATJE, V. et al. Inorganic As speciation and bioavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 2225-2232, 2010.
- HATJE, V., BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuarine of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 2603-2614, 2012.
- HELALI, M. A. et al. Bioavailability and assessment of heavy metal pollution in sediment cores off the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis): How useful is a multiproxy approach? **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, p. 215-225, 2016.
- HOROWITZ, A. J; ELRICK, K. A. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace metal chemistry. **Applied Geochemistry**, v. 2, p. 437-451, 1987.
- HORTELLANI, M. A., et al. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos São-Vicente. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 10-19. 2008.

- HOWARTH, R.J., GRAHAM, E., CROUDACE, I.W. (2005). Sources and timing of anthropogenic pollution in the Ensenada de San Simón (inner Ría de Vigo), Galicia, NW Spain: an application of mixture- modelling and nonlinear optimization to recent sedimentation. **Science of the Total Environment**. v. 340, n. 1–3, p. 149–176.
- HUH, C-A. et al. Modern (<100years) sedimentation in the Taiwan Strait: Rates and source to sink pathways elucidated from radionuclides and particle size distribution, **Continental Shelf Research**, v. 31, p. 47-63, 2011.
- JANAKIN-RAMAN, D. et al. Trace metal enrichments in core sediments in Muthupet mangroves, SE coast of India: Application of acid leachable technique. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 245-257, 2007.
- JONES, D. G. et al. Distribution of ¹³⁷Cs and inventories of ²³⁸Pu, ²³⁹+²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am and ¹³⁷Cs in Irish Sea intertidal sediments. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 44, p. 159–89, 1999.
- KABIR, M. I. et al. Correlation assessment and monitoring of the potential pollutants in the surface sediments of Pyeongchang River, Korea. International. **Journal of Sedimentary Research**, v. 26, n 2, p. 152–162. 2011
- KARBASSI, A. R. et al. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 147, n. 107-116, 2008
- KIM, B. S. M. et al. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediment from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 333-338. 2016.
- KIM, B. S. M. et al. Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista – southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 166, p. 372-379, 2017.
- KNOPPERS, B., EKAU, W., FIGUEIREDO, A. G. The coast and shelf of east and northeast Brazil and material transport. **Geo-Marine Letters**, v. 19, p. 171-178, 1999.

- KORTENSKI, J., KOSTOVA, I. Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 29, p. 273-290.
- LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. **Earth Science Reviews**, v. 75, n. 1-4, p. 29-57, 2006.
- LEÃO, Z. M. A. N (1982) **Morphology, geology and developmental history of the southernmost coral reefs of the Western Atlantic, Abrolhos Bank. Brazil**. Miami, USA: University of Miami, PhD Thesis, 216p, 1982.
- LEÃO, Z. M. A. N. The coral reefs of Bahia: morphology, distribution and the major environmental impacts. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 68, n. 3, p. 339-452, 1996.
- LEÃO, Z. M. A. N., GINSBURG, R. N. Living reefs surrounded by siliclastic sediments: The Abrolhos Coastal reefs, Bahia, Brazil. **Proceedings of the 8th International Coral Reef Symposium**, v. 2, p. 1767-1772, 1997.
- LEÃO, Z. M. A. N., KIKUCHI, R. K. P. The Abrolhos reefs of Brazil. Em: Seeliger, U., Kjerfve, B. (Eds.), **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**. Springer-Verlag, Berlim, p. 83-96.
- LEÃO, Z. M. A. N. Abrolhos, BA. O complexo recifal mais extenso do Atlântico Sul. In: Schobbenhaus, C.; Campos, D. A.; Queiroz, E. T.; Winge, M.; Berbert-Born, M. L. C. (eds.) **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil 1**. Ed. Brasília, Brazil: DNPM/CPRM – Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), p. 345-359, 2002.
- LEÃO, Z. M. A. N.; DUTRA, L. X. C.; SPANO, S. The characteristics of bottom sediments. In: Dutra, G. F.; Allen, G. R.; Werner, T, McKenna, S. (Eds.). The rapid Marine Biodiversity Assessment of the Abrolhos Bank, Bahia, Brazil, RAP **Bulletin of Biological Assessment**, Washington, p. 75-80, 2006.
- LI, Y. et al. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 181, p. 114-122, 2016.

- LIMA, W. P. Impacto ambiental do eucalipto. Universidade de São Paulo. São Paulo, v. 20, p. 301, 1996.
- LINTERN, A. et al. Sediment cores as archives of historical changes in floodplain lake hydrology. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 1008-1019. 2016.
- LONG, E. R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, n. 1, p. 81–97, 1995.
- LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth Science Reviews**, v. 32, p. 235-283. 1992
- MACDONALD, D. D. et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, v. 5, n. 4, p. 253–78, 1996.
- MAHIQUES, M. M. et al. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth Cananéia-Iguape system (SE Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 47, n. 4, p. 325-337. 2009
- MAHIQUES, M. M. et al. 15 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environmental Earth Science**, v. 68, p. 1073-1087. 2013
- MAHU, E. et al. Geochronology and historical deposition of trace metals in three tropical estuaries in the Gulf of Guinea. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 177, p. 31-40, 2016.
- MARTINS, C. C. et al. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 15, p. 417-418. 2012

- MASSÉ, L. et al. Sediment flux distribution in the Southern Brazil Basin during the late Quaternary: the role of deep-sea currents. **Sedimentology**, v. 43, p. 115-132.
- MATISHOV, G. G, et al. Artificial radionuclides in sediments of the Don River Estuary and Azov Sea. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 59, p. 309–27, 2002.
- MCCAVE, I. N. Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean. **Deep Sea Research**, v. 31, p. 329-352, 1984.
- MELO, V. F. et al. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 26, p. 29-41, 2002
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, n. 3/4, p. 289-302, 1994.
- MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5/6, p. 213-250, 1997.
- MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 261-289.
- MIRLEAN, N., et al. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. **Geo-Marine Letters**, v. 31, p. 65–73, 2011.
- MORSE J. W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. **Marine Chemistry**, v. 46, p. 1-6, 1994.
- NEHYBA, S. et al. Depositional rates and dating techniques of modern deposits in Brno reservoir (Czech Republic) during the last 70 years. **Journal of Paleolimnology**, v. 45, p. 41-55.

- NETTO, A. M. **Modificações da zona costeira do extremo sul da Bahia nos últimos 150 anos, e sua relação com a sedimentação do Banco de Abrolhos**. Tese de doutorado. Instituto de geociências, Universidade Federal da Bahia. p. 161, 2008.
- NEVES, P. A. et al. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, p. 407-414.
- NIENCHESKI, L. F., MOORE, W. S., WINDOM, H. L. History of human activity in coastal southern Brazil from sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 78, p. 209-212. 2014.
- NONAKA, R. H., MATSUURA, Y., SUZUKI, K. Seasonal variation in larval fish assemblages in relation to oceanographic conditions in the Abrolhos Bank region off eastern coast. **Brazilian Fishery Bulletin**, v. 98, p. 767-784, 2000
- NOUREDDINE A, et al. ^{137}Cs in seawater and sediment along the Algerian coast. **Radioactivity in the Environment**, v. 8, p. 156–64, 2006
- OFFICER, C. B. et al. Recent Sedimentation Rates in Chesapeake Bay. In: **The Estuary as a filter** (Kennedy, V. S., ed.). New York, 1984
- OLIVEIRA, T. C. A., ALBINO, J., VENANCIO, I. Transporte longitudinal de sedimento no litoral da planície deltaica do Rio Doce. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 06, n. 1, p. 20-25. 2015
- PAIVA, M. P., FONTELES-FILHO. **Levantamento do estado da arte da pesquisa dos recursos vivos marinhos do Brasil**. Programa REVIZEE - Recursos pesqueiros. FEMAR/SECIRM/MMA, p. 237, 1997.
- PEDREIRA, M. S. Complexo florestal, desenvolvimento e reconfiguração do espaço rural: o caso da região do Extremo Sul baiano. *Bahia Análise e Dados*, v. 13, n. 4, p. 1005-1018, 2004.

