VITOR GONSALEZ CHIOZZINI

**ESTUDO DA ABUNDÂNCIA, PROVENIÊNCIA E PADRÕES DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR
EM SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE E PERFIS SEDIMENTARES NO COMPLEXO ESTUARINO-
LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE, SÃO PAULO - BRASIL, COM ÊNFASE AOS
ELEMENTOS TERRAS RARAS E SEU SIGNIFICADO AMBIENTAL**

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

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete de Santis
Braga da Graça Saraiva

Co-orientadora: Profa. Dra. Deborah Inês
Teixeira Fávares

SÃO PAULO

2017

Chiozzini, Vitor Gonsalez

C467e Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo - Brasil, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado ambiental / Vitor Gonsalez Chiozzini. - 2017
353 f. ; 31 cm

Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva.

Co-orientadora: Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro

1. Elementos terras raras 2. Estuários 3. Sedimentos 4. Ferramentas geoquímicas 5. Biogeoquímica I. Saraiva, Elisabete de Santis Braga da Graça(orientadora) II. Fávaro, Deborah Inês Teixeira (co-orientadora). Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto Oceanográfico

Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos de superfície e perfis sedimentares no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo - Brasil, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado ambiental

Vitor Gonzalez Chiozzini

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

-Versão corrigida-

Julgada em: 07/04/2017 por

Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga (Orientadora)

Conceito

Profa. Dra. Barbara Paci Mazzilli (IPEN)

Conceito

Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva (IPEN)

Conceito

Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira (IOUSP)

Conceito

Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques (IOUSP)

Conceito

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEM), por me premiar com a permissão para a realização deste estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento e apoio aos projetos “Estudo ambiental de sistemas costeiros expostos a importantes ações antrópicas na região sudeste por meio de ferramentas biogeoquímicas” (478890/2011-7) e “Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Transferência de Materiais Continente-Oceano” (573601/2008-9).

À Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva, pela orientação, apoio, confiança, oportunidades, amizade, perseverança, compreensão nos momentos difíceis e também pela convivência nestes últimos 15 anos.

À Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Fávoro, pela co-orientação, atenção, parceria e apoio nas muitas atividades realizadas no Laboratório de Ativação Neutrônica e no Laboratório de Absorção Atômica do Centro do Reator de Pesquisa do IPEN.

Ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Espectrometria Gama do IOUSP, pela ajuda na interpretação dos resultados obtidos para datação dos perfis de sedimento, apoio e diversas discussões pertinentes e sinceras, e também no aprazimento nas disciplinas ministradas, fundamentais na confecção deste trabalho.

À Profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura e ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano, do Grupo de Análise e Pesquisas em Espectrometria do Instituto de Química da USP, pela confiança, parceria e disponibilização integral de seus laboratórios e equipamentos.

Ao Prof. Dr. Cássio Hamilton Abreu-Junior, do Laboratório de Fertilidade do Solo do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) pela receptividade, atenção, interesse no trabalho e disponibilização integral de toda a estrutura laboratorial que gerencia.

À Profa. Dra. Juliana de Souza Azevedo, pela revisão desta tese, pelo apoio, reflexões acadêmicas, preocupação, ponto de vista sincero, amizade, convivência e ouvidos sempre dispostos à ouvir o meu chororô ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques, pela permissão para utilização do difratômetro laser na determinação da granulometria das amostras de sedimento deste estudo, pela ajuda na interpretação dos resultados obtidos, pela disponibilidade em receber minhas dúvidas e pelo seu grande entusiasmo em ensinar.

À Profa. Dra. Samara Cazzoli y Goya, por dividir seu conhecimento, recomendar e emprestar livros e trabalhos que ajudaram na confecção deste estudo, pelas palavras amigas e pela serenidade que transmitiu em momentos tensos e intensos ao longo desta jornada.

À Profa. Dra. Gláucia Bueno Benedetti, pela amizade, conselhos e momentos divertidos vividos após o meu “único dia de paz no IOUSP”.

À Profa. Dra. Barbara Paci Mazzilli e ao Prof. Dr. Christian Millo pelas sugestões feitas na qualificação.

Ao Prof. Dr. Guilherme Soares Zahn, pelos valiosos conhecimentos transmitidos com relação à análise por ativação neutrônica, propriedades dos sistemas de detecção gama, físicas de partículas, e papos descontraídos sobre as perspectivas da pesquisa e da política no Brasil.

Aos Professores Doutores Paulo Sérgio Cardoso da Silva, Mitiko Saiki, Maria José Aguirre Armelin (Tata), Vera Akiko Maihara, Edson Gonçalves Moreira e Ana Maria Graciano Figueiredo, pela convivência ao longo dos dias e das noites passadas no Centro do Reator de Pesquisa no IPEN, e pela ajuda com os tubos de grafite que insistiam em se romper no Laboratório de Absorção Atômica.

Aos Professores Doutores Kenitiro Suguio, Olívio Pereira de Oliveira Junior, Márcia Caruso Bicego, Rosalinda Carmela Montone, Karen Badaraco Costa, Felipe Antonio de Lima Toledo, Marina Beatriz Vasconcellos, pela atenção e conhecimento transmitido nas disciplinas cursadas.

À Dra. Maysa Pompeu, pelas conversas produtivas, apoio e ensinamentos sobre equilíbrio e imperturbabilidade.

À Dra. Flávia Marisa Prado Saldanha-Corrêa, que admiro muito por sua pró atividade e capacidade ímpar para solucionar problemas, por sua amizade, atenção, e ensinamentos, neste trabalho e ao longo dos anos.