- PEREIRA, M. D. et al. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão em um estuário dominado por mare: Estuário de Caravelas (BA). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 3, p. 427-444, 2010.
- PIRES, J. M. M. et al. Polluting potential of Samarco Mineração S. A. solid waste: a Germano dam case study. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 393-397, 2003.
- PRAJITH, A., RAO, P. V., CHAKRABORTY, P. Distribution, provenance and early diagenesis of major and trace metals in sediment cores from the Mandovi estuary, western India. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 170, p. 173-185. 2016.
- PRIMACK, R. B.; RODRIGUES, E. **Biologia da Conservação**. Londrina - PR. Editora Planta, p. 327, 2001.
- PURNACHANDRA RAO, V. et al. Mineralogy and Sr-Nd isotopes of SPM and sediment from the Mandovi and Zuari estuaries: Influence of weathering and anthropogenic contribution. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 156, p. 103-115, 2015.
- PUTYRSKYA, V., KLEMT, E., ROLLIN, S. Migration of ¹³⁷Cs in tributaries, lake water and sediment of Lago Maggiore (Italy: Switzerland) – analysis and comparison with Lago di Lugano and other lakes. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, p. 35-48, 2009.
- RAISWELL, R. et al. A simple three-dimensional model of diffusion with precipitation applied to localized pyrite formation in framboids, fossils and detrital iron minerals. **Marine Geology**, v. 113, p. 89-100, 1993.
- RAMOS, B. S. Corais e comunidades recifais e sua relação com a sedimentação no banco dos Abrolhos, Brasil. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 142, 2003.
- REIMANN, C. et al. Arsenic distribution in the environment: the effects of scale. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 1147-1167, 2009.

- RIBEIRO, A. P. et al. Enrichment diagram (ED). A graphic approach for assessing inorganic enrichment and contamination in marine sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 24, n. 4, p. 467-479, 2013.
- RICKARD, D., SCHOONEN, M. A. A., LUTHER III, G. W. Chemistry of iron sulfides in sedimentary environments. In: VAIRAVAMURTHY, M. A., SCHOONEN, M. A. A. (Eds.) **Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur**. American Chemical Society Symposium Series, v. 612, n. 9, p. 168-193.
- RICKARD, D. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: the rate equation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 115-134, 1997.
- ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, p. 285-304, 1975.
- ROBBINS, J. A. et al. Effect of deposit feeders on migration of Cs-137 in lake sediments. **Earth Planetary Science Letters**, v. 42, p. 277-287, 1979.
- RUBIO, B.; ÁLVAREZ-IGLESIAS, VILAS, F. Diagenesis and anthropogenesis of metals in the recente Holocene sedimentar record of the Ría de Vigo (NW Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1122-1129. 2010.
- SÁ, F. et al. Arsenic and heavy metals in sediments near the Paranaguá port, Southern Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1066-1068. 2006.
- SAITO, R. T. et al. 210Pb and 137Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, n. 1, p. 257-261, 2001.
- SALOMONS, W.; STIGLIANI, W.M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediment. Springer-Verlag:Heidelberg, 1995.
- SAMPEI, Y., MATSUMOTO, E. C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan – Usefulness as an organic source indicator. **Geochemical Journal**, v. 35, n. 3, p. 189-205, 2001.

- SANTOS, I. R.; BURNETT, W. C.; GODOY, J. M. Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: Review, synthesis and perspectives. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 56, n. 2, p. 115-131, 2008.
- SCHETTINI, C. A. F., MIRANDA, L. B. Circulation and suspended particulate matter transport in a tidally dominated estuary: Caravelas estuary, Bahia, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 58, n. 1, p. 1-11, 2010.
- SCHETTINI, C. A. F. et al Residual fluxes of suspended sediment in a tidally dominated tropical estuary. **Continental Shelf Research**, v. 70, p. 27-35, 2013.
- SCHUBERT, C. J.; CALVERT, S. E. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: implications for nutrient utilization and organic matter composition. **Deep-Sea Research Part I**, v. 48, n. 3, p. 789-810, 2001.
- SEI (SUPERINTENDÊNCIA DE ESTUDOS ECONÔMICOS E SOCIAIS DA BAHIA). Dinâmica sócio-demográfica da Bahia: 1980 – 2000. Série de Estudos e Pesquisas. Salvador, v. 2, p.447, 2003.
- SIEGLE, E. **Processos costeiros em áreas controladas por recifes**. Tese de Livre-docência, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, p. 90, 2016.
- SILVA, P. S. C. et al. Metal distribution in sediment cores from São Paulo state coast, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1130-1139. 2011.
- SILVA et al. 2013. Sedimentation in the coastal reefs of Abrolhos over the last decades. *Continental Shelf Research*, v. 70, p. 159-167.
- SMALLWOOD, B. J. et al. Isotopic and molecular distributions of biochemicals from fresh buried *Rhizophora mangle* leaves. **Geochemical Transactions**, v. 4, n. 7, 2003.
- SOARES, M. L. G. et al. Caracterização das florestas de mangue do Complexo Estuarino de Caravelas (Bahia-Brasil). **Boletim Técnico-Científico do CEPENE**, v. 16, n. 5, p. 24-41, 2008.

- SOARES-GOMES, A. et al. An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Regional Studies in Marine Science**, v. 8, p. 319-330, 2016.
- SOUSA, S. H. M. et al. Environmental Evolution of the Caravelas Estuary (Northeastern Brazilian Coast, 17° S, 39° W) Based on Multiple Proxies in a Sedimentary Record of the Last Century. **Journal of Coastal Research**, v. 30, p. 474-486, 2014
- SOUSA, S. H. M. et al. Spatial sediment variability in a tropical tide dominated estuary: Sources and drivers. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 72, p. 115-125, 2016.
- SOUZA, J. R. B. et al. Carbon and nitrogen stable isotope compositions of organic matter in marine sediment cores from the Abrolhos region: indicators of sources and preservation. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 13-23, 2013.
- SOUZA, S. O. Geotecnologias aplicadas à análise espaçotemporal do uso e da ocupação da terra na planície costeira de Caravelas (BA). **Boletim Goiano de Geografia**, v. 35, n. 1, p. 71-89, 2015.
- SPANO, A. et al. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter of Nova Viçosa-Caravelas estuarine complex, Southern Bahia, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44, n. 1, p. 13-21, 2014.
- SRHSH (Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Habitação-Bahia). Plano Diretor de Recursos Hídricos: Bacias Hidrográficas do Extremo Sul (documento síntese). Salvador, 1997.
- SUGUIO, K.; NOGUEIRA, A. C. R. Revisão crítica dos conhecimentos geológicos sobre a Formação Barreiras do Neógeno e o seu possível significado como testemunho de alguns eventos geológicos mundiais. In: Geociências. São Paulo, p.461-479, 1999.

- STRADY, E. et al. Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oléron Bay. Relation to hydrodynamic forcing. **Continental Shelf Research**, v. 31, p. 997-1007, 2011.
- SZEFER, P. et al. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. **Applied Geochemistry**, v. 13, p. 293-304, 1998.
- TRAVASSOS, M. P., KRUGER, E. B. P., PINTO, J. A. Hydrochemical characteristics of the Caravelas River Estuary and surrounding sea zone, Brasil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 736-740, 2006.
- TUREKIAN, K. K., WEDEPOHL, D. H. Distribution of the elements major units of the Earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, n. 2, p. 1217-1232, 1961
- UGUR A, YENER, G. Plutonium isotopes, ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs activity concentrations in marine sediments of Gokova Bay, Aegean Turkish Coast. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 252, n. 1, p. 47–51, 2002.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2. December.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 6010c. 2007. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Revision 3. February.
- VAN SANTEN, P. et al. Sedimentation in an estuarine mangrove system. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 29, p. 566-575, 2007.
- VICTOR, S. et al. Fine sediment trapping in two mangrove-fringed estuaries exposed to contrasting land-use intensity, Palau, Micronesia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 12, p. 277–283, 2004
- VILAS BÔAS, G. S., SAMPAIO, F. J., PEREIRA, A. M. S. The Barreiras Group in the Northeastern coast of the State of Bahia, Brazil: depositional

- mechanisms and processes. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 73, n.3, p. 417-427, 2001.
- XING, L. et al. Assessment of the sources of sedimentary organic matter in the Bohai Sea and the northern Yellow Sea using biomarker proxies. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 176, p. 67–75, 2016
- WILKIN, R. T., BARNES, H. L., BRANTLEY, S. L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 20, p. 3897-3912.
- WOLANSKI, E., RIDD, P.V. Tidal mixing and trapping in mangrove swamps. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 23, p. 759–771, 1986.
- YUCEL, M., et al. Sulfur speciation in the upper Black Sea sediments. **Chemical Geology**, v. 269, p. 364-375, 2010.
- ZAHRA, A. et al. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah-Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 925-933. 2014.
- ZHOU, J. et al. Carbon and nitrogen composition and stable isotopes as potencial indicators of source and fate of organic matter in salt marsh of the Changjiang Estuary, China. **Chemosphere**, v.65, n. 2, p. 310-317, 2006.
- ZHUANG, W.; GAO, X. Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Inconsistency between two commonly used criteria. **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 352–357, 2014.

ANEXOS

Tabela - Níveis de metais e As em mg kg⁻¹ no testemunho T61 do Estuário de Caravelas.

Profundidade	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
0	38872,8	27151,1	16,013	34,507	4,506	7,602	10,639	3,763	27,387
2	35838,6	22379,2	14,517	33,238	4,482	7,282	10,174	3,73	26,395
4	40755	25279,2	17,087	36,966	4,802	8,039	10,403	4,161	29,102
6	14119	23610	19,564	32,167	3,93	6,171	11,054	3,688	27,227
8	8691,39	16295,8	14,361	23,151	2,918	4,77	8,281	2,632	23,284
10	44525,6	25556,6	20,872	39,382	5,215	8,261	12,052	4,495	31,709
12	32046,5	22898,6	19,783	30,62	3,82	5,987	10,502	3,514	27,233
14	31865,3	21361,9	17,64	28,637	3,487	5,649	9,665	3,272	26,536
16	34872,3	29892,3	21,496	43,965	5,479	9,578	12,997	4,971	36,438
18	41492,8	29997,4	21,806	44,997	5,611	10,396	12,822	5,097	36,829
20	39708,9	28860	22,543	37,11	4,53	7,318	11,808	4,167	31,73
22	34373,9	22393,6	18,497	31,013	3,704	6,058	10,388	3,534	26,011
24	32556,2	23828,1	20,287	32,804	3,917	9,687	11,009	3,666	28,011
26	24192,2	21816,3	17,19	33,895	4,198	7,363	10,226	3,798	26,54
28	32422,8	20405,1	17,719	28,474	3,392	5,629	9,786	3,848	23,503
30	33841,3	24010,3	20,373	33,265	4,109	6,378	11,174	3,848	27,66
32	51692,8	30455,9	18,829	42,483	5,849	10,377	12,079	4,953	35,047
34	33353,4	20542,2	16,345	29,422	3,503	5,728	9,894	3,364	24,899
36	20831	24108,6	17,139	34,85	4,289	7,031	11,143	3,975	28,185
38	34994,4	25567,6	18,118	39,615	4,962	8,894	11,892	4,519	32,075
40	27961,8	26420	20,045	38,859	4,751	8,333	12,068	4,438	32,447
42	27510,3	22563,7	17,465	38,366	4,572	8,434	11,314	4,369	30,474
44	22170,8	21428,7	15,777	34,176	4,088	7,875	10,186	3,849	25,986
46	25208,5	21728	16,197	30,894	3,633	5,786	10,356	3,499	25,644
48	18383,1	27854,8	18,793	35,25	3,983	7,925	10,618	3,513	26,636
50	21520,2	22301,6	16,994	26,872	3,323	4,959	9,394	3,075	22,48
52	24813,2	21861,2	15,581	25,815	3,26	3,337	8,596	2,95	22,229
54	30534,2	24590,2	19,512	37,674	4,545	8,165	11,103	4,184	29,756
56	27919,6	26280,4	20,738	40,145	4,815	9,229	11,884	4,515	30,753
58	25640,5	25659,1	22,009	34,43	4,259	6,181	11,814	3,881	27,824
60	49506,4	27448,2	20,108	43,162	5,741	9,905	12,451	4,941	34,905
62	35501,3	26234,4	18,076	40,232	5,483	8,865	11,689	4,557	33,065
64	32889,1	23271,3	18,454	30,616	3,898	5,638	10,809	3,431	25,329
66	19091,3	26607,8	17,155	31,615	3,945	5,779	10,285	3,589	26,374
68	16970,4	24753,6	18,542	32,144	4,055	5,883	10,475	3,63	26,733
70	20081,6	18771,7	14,867	25,687	3,242	4,771	8,865	2,901	21,804
72	41599,5	28038,5	19,564	40,44	4,958	7,999	11,578	4,594	30,681
74	44043,5	25518,9	20,091	42,767	5,299	8,89	12,174	4,878	33,062