Ao Dr. Flávio Leme, pelas aulas de espectrometria induzida por laser, interesse no estudo, amizade, atenção e conversas sobre o futuro da universidade e os rumos do país.

À Dra. Margarida Souza, por sua empatia, carinho, e amor à profissão.

Ao MSc. Paulo Alves de Lima Ferreira, que em breve certamente será um brilhante doutor, pelo conhecimento transmitido na datação dos testemunhos e pela prontidão ao responder minhas dúvidas dominicais.

Ao técnico e amigo César da Silva Garrido, sempre disposto a ajudar nas tarefas laboratoriais, executando o serviço sempre com muito carinho e capricho, e com uma cartela de dorflex geralmente no jeito pra “emprestar”.

Aos técnicos e amigos Clodoaldo Vieira Tolentino e Gilberto Pereira Dias, pela ajuda na coleta dos testemunhos, e ao Edilson de Oliveira Faria, pela assistência na coleta de testemunhos e também pela ajuda no treinamento para operação do MALVERN.

Aos técnicos da Seção de Informática do IOUSP Eder Sanchez Corrêa, Ayrton Douglas Freitas Guimarães e Valter Kasuo Miyagi, que ajudaram nos momentos de desespero, nos quais arquivos que levaram semanas para ser trabalhados insistiam em não abrir.

À técnica Regina Beck Ticianelli, pela paciência, auxílio nas análises de ativação neutrônica, pelos artifícios técnicos práticos e eficientes ensinados, e pelos DVDs emprestados para decontrair um pouco meus finais de semana.

Ao aluno Matheus Angelini, pelo auxílio na operação do MARS6 e cuidado no manuseio e manutenção dos materiais do LABNUT que ficaram alocados no IPEN ao longo deste estudo.

Às secretárias do Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica, Angélica de Jesus Miguel, Eliete Almeida de Oliveira Maciel e Silvana Correia de Lima Reginaldo, pela atenção, preocupação e galhos quebrados.

À Ana Paula Dourado Evangelista, Letícia Furusawa Rodrigues e Daniel de Queirós Nunes, funcionários do Serviço de Pós Graduação do IOUSP, pela prestatividade, paciência e pelas piadas descontraídas que tornaram esta jornada mais leve.

À Janaína Lucia de Almeida Corrêa, Florinalva Alves Barbosa e Sonia Maria Antiga, funcionárias do Departamento de Pessoal do Instituto Oceanográfico pela atenção e suporte de sempre.

Aos funcionários Aparecida Antunes da Silva, Claudia de Almeida Pires, Izair de Sousa, José Aparecido Teixeira, Maria de Jesus Pureza, Marta Darcira de Araújo de Miranda, Nelci Ramos Aguila e Wagner Pinheiro, do Serviço de Biblioteca do IOUSP, pela dedicação que fazem desta uma biblioteca de excelência e pelo auxílio prestado ao longo deste doutoramento.

Aos funcionários da Base “Dr. João de Paiva Carvalho” em Cananéia, Adriano Fragnul, Clayton Pontes Vieira (*in memoriam*), Fátima Filomena Pires Amaje, Gilmara Lúcia Rangel, João Evangelista Peniche Moaes, José Roberto Marques, Leandro Martins, Ricardo Dener Pereira, Sebastião Amauri Borges, e especialmente aos funcionários que dão duro à bordo do Albacora/Velliger II e das embarcações de apoio, batalhando durante os longos dias (e noites) para execução das coletas, Clóvis Ribeiro Xavier Junior (Clóvinho), Evandro Cubas (Nhônhô), Umberto, Sérgio João Aparício e Ulisses Pires Paiva.

À Edilaine Fonseca de Moraes (Didí) e Eberton Lopes de Moraes (Bertão), pelos cafés duplos, triplos e as vezes quádruplos no canecão, e também pela dedicação e amor ao que fazem.

Ao pessoal da empresa de segurança do IOUSP, por estarem sempre dispostos a atender com um largo sorriso no rosto, mesmo quando precisavam abrir o portão do estacionamento no meio da madrugada.

Aos amigos Alcides de Lima, Ana Gabriella Vassoler, Ana Maria de Souza, Ana Teresa Cordeiro Cid Bastos, Anderson Costa, Antônio Marcos Felix de Souza, Beatriz Bidoli Fernandes, Beatriz Ferraz Scigliano, Bruno Sutti, Caio Calisto Gaede Hirakawa, Cassio Eldestein, Chiara Machado Vieira, Diogo Francisco, Esther Néspoli de Oliveira, Fabiano da Silva Attolini, Fernando Rebello Nastasi, Francisco Frateschi, Gilberto Ivo Sarti, Henrique Rodrigues, Henrique dos Reis Miguel, João Henrique Oliveira Silva, João Carlos Cattini Maluf, Lafaiete Soares Marques, Leonardo Barreto Mourão Bertini, Lilian Marques Nogueira Seiler, Paulo Souza, Renata Munin, Tristan Rousseau, Victor Stephan e Wilson Natal de Oliveira. Todos foram **MUITO** importantes ao longo deste doutoramento, e cada qual sabe como. Aprendi e me desenvolvi muito com vocês!