76	33760,3	23936,5	15,96	38,345	4,954	8,811	11,133	4,28	32,097
78	33990,1	23956,3	17,129	38,737	4,821	8,879	11,005	4,398	30,885
80	38809,6	29245,4	16,457	35,355	4,378	7,799	10,062	4,053	27,421
82	26045,1	25152,1	19,828	37,984	4,377	8,627	11,259	4,215	28,747
84	27084,6	25717	17,773	33,289	3,987	6,762	9,25	3,689	25,084
86	20668,1	17807,3	13,453	27,847	3,379	6,826	8,203	3,021	20,912
88	20411,5	15787,6	12,157	26,271	3,043	5,83	7,857	2,859	19,531
90	30018,63	15061,9	10,146	22,686	2,687	4,907	6,624	2,487	16,791
92	28139,6	15997,1	11,59	26,842	3,702	6,297	7,43	2,487	21,567
94	32367,5	25989	16,505	31,961	3,663	6,898	9,019	3,507	23,797
96	22179,7	25579,1	19,159	30,994	3,771	5,831	9,173	3,389	23,171
98	25030,6	25872,8	19,667	34,231	4,102	6,434	9,686	3,757	25,473
100	28212,4	22862,2	15,943	32,454	4,108	7,842	9,113	3,546	24,284
102	25782,5	25486,7	17,215	34,695	4,158	6,574	9,417	3,811	25,683
104	54826,7	29746,3	18,566	41,317	6,179	9,417	11,158	4,49	32,948
106	54268,2	30115,8	20,812	50,141	6,806	11,579	13,294	5,573	39,109
108	43575,9	29337,8	18,802	45,713	7,084	10,748	12,211	5,035	36,351
110	52468,4	28564,7	23,522	51,706	6,861	11,776	13,42	5,569	40,506
112	53371,1	29020,1	19,898	50,432	7,522	11,781	13,503	5,664	39,862
114	23892,3	24645,6	17,035	39,059	4,674	8,783	10,851	4,245	28,704
116	28552,7	23626,6	17,697	38,315	4,516	8,365	10,253	4,152	28,993
118	27688,2	21001,5	15,359	34,654	4,061	8,014	9,303	3,747	26,121
120	36348	25339,1	16,693	33,869	4,307	7,386	9,04	3,623	25,827
122	37698,1	22711,9	14,283	32,52	4,106	7,489	8,695	3,528	25,301
124	30460,9	21566,3	12,484	27,022	3,468	5,848	7,284	2,985	22,987
126	41259,9	22134,1	12,729	27,051	3,348	6,496	7,742	3,07	23,358
128	13148,7	20785,5	14,502	22,243	2,458	5,578	6,682	2,477	19,049
130	32759,8	19939,8	15,464	30,142	3,769	7,452	8,676	3,514	27,496
132	31861,9	17034,9	10,099	23,132	2,949	5,613	6,671	2,71	20,1
134	30101,8	20907,5	11,629	25,401	3,087	5,327	7,532	2,922	21,115
136	36642,1	23014,2	11,803	26,462	3,17	5,919	7,716	3,047	21,957

Tabela - Níveis de metais e As em mg kg⁻¹ no testemunho T62 do Estuário de Caravelas.

Profundidade	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
0	6322,79	13091,8	9,737	14,613	3,378	5,169	9,65	2,212	62,4
2	5045,27	10171,7	6,2	11,934	2,746	4,711	1,952	2,124	54,878
4	6652,68	11149	9,663	16,976	3,45	5,713	6,544	2,007	41,837
6	7361,46	11455,7	8,447	13,491	3,135	4,802	2,17	2,189	28,205
8	9014,2	14648,3	8,886	14,809	3,104	5,295	1,49	2,385	23,012
10	7151,28	13312,4	8,101	14,219	3,141	4,938	2,12	2,01	18,9
12	8333,29	13336,9	8,67	14,367	2,94	5,212	2,47	2,308	16,801

14	9650,01	14682,6	9,107	16,376	3,095	5,366	2,451	2,485	16,189
16	11312	17882,5	12,193	18,866	3,259	5,772	5,675	2,553	17,742
18	13258,9	21943,8	11,934	19,394	3,275	5,734	7,342	2,472	15,865
20	10197,77	15078,3	7,857	14,151	2,806	5,111	2,23	2,442	12,298
22	10085,4	16155,5	10,639	16,186	2,959	5,341	1,69	2,479	13,775
24	12190,21	13951	10,329	15,55	2,748	3,842	1,444	2,875	13,93
26	10448,7	15680,6	9,713	17,027	2,935	3,902	2,277	2,453	13,568
28	13995,4	19864,3	10,976	21,81	3,579	4,75	7,99	2,911	18,787
30	9226,81	6218,9	10,603	22,906	2,56	5,764	6,451	2,323	17,243
32	9600,22	6083,26	13,134	22,628	2,552	4,849	7,853	2,404	18,032
34	10735,9	5931,31	10,277	22,438	2,652	5,345	6,528	2,311	18,591
36	5087,07	10687,4	7,322	18,492	3,231	3,032	4,13	2,391	21,236
38	8676,28	5416,08	9,233	19,808	2,591	4,199	4,62	2,059	15,9
40	10018,8	6082,84	12,766	21,719	2,662	4,818	6,464	2,257	16,868
42	9544,51	6115,33	10,859	22,694	2,443	4,816	7,408	2,33	17,501
44	10488	6327,19	10,54	23,524	2,563	6,245	6,433	2,323	17,849
46	9900,53	5809,74	10,24	21,99	2,791	4,884	7,067	2,324	18,023
48	10539,8	6145,61	10,976	23,111	2,921	5,312	7,273	2,376	18,343
50	9901,86	5888,9	11,125	22,037	3,225	4,853	5,981	2,322	17,721
52	9869,16	6541,84	13,103	25,455	3,235	5,605	7,16	2,599	19,485
54	9161,29	16182,1	9,72	19,101	3,121	4,925	5,464	2,543	29,717
56	9993,4	16824,9	9,873	18,805	4,423	3,959	5,257	2,602	22,72
58	12779	6859,84	15,11	28,937	3,223	6,375	10,75	2,982	23,303
60	10750	6630,68	14,527	26,099	2,831	5,549	9,69	2,663	19,996
62	11023,4	6785,31	13,348	29,257	3,604	5,861	8,75	3,024	22,312
64	12295,3	6578,5	11,727	26,298	3,305	6,869	7,783	2,735	21,089
66	13097,5	6343,15	11,202	26,349	3,43	6,196	8,14	2,777	20,564
68	8085,76	13936,2	11,417	25,805	4,047	5,343	8,625	3,198	19,783
70	8043,36	14472	10,955	19,372	3,383	6,683	5,58	2,464	22,278
72	9690,89	6324,67	11,921	23,963	2,696	6,017	6,612	2,623	17,395
74	8680,33	6193,81	14,907	22,784	2,668	5,654	5,995	3,574	17,167
76	13828,4	6501,53	11,114	27,559	3,553	6,662	11,98	2,882	21,768
78	14911	6862,69	12,605	29,962	4,749	7,691	11,72	3,144	24,994
80	10798	6344,61	11,149	23,058	2,693	6,409	6,012	2,446	17,864
82	7229,76	5424,09	8,254	17,625	2,193	4,635	4,901	1,817	13,579
84	14169,3	6597,87	11,108	27,333	3,797	6,82	10,43	2,885	22,079
86	10086	6709,19	10,834	24,066	2,806	6,099	9,718	2,443	18,552
88	9936,77	5941,47	9,578	22,186	2,906	5,02	7,184	2,33	17,343
90	5015,39	10044,6	9,551	22,045	3,387	4,037	6,816	2,339	18,576
92	7287,62	13274,3	8,723	25,886	3,447	4,853	2,425	2,391	18,759
94	7514,13	14031,8	9,767	24,547	3,737	4,541	2,52	2,401	27,468
96	11311,9	19098,3	10,642	23,613	4,159	4,323	5,85	2,801	17,626
98	11786,4	20127,5	13,061	20,868	4,343	4,58	11,865	2,111	16,226
100	8642,11	6149,07	10,415	23,068	3,127	5,142	7,163	2,375	18,197
102	10680	6403,86	11,015	25,174	3,236	5,55	11,959	2,6	20,115

104	8890,29	6585,96	12,02	25,815	3,145	5,097	11,776	2,568	19,335
106	9516,05	6374,21	10,639	24,731	2,828	5,224	10,611	2,569	18,928
108	8782,5	5803,36	9,137	21,168	2,503	4,643	5,491	2,192	17,423
110	8128,8	5926,28	9,053	21,575	2,53	4,536	6,863	2,194	17,378
112	11773	6005,63	10,585	23,972	3,504	5,705	10,452	2,5	19,616
114	14510,9	6737,37	13,034	27,845	3,799	7,058	11,72	2,901	22,115
116	9925,55	6501,81	10,978	23,326	2,813	6,231	7,331	2,369	17,85
118	9522,98	5733,65	9,144	20,904	2,83	5,428	3,539	2,229	15,875
120	9218	5931,08	10,081	21,309	2,813	4,735	5,319	2,191	16,482
122	7951,84	5071,54	7,699	17,456	2,34	4,804	3,67	1,811	13,4
124	8599,24	5985,73	10,111	21,308	2,573	5,481	4,259	2,122	16,12
126	12058,7	5945,8	9,956	22,6	2,953	5,567	5,955	2,375	18,164
128	10489,9	6114,35	13,964	24,904	3,436	5,409	12,127	2,731	20,552
130	9813,97	5751	9,671	21,217	2,342	4,865	3,764	2,131	16,349
132	8527,32	5921,64	10,249	23,181	3,161	5,145	6,961	2,393	18,285
134	6454,22	11215	8,263	22,378	3,115	3,084	4,69	2,001	14,59
136	6236,16	5123,95	7,289	17,063	1,886	3,428	1,48	1,761	12,935
138	5796,13	5077,87	7,87	16,547	2,102	3,475	1,67	1,712	12,715
140	9394,13	5777,89	10,235	21,839	2,846	4,803	5,743	2,235	17,78
142	10624,3	17886,2	12,58	28,934	3,672	4,344	6,445	2,974	18,106

Tabela - Níveis de metais e As em mg kg⁻¹ no testemunho T2 do Estuário de Caravelas.

Profundidade	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
0	41285,60	40131,30	22,86	38,85	6,00	8,22	10,41	4,60	35,97
2	42955,10	40738,10	17,40	38,10	6,67	7,95	10,08	4,72	32,35
4	37591,90	36321,30	19,29	39,93	5,64	8,37	10,46	4,68	31,51
6	38845,90	37470,10	18,54	39,85	5,71	8,25	10,32	4,73	31,82
8	36044,50	35464,50	20,11	37,81	5,42	7,90	10,17	4,53	29,77
10	47224,40	47427,40	23,63	38,96	5,80	8,16	10,53	4,72	31,65
12	42361,30	40495,00	23,53	39,85	5,91	8,29	10,61	4,84	39,38
14	40856,10	37807,80	20,80	38,47	5,81	8,13	10,41	4,67	31,97
16	32690,20	31059,90	18,43	37,93	5,56	8,14	10,24	4,60	30,84
18	27757,30	26591,20	13,51	26,23	3,81	5,68	7,89	3,22	20,81
20	36858,40	36630,90	18,34	31,94	5,17	6,77	9,17	3,97	37,67
22	37430,70	37588,10	19,89	38,00	5,72	7,95	10,12	4,64	33,71
24	42365,30	39691,00	18,70	32,90	4,72	7,12	9,09	4,07	26,51
26	39660,90	39741,60	23,44	35,36	5,32	7,62	10,07	4,38	29,13
28	33218,40	32858,60	22,09	37,28	5,33	7,82	10,20	4,64	29,92
30	39243,40	40393,40	31,98	38,09	5,87	7,76	10,48	4,70	30,05
32	44292,50	42728,70	30,36	40,50	5,46	8,40	10,55	4,94	31,63
34	44812,30	43011,60	23,17	41,27	5,38	8,65	10,90	5,01	34,91

36	41765,00	44092,50	34,24	37,91	5,38	8,04	10,97	4,61	46,17
38	52077,80	46821,80	21,49	40,13	5,51	8,67	10,85	4,87	45,56
40	40567,30	40996,40	17,35	38,48	5,33	8,05	10,21	4,66	29,80
42	29799,20	33459,60	18,70	30,73	4,29	6,55	9,13	3,79	24,25
44	32019,80	34612,20	22,58	33,73	4,89	7,20	9,86	4,16	26,42
46	42830,60	42040,70	25,57	38,13	5,43	8,28	10,36	4,67	34,02
48	33842,20	37383,80	27,25	36,96	4,90	7,83	10,58	4,45	28,93
50	39402,60	39154,30	24,62	38,73	5,00	8,29	10,64	4,64	29,04
52	38415,80	39451,30	22,43	39,67	6,45	8,34	10,53	4,75	30,23
54	39153,90	41988,00	24,60	38,13	4,96	8,14	10,60	4,52	29,47
56	42307,70	43718,50	26,15	41,36	5,53	8,89	11,20	4,88	34,53
58	36652,60	38779,20	24,35	40,05	6,35	8,37	10,85	4,72	30,37
60	40299,00	38809,80	22,08	41,20	5,29	8,51	10,82	4,85	33,96
62	39454,90	37911,90	19,60	40,29	5,13	8,65	10,86	4,74	31,30
64	31157,70	33693,10	23,52	37,07	5,16	7,79	10,55	4,32	28,77
66	37238,00	37645,30	21,89	38,24	4,91	8,17	10,31	4,43	30,37
68	38439,90	36147,80	21,01	40,51	5,51	8,61	10,63	4,72	31,50
70	33514,70	31923,10	18,15	36,74	4,84	7,97	9,74	4,27	27,64
72	45320,10	40930,20	20,65	42,20	5,74	9,24	10,87	4,94	34,22
74	39580,10	38179,40	20,14	39,07	5,60	8,45	10,57	4,62	29,91
76	37304,30	40170,00	21,16	32,34	4,38	6,88	9,51	3,85	24,84
78	48949,60	48142,20	23,54	39,64	5,37	8,50	10,77	4,63	33,84
80	46085,30	43038,00	23,24	41,87	5,56	8,92	10,98	4,93	32,78
82	27887,10	32855,10	18,01	37,35	5,05	7,55	10,22	4,21	29,35
84	15492,70	17679,50	17,99	30,36	3,95	6,07	9,04	3,35	22,68
86	25375,20	27593,90	18,07	33,44	4,24	6,82	9,43	3,67	25,45
88	27096,20	29174,00	15,91	31,94	3,83	6,30	9,17	3,49	23,85
90	29483,00	31989,50	15,25	33,55	4,28	6,79	9,58	3,73	27,99
92	32836,10	36053,10	19,49	37,08	4,45	7,57	10,27	4,08	33,55
94	25740,60	30145,60	17,78	34,61	4,25	6,88	9,89	3,80	31,55
96	20473,40	23419,60	13,39	26,59	3,12	5,26	8,24	3,01	27,41
98	26618,00	30359,30	19,35	34,46	4,28	6,98	9,92	3,91	46,87
100	32157,30	35991,60	20,47	39,94	4,99	7,83	10,64	4,54	36,94
102	27052,20	28688,70	18,65	36,44	4,93	7,37	9,89	4,16	27,44
104	31007,40	32347,80	17,50	35,10	4,25	7,18	9,49	3,99	26,21
106	32257,90	33782,50	21,83	39,86	4,94	8,12	10,53	4,42	36,08
108	31113,80	32136,60	19,37	39,14	4,69	8,08	10,31	4,30	29,13
110	33868,00	34485,50	18,02	40,03	4,71	8,07	10,68	4,46	29,60
112	29503,00	32935,20	20,75	38,14	4,69	7,48	10,45	4,27	28,48
114	27039,50	29786,70	18,93	32,25	3,93	6,50	9,38	3,57	24,20
116	28755,70	31220,30	18,97	36,90	4,49	7,48	10,15	4,12	28,98
118	34460,80	35687,30	16,85	37,00	4,57	7,52	9,90	4,11	41,30
120	29486,10	30815,00	18,90	37,32	4,56	7,71	10,34	4,14	28,24
124	35496,70	34774,10	18,34	40,23	4,83	8,14	10,39	4,50	36,73
126	30802,40	30759,10	20,67	40,08	4,81	8,12	10,53	4,48	53,29