Aos meus pais Margarida Maria Gonzalez Chiozzini e Nedaél Chiozzini, à minha irmã Soraya Gonzalez Chiozzini, meu cunhado Jefferson Rodolpho Gonzalez e minha sobrinha e afilhada Livia, pelo apoio nos momentos difíceis, pela compreensão em minhas ausências, por se preocuparem, me motivarem e estenderem a mão sempre que preciso, mesmo as vezes achando que “seria melhor ter jogado basquete”.

E por fim um agradecimento especial à minha esposa Fernanda Cunha Chiozzini, por aguentar meu mal humor nos momentos tensos, por virar noites comigo no trabalho, por ter ficado acordada durante minhas insônias, por seu amor, por sua preocupação, por me incentivar a seguir sempre a diante, não se importando em abandonar outras atividades nos momentos em que precisei de sua ajuda no decorrer da confecção desta tese.

“Eu avisei que seria melhor você ter jogado basquete.” (Pai)

SUMÁRIO

Lista das principais abreviações	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Os estuários	1
1.2 Transferência de materiais continente – oceano	3
1.3 Comportamento geoquímico de elementos maiores e traços	10
1.4 Os elementos terras raras	11
1.5 Aplicação de ETR em estudos estuarinos, costeiros e oceânicos	19
2. OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3. ÁREA DE ESTUDO	26
3.1 Localização e compartimentação geográfica	26
3.2 Formação e evolução geológica	27
3.3 Bacia de drenagem hidrográfica	28
3.4 Clima	32
3.5 Vegetação	33
3.6 Circulação	33
3.7 Dinâmica sedimentar	35
3.8 Contexto sócio econômico	36
3.9 Pressões ambientais no estuário	37
4. MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 Dados climatológicos/oceanográficos	42
4.1.1 Pluviosidade e temperatura do ar	42
4.1.2 Marés	42
4.2 Caracterização da coluna de água	42
4.2.1 Amostragem	42
4.2.2 Transparência da água	45
4.2.3 Temperatura da água	45
4.2.4 Oxigênio Dissolvido	45
4.2.5 Potencial hidrogeniônico	46
4.2.6 Salinidade	46
4.2.7 Turbidez	47
4.2.8 Material particulado em suspensão	47
4.2.9 Fósforo inorgânico dissolvido	48

4.2.10	Nitrito e nitrato dissolvidos	48
4.2.11	Carbono orgânico dissolvido	49
4.2.12	N-amoniaco	49
4.2.13	Clorofila-a e feopigmentos	49
4.3	Caracterização dos sedimentos amostrados	50
4.3.1	Amostragem e armazenamento das amostras	50
4.3.2	Determinação da matéria orgânica, carbonato biodetrítico e granulometria	51
4.3.3	Determinação do fósforo inorgânico e total	54
4.3.4	Determinação do mercúrio total	57
4.3.5	Determinação de cádmio e chumbo	60
4.3.6	Determinação de alumínio por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser	64
4.3.7	Determinação de elementos terras raras, elementos maiores e traço por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental	68
4.3.8	Determinação da taxa de sedimentação e modelo de idade	82
4.4	Tratamento de dados	88
4.4.1	Determinação de fatores de enriquecimento elementares	88
4.4.2	Comparação de valores obtidos com valores guia	90
4.4.3	Normalização de ETR pelos valores da crosta continental superior	90
4.4.4	Determinação da somatória de ETR	94
4.4.5	Determinação das razões normalizadas La/Sm, La/Yb, Sm/Yb, Sm/Nd	94
4.4.6	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson	95
4.4.7	Diagramas de dispersão bivariados	96
4.4.8	Análises multivariadas	97
4.5	Mapas gráficos	99
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
5.1	Condições climatológicas e oceanográficas	100
5.2	Caracterização hidroquímica do CELCI no período amostral	103
5.2.1	Distribuição espacial dos valores dos parâmetros hidroquímicos avaliados	104
5.3	Caracterização dos sedimentos de superfície	141
5.3.1	Composição Granulométrica dos sedimentos de superfície	141
5.3.2	Matéria orgânica e carbonato biodetrítico	146
5.3.3	Geoquímica dos sedimentos de superfície	147
5.4	Caracterização dos perfis sedimentares	238
5.4.1	Descrição sucinta dos perfis de sedimentos	238
5.4.2	Caracterização textural e composicional dos perfis de sedimentos	239
5.4.3	Datação dos perfis sedimentares	243
5.4.4	Geoquímica dos perfis de sedimento	251
5.5	Fosfogesso: um risco para o estuário?	310

6.	CONCLUSÕES	317
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	321

LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIações

Bq	Bequerel
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CRPQ	Centro do Reator de Pesquisas
CV-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (<i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i>)
DPR	Desvio padrão relativo
ER	Erro relativo
ETR	Elementos terras raras
ETRI	Elementos terras raras intermediários
ETRL	Elementos terras raras leves
ETRP	Elementos terras raras pesados
FE	Fator de enriquecimento
GF-AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HPGe	Germânio Hiperpuro (<i>High Purity Germanium</i>)
INAA	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>)
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo;
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MR	Material de referência
p	Nível descritivo dos testes estatísticos
PP	Produção Primária
r	Coeficiente de correlação de Pearson
r_i	Raio iônico
$T_{1/2}$	Tempo de meia vida de um determinado radionuclídeo
UCC	Crosta continental superior (<i>Upper Continental Crust</i>)
UNESCO	Organização educacional, científica e cultural das Nações Unidas (<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>)
Z	Carga iônica
α	Nível de confiança estatístico
γ	Radiação gama
ε	Eficiência de contagem γ

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Relação dos ETR, seus respectivos símbolos, números atômicos, configuração eletrônica e classificação em subgrupos. Modificado de Henderson (1984).	13
Tabela 2.	Relação dos ETR, seus respectivos símbolos, massas atômicas, valências em condições geológicas naturais, raios iônicos para número de coordenação VI segundo Shannon (1976), e abundância na crosta superior da Terra segundo Wedepohl (1995).	15
Tabela 3.	Principais minerais contendo ETR. Adaptado de Henderson (1984).	18
Tabela 4.	Estimativas das médias mensais e anuais da descarga de água doce no CELCI, em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, adaptado de Bérghamo (2000).	31
Tabela 5.	Classificação granulométrica e textural dos sedimentos segundo a escala de Wentworth (1922).	53
Tabela 6.	Valores certificados e resultados obtidos na determinação de P total, em mg kg^{-1} , nos materiais de referência MESS-3 e 1646a, respectivos valores de recuperação do analito e DPR, em porcentagem.	56
Tabela 7.	Valores certificados e resultados dos teores de mercúrio total, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, obtidos para as determinações nos materiais de referência MESS-3, SL-1 e ES, e respectivos valores de recuperação de analito e DPR, em porcentagem.	59
Tabela 8.	Parâmetros do programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de chumbo por GF - AAS.	62
Tabela 9.	Parâmetros do programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de cádmio por GF - AAS.	63
Tabela 10.	Valores certificados e resultados dos teores de chumbo obtidos através do método 3051A, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, para as determinações nos materiais de referência SS2, Sandy Clay e Buffalo River Sediment (BRS), e respectivos valores de recuperação de analito e DPR, em porcentagem.	63
Tabela 11.	Valores certificados e resultados dos teores de cádmio obtidos através do método 3051A, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, para as determinações nos materiais de referência SS2, Sandy Clay e Buffalo River Sediment (BRS), e respectivos valores de recuperação de analito e DPR, em porcentagem.	64
Tabela 12.	Valores certificados e resultados dos teores de alumínio, em porcentagem mássica, para as determinações nos materiais de referência BEN, Soil 5, IAEA-405, BRP-1, MESS3, e 1646a, e respectivos valores de ER e DPR, em porcentagem.	67
Tabela 13.	Elementos determinados na análise por ativação neutrônica, seus radioisótopos formados no processo de ativação, energia dos raios gama utilizados na espectrometria gama e seus respectivos tempos de meia vida. Modificada de IAEA (1990) e TULI (2011).	71
Tabela 14.	Valores certificados e média dos valores obtidos, em mg kg^{-1} , exceto para os especificados (%), para os elementos determinados no material de referência BEN Basalt, utilizando-se os materiais de referência Soil 5 e BRP-1 como padrões, e respectivos ER e DPR em porcentagem, $n = 26$	74
Tabela 15.	Valores certificados e média dos valores obtidos, em mg kg^{-1} , exceto para os especificados (%), para a concentração dos elementos determinados no material de referência Soil 5, utilizando-se os materiais de referência BRP-1 e BEN Basalt como padrões, e respectivos ER e DPR em porcentagem, $n = 26$	75

Tabela 16.	Valor certificado e média dos valores obtidos, em mg kg^{-1} , exceto para os especificados (%), para a concentração dos elementos no material de referência BRP-1, utilizando-se os materiais de referência Soil 5 e BEN Basalt como padrões, e respectivos ER e DPR em porcentagem, $n = 26$	76
Tabela 17.	LD, em mg kg^{-1} , exceto para os especificados (%), dos elementos determinados por INAA com base em cada um dos materiais de referência utilizados.	80
Tabela 18.	LQ em mg kg^{-1} , exceto para os especificados (%), dos elementos determinados por INAA com base em cada um dos materiais de referência utilizados.	81
Tabela 19.	Energias de emissão utilizadas na determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{137}Cs por espectrometria gama (modificado de IAEA, 1989).	85
Tabela 20.	Resultados das análises das concentrações de atividade dos radionuclídeos nos materiais de referência certificados, valores dos materiais de referência certificados, em Bq kg^{-1} , e respectivos DPR e ER, em porcentagem.	87
Tabela 21.	Composição em ETR de diversos padrões de rochas – WSA NASC, UCC, PAAS, e Condritos médios. Modificado de Piper e Bau, 2013. Concentrações em mg kg^{-1} . 92	
Tabela 22.	Classificação do corpo hídrico de acordo com os teores de clorofila-a, segundo Scavia e Bricker (2006).	121
Tabela 23.	Estatística descritiva - intervalo (máximo e mínimo), média e mediana de cada parâmetro analisado considerando toda a coluna de água nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	125
Tabela 24.	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson (r) para as variáveis determinadas nas amostras de coluna d'água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	126
Tabela 25.	Porcentagem da variância explicada no plano de cada uma das cinco componentes principais significativas extraídas, e correlação dos parâmetros determinados com cada uma das componentes, na Análise de Componentes Principais das amostras de coluna de água do CELCI.	138
Tabela 26.	Escore (coordenadas) de cada amostra da coluna de água da região norte do CELCI, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais.	139
Tabela 27.	Escore (coordenadas) de cada amostra da coluna de água da região sul do CELCI, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais.	140
Tabela 28.	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson (r) para as variáveis determinadas nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.	149
Tabela 29.	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson entre elementos e frações granulométricas (intervalo de $\frac{1}{4}$ de ϕ), obtida para os sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.	152
Tabela 30.	Intervalos (máximo e mínimo), em mg kg^{-1} , nos teores de fósforo e suas frações orgânica e inorgânica em diferentes estudos e regiões do Brasil e do mundo. ..	156
Tabela 31.	Parâmetros estatísticos obtidos na análise de regressão múltipla linear dos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente.	208