128	28432,30	30067,60	19,99	39,81	4,94	8,11	10,67	4,46	29,92
130	33272,30	31440,10	18,78	40,14	5,10	8,56	10,65	4,53	30,86
132	36831,40	34531,30	20,88	41,84	5,17	8,78	10,84	4,68	32,33
134	43229,80	36747,00	20,43	45,28	5,59	9,64	11,40	5,09	34,11
136	41642,50	34224,10	20,19	45,14	5,66	10,09	11,16	5,06	34,51
138	40924,90	35415,90	20,84	43,50	5,65	9,43	11,29	4,85	34,05
140	40371,60	36711,10	22,25	44,97	5,75	9,47	11,58	4,94	34,71
142	36369,80	33512,80	19,77	43,05	5,49	9,22	10,98	4,80	32,51
144	38293,20	33630,60	19,65	42,52	5,59	9,32	11,03	4,76	36,52
146	42016,10	37075,00	20,89	43,09	6,24	9,63	11,10	4,82	37,95
148	30500,30	27418,40	16,89	33,75	4,29	7,26	9,50	3,75	27,71
150	38555,90	32310,30	20,65	41,40	5,18	8,76	10,53	4,61	32,69
152	36435,30	31738,30	21,81	41,27	5,31	8,81	10,94	4,56	38,23
154	34803,70	31400,10	17,50	36,12	4,54	7,80	10,01	3,95	32,46
156	38604,30	34368,70	20,43	42,60	5,47	9,30	11,25	4,63	33,59
158	38180,90	33443,10	20,16	39,67	4,82	8,49	10,34	4,34	31,26
160	44321,90	37949,00	20,23	41,76	5,04	8,85	10,68	4,61	31,31
162	35552,60	30517,10	15,14	32,48	4,20	7,14	9,13	3,56	25,56
164	40853,00	35829,60	18,98	38,76	4,75	8,17	10,38	4,24	29,01
166	43687,60	35948,30	25,26	45,23	5,82	9,92	11,35	5,00	35,63
168	44391,50	35554,50	20,85	41,81	5,25	9,56	10,71	4,58	33,08
170	43261,20	35622,60	22,24	42,96	5,52	9,62	11,30	4,69	32,60
172	39123,90	32352,10	21,22	38,26	4,90	8,64	10,17	4,18	36,16
174	39791,10	34408,70	20,17	38,61	4,88	8,46	10,18	4,21	29,27
176	23548,60	23243,40	11,89	24,22	3,18	5,65	8,13	2,66	22,68
178	31153,90	37030,40	19,01	40,17	5,19	11,87	10,8878	4,31	30,38
180	25871,80	32535,90	31,88	40,16	5,03	11,52	11,1826	4,28	31,00
182	22128,10	25376,70	21,28	39,77	4,86	11,59	11,4095	4,22	29,86
184	29287,60	34213,00	20,32	42,95	5,16	12,07	11,5402	4,62	32,20
186	29686,40	35574,70	21,20	40,51	4,85	11,72	11,1054	4,36	30,00
188	25016,10	29033,20	19,52	36,26	4,29	10,78	10,0856	3,91	27,59
190	32385,40	36097,30	20,64	43,44	5,19	12,32	11,5285	4,70	33,29
192	21464,60	26830,70	17,61	34,97	4,08	10,60	9,58676	3,79	26,63
194	17250,30	29467,40	20,52	35,30	4,24	7,93	10,1971	3,94	27,35
196	27834,70	30200,30	19,26	39,91	4,66	11,62	10,7704	4,32	30,39
198	28848,70	31527,80	22,12	43,83	5,14	12,33	11,6527	4,81	32,42
200	35291,70	37396,40	22,74	45,38	5,27	12,53	11,8636	4,95	34,18
202	33329,40	34576,80	20,84	45,22	5,32	12,36	12,0915	4,90	31,75
204	27155,10	30565,60	19,45	42,49	4,89	12,08	11,118	4,61	29,82
206	33156,90	35068,70	21,66	44,82	5,18	12,31	11,7364	4,90	31,36
208	32392,00	33761,10	22,35	45,85	5,26	12,79	12,4499	4,99	32,09
210	30666,10	33108,40	21,34	45,79	5,35	12,86	11,7432	5,02	33,43
212	31670,40	35702,60	21,33	45,14	5,39	12,60	11,6103	4,96	32,96
214	17720,20	28279,00	19,78	33,93	4,02	7,76	10,1541	3,78	30,55
216	18587,20	31018,70	21,10	35,93	4,30	8,15	10,6866	4,02	28,69

218	14785,10	25476,70	18,34	30,95	3,74	7,31	10,1036	3,44	26,21
220	16899,30	29933,20	20,52	36,45	4,39	8,27	10,6242	4,10	28,88
222	19365,30	31322,70	20,19	38,15	4,70	8,94	11,232	4,26	30,69
224	18887,20	30442,50	19,98	34,92	4,24	8,14	10,0103	3,91	28,24
226	19554,90	32705,90	22,19	38,47	4,74	8,95	11,1053	4,26	30,25
228	21127,00	34312,20	20,85	39,05	4,90	9,01	11,1199	4,32	31,65
230	22488,20	34878,60	23,36	39,63	4,84	9,36	11,0639	4,34	30,63
232	17935,10	30214,30	20,67	37,50	4,53	8,92	10,7588	4,07	30,46
234	19810,20	30687,90	20,29	36,78	4,60	8,68	10,3363	4,04	41,17

Tabela - Níveis de metais e As em mg kg⁻¹ no testemunho T5 do Estuário de Caravelas.