Tabela 32.	Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas amostras de sedimentos de superfície obtidas no CELCI e mar adjacente.	209
Tabela 33.	Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.	211
Tabela 34.	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson das razões de ETR e características texturais dos sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.	212
Tabela 35.	Sumário de alguns minerais pesados enriquecidos em ETR com ocorrência reportada nos sedimentos da região da área de estudo.....	220
Tabela 36.	Intervalos (máximo e mínimo) de valores de ΣETR , em $mg\ Kg^{-1}$, e as razões normalizadas $[La/Yb]_{UCC}$, $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ e $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ em diferentes estudos e regiões do Brasil e do mundo. Valores padronizados através dos dados brutos pelos valores da crosta continental superior.	227
Tabela 37.	Porcentagem da variância explicada no plano de cada uma das cinco componentes principais significativas extraídas, e correlação dos parâmetros determinados com cada uma das componentes, na ACP.....	236
Tabela 38.	Escores (coordenadas) de cada amostra de sedimento superficial no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais.	237
Tabela 39.	Datação (ano de deposição) das seções segundo o método CIC – Constant Initial Concentration, utilizando o radionuclídeo ^{210}Pb ; e através da estimativa pela cronologia utilizando o pico (marcador) do máximo de fallout do radionuclídeo ^{137}Cs	250
Tabela 40.	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson (r) para as variáveis determinadas nos perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI.	252
Tabela 41.	Matriz de coeficientes de correlação de Pearson entre elementos e frações granulométricas(intervalo de $\frac{1}{4}$ de ϕ), para os perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI.	255
Tabela 42.	Parâmetros estatísticos obtidos na análise de regressão múltipla linear para modelagem dos ETR* dos perfis de sedimento no CELCI.	296
Tabela 43.	Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T1 obtido na região sul do CELCI.....	297
Tabela 44.	Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T2 obtido na região sul do CELCI.....	297
Tabela 45.	Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T3 obtido na região sul do CELCI.....	298
Tabela 46.	Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T4 obtido na região sul do CELCI.....	298
Tabela 47.	Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T1.....	299
Tabela 48.	Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T2.....	300

Tabela 49.	Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T3.....	300
Tabela 50.	Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T4.....	301
Tabela 51.	Porcentagem da variância explicada no plano de cada uma das cinco componentes principais significativas extraídas, e correlação dos parâmetros determinados com cada uma das componentes, na Análise de Componentes Principais dos perfis sedimentares do CELCI.	306
Tabela 52.	Escores (coordenadas) de cada amostra dos perfis sedimentares T1 e T2, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais dos perfis sedimentares do CELCI.	308
Tabela 53.	Escores (coordenadas) de cada amostra dos perfis sedimentares T3 e T4, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais dos perfis sedimentares do CELCI.	309
Tabela 54.	Valores assumidos para a composição da crosta continental superior e composição elementar das amostras Fosfogesso de Cajatí (FC) e Tanque de Decantação (TQ), em $mg\ kg^{-1}$, exceto para os elementos Al, Ca e Fe (%).....	313

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática da interação entre as fases água, partículas em suspensão e sedimentos, nos processos biogeoquímicos estuarinos e costeiros. As caixas representam os compartimentos que hospedam materiais e constituintes químicos e as setas denotam processos biogeoquímicos. Modificado de Santschi, Lenhart e Honeyman (1997) e Turner e Millward (2002).	8
Figura 2.	Variação do raio iônico com o aumento do número atômico dos ETR trivalentes, Eu^{+2} e Ce^{+4} : o efeito da “contração dos lantanídeos”. Modificado de Henderson (1984), com valores de raio iônico extraídos de Shannon (1976) para número de coordenação VI.	14
Figura 3.	Concentrações de ETR em diferentes matrizes naturais. Efeito Oddo-Harkins (zigue-zague) e decrescimento da concentração com o aumento do número atômico (eixo de concentração em escala logarítmica). Modificado de Henderson (1984) e Piper e Bau (2013).	16
Figura 4.	Esquema simplificado do ciclo hidroggeoquímico oceânico dos ETR, sendo 1) aporte de partículas eólicas de origem continental (deposição atmosférica), 2) aporte de cinzas vulcânicas, 3) aportes fluviais, 4) processos de floculação, coagulação e dissolução, 5) descarga de águas subterrâneas, 6) trocas com as margens oceânicas, 7) processos de sorção (adsorção/dessorção), 8) absorção biológica e remineralização, 9) processos de coprecipitação - nódulos de Fe e Mn, 10) aporte submarinos hidrotermais. Adaptado de Rasmussen et al. (1998) e Rousseau (2013).	21
Figura 5.	Localização do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (CELCL). Regiões em cinza representam áreas urbanas.	27
Figura 6.	Localização das estações de coleta no CELCL e no mar adjacente: rio Ribeira de Iguape (estações R1 a R6); mar adjacente à barra de Icapara (estações MY1 a MY4); mar Pequeno/Iguape (estações 1 a 5, e Pedra do Tombo); mar de Cananéia/baía de Trapandé (estações 6 a 12); canal do Ararapira (estações 13 a 18); mar adjacente à barra de Cananéia (estações MC1 a MC5). Ao lado, destaque às estações do rio Ribeira de Iguape. Perfis sedimentares foram amostrados na região sul do complexo (T1 a T4).	44
Figura 7.	Representação esquemática da interação de um nêutron com um núcleo alvo. Adaptado de ALFASSI, 1990.	69
Figura 8.	Valores de Z_i obtidos para cada elemento na análise do material de referência BEN Basalt através da INAA.	77
Figura 9.	Valores de Z_i obtidos na análise do material de referência Soil 5 (IAEA) através da INAA.	78
Figura 10.	Valores de Z_i obtidos na análise do material de referência BRP-1 através da INAA.	78
Figura 11.	Ciclo hidroggeoquímico simplificado do ^{210}Pb , sendo o $^{210}\text{Pb}_s$ o ^{210}Pb suportado e $^{210}\text{Pb}_{xs}$ o ^{210}Pb não suportado (modificado de FERREIRA, 2014).	82
Figura 12.	Curvas contendo valores normalizados para ETR pelo padrão geológico UCC ($[\text{ETR}]_{\text{UCC}}$ representa o valor normalizado para cada ETR no diagrama), para os padrões geológicos apresentados na tabela 21. Modificado de Piper e Bau (2013).	93
Figura 13.	Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o ano de 2013 (BRASIL, 2015).	101

Figura 14.	Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o período amostral em setembro de 2013 (fonte: BRASIL, 2015).....	101
Figura 15.	Precipitação acumulada quinzenal na região de Iguape durante o ano de 2013. (fonte: BRASIL, 2015).....	102
Figura 16.	Variação da precipitação em Iguape (SP) durante o período amostral, entre 10 e 19 de setembro de 2013 (BRASIL, 2015).....	102
Figura 17.	Curvas de maré e respectivos horários de coleta da água no CELCI e mar adjacente, entre os dias 12 e 19 de setembro de 2013.	103
Figura 18.	Distribuição do coeficiente de extinção da luz (A); da turbidez, em UNT (B); do material particulado em suspensão, em mg L ⁻¹ (C); e da porcentagem relativa de matéria orgânica no material particulado em suspensão (D), nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	107
Figura 19.	Distribuição valores de temperatura, em °C (A); salinidade (B); oxigênio dissolvido, em mg L ⁻¹ (C); e % de saturação de oxigênio dissolvido (D), nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	113
Figura 20.	Distribuição dos teores de pH (A) e fósforo inorgânico dissolvido (B), nitrito dissolvido (C) e N-amoniacoal (D) nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	117
Figura 21.	Distribuição valores de COD (A) e PID (B), em µmol L ⁻¹ ; clorofila-a (C) e feopigmentos (D), em µg L ⁻¹ , nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	123
Figura 22.	Diagramas de dispersão, em função da salinidade, para turbidez (A), MPS (B), % MOPS (C), temperatura (D), OD (E) e % de saturação de OD (F) nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	129
Figura 23.	Diagramas de dispersão, em função da salinidade, para pH (A), nitrato (B), nitrito (C), N-amoniacoal (D), COD (E) e PID (F) nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	131
Figura 24.	Diagramas de dispersão, em função da salinidade, para clorofila-a (A) e feopigmentos (B), nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	132
Figura 25.	Diagramas de dispersão, em função da clorofila-a, para os nutrientes nitrato (A), N-amoniacoal (B), COD (C) e PID (D), nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	133
Figura 26.	Diagramas de dispersão, em função da porcentagem de matéria orgânica particulada em suspensão, para os nutrientes nitrato (A), N-amoniacoal (B), COD (C) e PID (D), nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.	134
Figura 27.	Dendrograma mostrando o agrupamento das estações, considerando as propriedades hidrológicas, hidroquímicas e biológicas observadas na coluna de água do CELCI, em setembro de 2013.	135
Figura 28.	Análise de Componentes Principais obtida para a coluna de água do CELCI e mar adjacente.....	136
Figura 29.	Porcentagem relativa das frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados nos diversos setores do CELCI, em setembro de 2013.	142

Figura 30.	Diâmetro médio, em ϕ , das amostras de sedimentos de superfície coletados ao longo do CELCI e no mar adjacente.....	143
Figura 31.	Distribuição dos teores de argila (A) e da fração silte + argila (B) observados nas amostras de sedimento de superfície coletadas no CELCI e na plataforma adjacente às barras de Cananéia e Icapara.	145
Figura 32.	Distribuição dos teores de matéria orgânica (A), e carbonato biodetrítico (B) ao longo do CELCI e no mar adjacente à barra de Cananéia e à barra de Icapara.	147
Figura 33.	Diagramas de dispersão para os elementos alumínio (A), escândio (B), ferro (C), rubídio (D), cézio (E) e cobalto (F), com a fração silte + argila nos sedimentos de superfície amostrados no complexo Cananéia-Iguape e mar adjacente.	150
Figura 34.	Distribuição dos teores de P total (A), P inorg. (B) e P org. (C), observados nos sedimentos superficiais coletados no CELCI, em setembro de 2013.	154
Figura 35.	Distribuição das porcentagens de P org. observados nos sedimentos superficiais coletados no CELCI, em setembro de 2013.	157
Figura 36.	Diagramas de dispersão entre % de P org. (A) e seu “espelho”, % de P inorg. (B), em função da distância das estações para o canal do Valo Grande.	158
Figura 37.	Diagramas de dispersão entre P total (A), P inorg. (B), P org. (C) e % P org. (D) em função dos teores da fração silte + argila nos sedimentos superficiais amostrados no CELCI.....	159
Figura 38.	Diagramas de dispersão de P total (A), P inorg. (B) e P org. (C) em função da concentração de ferro; e P total (D), P inorg. (E) e P org. (F) em função da concentração de alumínio, nos sedimentos superficiais amostrados no CELCI..	160
Figura 39.	Fator de enriquecimento calculado utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE _{UCC}), para o P total obtido nas amostras de sedimento de superfície do CELCI e mar adjacente.	161
Figura 40.	Diagramas de dispersão dos elementos arsênio (A) e antimônio (B) com o elemento normalizador Al, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.....	163
Figura 41.	Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE _{UCC}), para os metaloides arsênio (A) e antimônio (B) nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI.	164
Figura 42.	Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de background (FE _{BG}), para os metaloides arsênio (A) e antimônio (B) nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI.....	165
Figura 43.	Diagramas de dispersão de bário (A) e cálcio (B), com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.	167
Figura 44.	Diagramas de dispersão de cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cézio (D), ferro (E) e mercúrio (F), com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.....	170
Figura 45.	Diagramas de dispersão de chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.....	173