Profundidade	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
0	28340,30	27964,60	18,03	32,68	4,66	7,34	9,59	3,62	31,92
2	23017,60	25314,70	18,33	34,81	4,90	7,58	10,42	3,81	33,46
4	26275,70	23424,90	14,69	32,55	4,59	7,56	9,87	3,62	33,91
6	23959,80	23601,80	13,12	31,91	4,12	7,19	9,57	3,60	30,17
8	25032,40	25348,40	14,65	34,59	4,57	7,39	9,61	3,92	32,57
10	27383,20	24056,90	13,75	36,47	4,72	8,21	9,83	4,11	35,32
12	22958,40	23557,30	14,39	35,41	4,51	7,60	10,12	3,98	33,24
14	27322,50	26215,40	13,59	36,53	4,71	7,77	10,40	4,13	33,34
16	27032,30	21936,60	13,19	36,05	4,99	8,55	10,42	4,14	35,21
18	28331,40	25407,20	14,48	37,39	4,82	8,32	10,84	4,26	34,74
20	26432,40	24076,40	14,39	39,00	5,18	8,73	10,88	4,50	36,11
22	35087,90	29370,30	13,74	37,23	5,14	8,30	10,60	4,35	36,08
24	29392,90	29011,70	15,64	39,34	5,08	8,26	11,51	4,55	36,80
26	28825,90	27818,30	13,72	41,09	5,20	8,51	11,10	4,79	36,93
28	33381,20	28603,90	13,15	42,30	5,56	9,23	11,82	4,94	38,92
30	29453,80	27457,50	12,58	41,96	5,51	9,15	11,08	4,80	40,16
32	38230,60	29011,30	12,57	39,90	5,49	9,28	11,16	4,68	37,10
34	30777,90	23091,40	10,59	34,73	4,66	8,42	9,94	4,00	32,16
36	25761,70	22133,30	9,77	33,05	4,56	7,46	10,24	3,83	29,61
38	23643,90	22891,60	12,65	33,22	4,35	7,23	9,36	3,82	29,74
44	16033,80	15946,30	7,82	23,72	3,16	5,21	6,78	2,66	21,00
48	12649,40	15971,60	9,21	22,47	2,68	4,57	6,55	2,52	19,40
52	5630,07	8217,10	4,35	12,39	1,46	2,34	4,02	1,33	10,55
56	21435,60	22014,10	11,94	32,44	4,00	6,71	8,38	3,68	29,12
60	10790,30	12326,80	7,02	19,42	2,47	3,99	5,56	2,16	16,45
64	13059,30	14115,70	6,65	21,14	2,81	4,41	5,86	2,34	19,06
68	16172,80	16147,20	9,89	23,28	3,08	5,15	6,77	2,55	24,57
70	10432,60	10457,40	5,06	16,72	2,08	3,64	4,88	1,80	14,55
74	14728,50	14608,60	8,99	22,58	2,77	4,90	6,28	2,51	20,15
78	14160,70	14274,70	8,70	22,67	2,79	4,85	6,67	2,49	21,32

80	24048,50	24577,90	11,17	37,20	4,48	7,35	10,01	4,17	32,82
84	17911,60	20063,50	12,56	27,35	3,52	5,63	7,10	3,03	28,63
88	20559,80	17878,50	9,62	28,44	3,72	6,37	7,59	3,22	26,01
90	18709,60	16964,00	10,39	28,66	3,67	6,15	8,15	3,20	24,92
94	31905,50	23470,00	8,58	37,57	4,78	8,76	9,71	4,26	35,26
98	3186,27	5670,72	5,00	7,59	1,11	1,47	2,44	0,78	8,82
100	2013,82	4037,28	4,07	5,46	1,11	1,03	2,19	0,58	6,03
104	15049,90	11989,80	6,65	19,12	2,70	4,40	5,43	2,14	17,09
108	12007,40	12153,30	6,90	19,69	2,58	4,15	5,38	2,16	17,62
110	3860,90	4242,46	3,06	7,39	1,04	1,54	2,23	0,75	7,05
114	1769,68	2391,52	1,38	4,42	0,85	0,65	1,55	0,42	5,52
118	8279,48	7843,84	4,62	13,41	1,90	2,83	4,52	1,44	13,82
120	5098,60	6417,78	3,88	10,51	1,62	2,05	3,37	1,13	10,89
124	7859,38	9075,63	7,19	14,58	2,17	3,03	4,37	1,55	14,01
128	3213,70	4030,31	2,82	6,68	1,34	1,07	2,21	0,70	6,21
130	1989,70	2768,82	2,08	5,26	0,97	0,95	1,87	0,51	5,49
134	14177,40	11860,00	7,32	19,90	2,68	4,33	6,01	2,24	19,37
138	3179,55	3806,28	2,89	6,29	0,99	1,15	2,08	0,65	7,70
140	3905,53	4908,15	3,63	8,75	1,18	1,69	2,80	0,91	7,49
142	15929,60	15338,70	9,67	24,42	3,27	5,49	6,72	2,69	25,22

Tabela - Níveis de metais e As em mg kg⁻¹ no testemunho T8 do Estuário de Caravelas.

Profundidade	Al	Fe	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn
0	14860,50	28461,40	26,23	33,65	4,47	6,96	11,16	3,45	30,51
2	15126,70	28537,70	24,56	32,73	4,10	6,82	11,63	3,31	28,47
4	12744,00	25345,60	23,70	31,00	3,85	6,19	10,74	3,17	27,17
6	13026,70	25677,00	23,76	30,98	4,13	6,22	10,34	3,13	31,35
8	14983,20	28252,30	24,12	31,68	4,57	6,40	10,68	3,24	27,14
10	14425,60	27303,00	21,10	33,15	4,25	6,69	10,85	3,40	28,22
12	15244,60	28180,60	24,60	33,02	4,27	6,85	11,16	3,40	37,37
14	15984,10	29625,50	24,89	32,33	4,13	6,69	9,74	3,32	27,72
16	16825,20	30437,80	22,66	33,58	4,35	6,53	10,97	3,44	30,43
18	13542,90	25742,20	18,51	28,08	3,68	5,75	9,38	2,91	24,23
20	14086,40	26591,20	17,15	28,35	3,68	5,75	9,50	2,93	25,07
22	13696,20	25880,40	17,89	28,37	3,74	5,86	9,74	2,96	27,91
24	8872,57	16558,30	15,92	26,22	3,43	5,46	8,42	2,71	24,62
26	12334,30	24365,20	18,48	26,65	3,48	5,41	9,47	2,76	23,18
28	10578,40	20006,10	15,49	22,21	3,04	4,67	7,33	2,29	19,59
30	6537,43	12625,40	11,77	13,98	1,89	2,72	4,72	1,40	11,46
32	6125,65	11916,90	10,27	13,09	1,74	2,73	4,40	1,34	11,09
34	3887,80	8811,81	7,63	9,25	1,40	1,95	3,19	0,94	7,98
36	3961,07	9252,25	8,31	9,18	1,48	2,26	2,87	0,86	7,89

38	5140,01	10515,10	6,04	10,50	1,48	2,27	3,71	1,04	11,73
40	6533,00	12792,40	7,71	14,33	2,00	2,85	4,37	1,42	16,57
42	5886,75	11460,40	6,44	11,85	1,62	2,45	3,80	1,22	13,00
46	10021,50	18595,50	10,27	19,70	2,49	4,01	6,24	1,99	19,00
48	7760,28	15996,40	11,89	21,43	2,43	5,10	6,87	2,17	18,75
50	7811,48	16268,40	10,28	21,61	2,48	5,30	6,71	2,16	18,54
52	8476,59	18730,50	13,77	23,15	2,74	5,65	7,53	2,33	20,29
54	4712,78	11094,10	8,40	14,65	2,11	4,22	5,16	1,45	12,90
56	3905,64	9797,33	7,60	11,47	1,49	3,51	4,32	1,13	9,78
58	7113,89	16182,00	12,90	19,52	2,41	5,05	7,09	1,93	16,94
60	8124,24	16972,80	13,67	20,87	2,48	5,19	7,18	2,11	18,64
62	9704,55	21098,10	20,78	27,41	3,19	6,42	8,61	2,73	23,85
64	9768,11	20806,50	17,77	29,99	3,57	6,97	9,67	3,00	26,24
66	12778,30	25918,30	20,73	32,78	3,87	7,40	10,14	3,30	29,40
68	14897,10	28650,80	17,04	33,19	3,76	7,49	10,60	3,35	29,65
70	17470,50	31067,20	17,16	33,82	4,01	7,64	10,73	3,45	31,23
72	13454,50	24509,60	18,85	33,21	3,90	7,58	10,74	3,33	29,76
74	8347,79	17566,40	13,72	24,83	2,97	5,80	7,74	2,53	24,12
76	13467,70	25535,80	14,89	27,78	3,16	6,06	8,90	2,80	26,17
78	14277,80	25922,80	19,07	34,12	4,04	7,85	11,08	3,48	30,28
80	16691,50	27903,90	18,58	34,32	3,90	7,81	10,30	3,49	29,58
82	18032,20	30345,70	15,88	35,16	3,95	7,16	10,52	3,64	31,42
84	18029,90	30582,90	17,80	36,94	4,40	7,91	11,35	3,79	36,62
86	13057,80	24426,50	17,00	34,37	4,07	7,18	10,33	3,54	31,95
88	17538,50	30111,80	16,03	36,44	4,22	7,60	11,00	3,77	37,36
90	16103,80	27515,60	17,94	36,55	4,18	7,91	11,04	3,69	36,40
92	15585,80	28356,70	21,70	36,14	4,18	7,79	11,67	3,61	41,88
94	13656,70	24337,20	17,68	34,27	4,03	7,55	10,46	3,44	30,35
96	10720,60	21757,80	18,98	30,24	3,63	5,90	9,76	3,20	27,38
98	11682,70	25655,40	17,82	29,82	3,58	6,01	9,28	3,17	26,89
100	13736,10	29969,70	20,57	31,56	3,73	6,37	9,98	3,35	28,18
102	13365,70	26748,70	17,34	30,33	3,73	6,19	9,61	3,22	26,98
104	9137,65	19601,80	17,25	30,33	3,65	6,33	10,62	3,22	28,55
106	10316,70	20638,60	16,44	31,66	3,90	6,55	10,37	3,41	28,51
108	11318,00	22579,30	15,19	27,88	3,38	5,74	9,04	3,00	26,10
110	10739,90	22938,10	12,45	24,37	3,07	5,19	8,41	2,64	23,61
112	11971,40	25087,80	13,52	28,76	3,54	5,80	9,41	3,10	26,57
114	9826,01	22510,60	18,50	28,15	3,54	5,84	9,12	3,07	26,42
116	13080,00	25528,80	19,59	33,47	4,01	6,76	10,51	3,66	31,23
118	11500,10	23251,30	17,62	30,23	3,72	6,45	10,05	3,25	27,67
120	13451,50	25138,40	17,77	30,71	3,84	6,26	10,07	3,33	28,64

RECENT SEDIMENTATION RATES IN THE CARAVELAS ESTUARY (BAHIA, BRAZIL) USING UNSUPPORTED ^{210}Pb AND ^{137}Cs MODELING

J. L. F. Angeli^{*1}, N. Venturini^{1,2}, P. A. L. Ferreira¹ and R. C. L. Figueira¹

¹*Oceanographic Institute, University of São Paulo, 05508-120, São Paulo, Brazil*

²*Institute of Ecology and Environmental Science, University of la República,
Montevideo, 11400, Uruguay*

*Author for correspondence (E-mail: louangeli14@gmail.com)

ABSTRACT

The Caravelas estuary is located in a zone of the Brazilian coast (Southern Bahia State) which has been submitted to different kinds of land uses during the last 50 years. This zone has an important ecological role, due to its mangroves and its location next to Abrolhos coral reef, the most important in the Southern Atlantic Ocean. ^{210}Pb and ^{137}Cs dating methods, accompanied by a sedimentological study, were applied to sediment cores in order to establish sedimentation rates and identify historical trends of land use and erosive processes. Sedimentation rates were established according to the “Constant Rate of Supply” (CRS) ^{210}Pb dating model, which was preferred rather than the “Constant Initial Concentration” (CIC) model. Corrected sedimentation rates obtained from ^{210}Pb dating were corroborated through a second independent radionuclide tracer such as ^{137}Cs . The sedimentation rates obtained according to the CRS model for the cores were $1.07 \pm 0.13 \text{ cm year}^{-1}$ for T#2 (inner sector), $0.65 \pm 0.06 \text{ cm year}^{-1}$ for T#5 and $0.85 \pm 0.09 \text{ cm year}^{-1}$ for T#8 (outer sector). The difference in sedimentation rates among the sampling sites could be due to hydrodynamic processes and could be related with the tendency of increase of erosive processes, conditioned by the changes in the landscape and land use to, which this region has been submitted.

Keywords: ^{210}Pb , ^{137}Cs , Models, Sedimentation rate, Caravelas estuary.

Artigo submetido ao periódico Journal of Marine Systems.

Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry in the last one hundred years of the Caravelas Estuary, Bahia, Brazil.

José Lourenço Friedmann Angeli, Belén Rubio Armesto, Bianca Sung Mi Kim, Paulo Alves de Lima Ferreira, Eduardo Siegle, Rubens César Lopes Figueira.

¹Oceanographic Institute, University of São Paulo, 05508-120, São Paulo, Brazil

²Marine Science Faculty, University of Vigo, 36310, Vigo, Spain

Abstract

Based on multiple proxies, such as major and trace elements, mineralogy, C_{org}/N_{total} ratio and $\delta^{13}C$, we assess the natural and anthropogenic depositional record in a tropical estuary (Caravelas, Brazil). It is a pristine area of highly important ecological role, due to its mangroves and proximity to the largest reef system of the South Atlantic (Abrolhos). However, during the last decades the estuary has been subjected to natural and anthropogenic impacts, such as the natural opening of an inlet and changes in soil use. The study was based on three dated cores, taken from the inlet to the main channel. There is a clear spatial pattern, with strong C_3 plant contribution to organic matter in the core further away from the inlet, while sediment core close to the inlet show higher marine influence. Furthermore, a shift in the organic and inorganic proxies, in the early 1960, showed the impact of the natural opening of a new inlet in the hydrodynamics and sediment distribution. Only slight increases in enrichment factors of the selected trace metals have been observed, indicating that the enhancement of contamination in this area is due to land use changes rather than direct industrial and urban contamination sources. Such information is vital for the effective management of coastal systems, mainly when considering ongoing changes in its forcing conditions being exacerbated by climate changes.

Keywords: Geochemistry; organic matter sources, sediment cores, recent sedimentation, Caravelas estuary.