- Figura 46. Diagramas de dispersão de háfnio (A) e zircônio (B) com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente. 174
- Figura 47. Diagramas de dispersão dos actinídeos tório (A) e urânio (B) com o elemento normalizador alumínio, e da matéria orgânica (C) e tório (D) com o urânio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente. 176
- Figura 48. Mapa gráfico representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para o metal bário, nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 177
- Figura 49. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 179
- Figura 50. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 181
- Figura 51. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os elementos háfnio (A) e zircônio (B), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 182
- Figura 52. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os elementos tório (A) e urânio (B), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 183
- Figura 53. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de background (FE_{BG}), para os metais cobalto (A), cromo (B), cério (C) e ferro (D) nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 184
- Figura 54. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de background (FE_{BG}), para os metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 185
- Figura 55. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de background (FE_{BG}), para os elementos tório (A) e urânio (B), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 186
- Figura 56. Diagramas de dispersão de ΣETR^* com a fração silte + argila (A) e com os teores de tório (B), nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente. 188
- Figura 57. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente. 191
- Figura 58. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental

- superior (FE_{UCC}), para ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 194
- Figura 59. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de background regional (FE_{BG}), para ΣETR^* (A), lantânio (B), samário (C), e európio (D), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente. 196
- Figura 60. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento normalizador zircônio, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente..... 198
- Figura 61. Dispersão dos valores observados para: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G); térbio (H), túlio (I) itérbio (J) e lutécio (K), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio, háfnio, matéria orgânica e carbonato biodetrítico, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente. 205
- Figura 62. Dispersão dos resíduos em torno do modelo de regressão múltipla linear aplicado: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F); gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (H), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio, háfnio, carbonato biodetrítico e matéria orgânica, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente..... 206
- Figura 63. Padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) para os sedimentos de superfície amostrados nos diferentes setores do CELCI: rio Ribeira de Iguape (A), mar adjacente ao norte (B), mar Pequeno/Iguape (C), mar de Cananéia e baía de Trapandé (D), canal do Ararapira (E), e mar adjacente ao sul (F). 210
- Figura 64. Diagramas de dispersão entre as diversas razões normalizadas de ETR: $[Sm/Yb]_{UCC} \times [La/Yb]_{UCC}$ (A), $[Sm/Nd]_{UCC} \times [La/Sm]_{UCC}$ (B), $[Sm/Nd]_{UCC} \times [Ce/Ce^*]_{UCC}$ (C), e matéria orgânica $\times [Eu/Eu^*]_{UCC}$ (D), $Hf/Al \times [Eu/Eu^*]_{UCC}$ (E) e $Hf/Al \times [Ce/Ce^*]_{UCC}$ (F) para os sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.... 217
- Figura 65. Diagrama de dispersão $La/Yb \times \Sigma ETR^*$ para avaliar o tipo de rocha matriz dos sedimentos de superfície amostrados no CELCI. A posição das caixas foi deslocada de acordo com a porcentagem de ΣETR^* , que corresponde a 89% do ΣETR , em $mg\ kg^{-1}$, com base nos valores da crosta continental superior..... 228
- Figura 66. Dendrograma contendo o agrupamento das estações considerando-se o conteúdo de todos os parâmetros determinados nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente..... 233
- Figura 67. Análise de Componentes Principais obtida para os sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente..... 234
- Figura 68. Porcentagem relativa das frações granulométricas nas seções dos perfis sedimentares, sendo T1 (A), T2 (C), T3 (E) e T4 (G); e distribuição dos teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico, em porcentagem, sendo T1 (B), T2 (D), T3 (F) e T4 (H). 242
- Figura 69. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em $Bq\ Kg^{-1}$ (A); razão entre a concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb os teores de silte + argila (B) concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em $Bq\ Kg^{-1}$, com destaque para o pico de fallout e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C); pela profundidade do perfil sedimentar T1, obtido na região sul do CELCI.. 244

- Figura 70. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em Bq Kg^{-1} (A); Ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ e respectiva taxa de sedimentação (B); concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em Bq Kg^{-1} , com destaque para o pico de fallout e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C); pela profundidade do perfil sedimentar T2, obtido na região sul do CELCI. 245
- Figura 71. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em Bq Kg^{-1} (A); Ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ e respectiva taxa de sedimentação (B); concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em Bq Kg^{-1} , com destaque para o pico de fallout e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C), pela profundidade do perfil sedimentar T3, obtido na região sul do CELCI. 246
- Figura 72. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em Bq Kg^{-1} (A); Ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ e respectiva taxa de sedimentação (B); concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em Bq Kg^{-1} , com destaque para o pico de fallout e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C); pela profundidade do perfil sedimentar T4, obtido na região sul do CELCI. 247
- Figura 73. Diagramas de dispersão para os elementos alumínio (A), escândio (B), ferro (C), rubídio (D), cério (E) e cobalto (F), com a fração silte + argila nos perfis sedimentares amostrados na região sul do CELCI. 253
- Figura 74. Teores da fração orgânica e inorgânica de fósforo nas seções dos perfis sedimentares amostrados na área de estudo, sendo T1 (A), T2 (C), T3 (E) e T4 (G); e distribuição dos percentuais de P org. em relação à concentração o total deste elemento, sendo T1 (B), T2 (D), T3 (F) e T4 (H). 257
- Figura 75. Diagramas de dispersão entre P total (A), P inorg. (B), P org. (C) e % P org. (D), em função dos teores da fração silte + argila nas seções dos perfis sedimentares amostrados na região sul do CELCI. 259
- Figura 76. Diagramas de dispersão de P total (A), P inorg. (B) e P org. (C) em função da concentração de ferro; e P total (D), P inorg. (E) e P org. (F) em função da concentração de alumínio. 260
- Figura 77. Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 262
- Figura 78. Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 263
- Figura 79. Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 263
- Figura 80. Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 264

- Figura 81. Diagramas de dispersão de arsênio (A) e antimônio (B), em função dos teores do elemento normalizador alumínio, nos perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI..... 264
- Figura 82. Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 267
- Figura 83. Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 268
- Figura 84. Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 269
- Figura 85. Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 270
- Figura 86. Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 271
- Figura 87. Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 272
- Figura 88. Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 273
- Figura 89. Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 274
- Figura 90. Perfis de distribuição dos teores de háfnio (A) e zircônio (B) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs 275
- Figura 91. Perfis de distribuição dos teores de háfnio (A) e zircônio (B) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição

- do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 275
- Figura 92. Perfis de distribuição dos teores de háfnio (A) e zircônio (B) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou menor FE..... 276
- Figura 93. Perfis de distribuição dos teores de háfnio (A) e zircônio (B) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 276
- Figura 94. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 277
- Figura 95. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 278
- Figura 96. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 278
- Figura 97. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE. 279
- Figura 98. Diagramas de dispersão de cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F), com o elemento normalizador alumínio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI. 280
- Figura 99. Diagramas de dispersão de chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), com o elemento normalizador alumínio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI..... 281
- Figura 100. Diagramas de dispersão de háfnio (A) e zircônio (B), com o elemento normalizador alumínio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI..... 282
- Figura 101. Diagramas de dispersão de tório (A) e urânio (B), com o elemento normalizador alumínio, e distribuição de matéria orgânica (C) e tório (D) em função de urânio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI. 282
- Figura 102. Diagramas de dispersão de ΣETR^* contra os teores de silte + argila (A) e tório (B) nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI. 284

- Figura 103. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T1. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio. 286
- Figura 104. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T2. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio. 287
- Figura 105. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T3. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio. 288
- Figura 106. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T4. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio. 289
- Figura 107. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento normalizador alumínio, nos perfis sedimentares da região sul do CELCI..... 292
- Figura 108. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento zircônio, nos perfis sedimentares da região sul do CELCI. 293
- Figura 109. Dispersão dos valores em torno do modelo de regressão múltipla linear para: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G); térbio (H), túlio (I) itérbio e lutécio (K), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio e háfnio, nos perfis de sedimentos da região sul do CELCI. 294
- Figura 110. Dispersão dos resíduos em torno do modelo de regressão múltipla linear aplicado: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F); gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (H), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio e háfnio, nos perfis de sedimentos da região sul do CELCI. 295
- Figura 111. Padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) para os sedimentos dos testemunhos T1 (A), T2 (B), T3 (C) e T4 (D), amostrados na região sul do CELCI. 299

Figura 112. Dendrograma contendo o agrupamento de todas as seções amostradas nos perfis de sedimentos, considerando-se todos os parâmetros determinados.	304
Figura 113. Análise de Componentes Principais dos parâmetros analisados nos sedimentos de superfície do CELCI.	305
Figura 114. Padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) para as amostras Fosfogesso de Cajatí (FC) e Tanque de Decantação (TQ).	315

RESUMO

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, localizado na porção sul do litoral do Estado de São Paulo, integra uma importante reserva ambiental e um ecossistema costeiro extremamente produtivo. A região abriga o canal do Valo Grande, construído há mais de 160 anos, o qual favorece a introdução água doce do rio Ribeira de Iguape diretamente no sistema estuarino contribuindo à importantes alterações biogeoquímicas como o aporte de nutrientes, metais e outros elementos pouco solúveis, que acabam tendo como destino os sedimentos. No presente trabalho foi realizada a coleta de amostras da coluna de água e de sedimentos de superfície ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e ambientes contíguos. Também houve a amostragem de perfis de sedimento na região sul do estuário, considerada mais preservada. O objetivo principal foi avaliar os processos que regem a distribuição dos Elementos Terras Raras (ETR) nos sedimentos do sistema, conhecendo suas propriedades hidroquímicas atuais, associando e comparando os ETR a outros elementos presentes em baixas concentrações, de modo natural ou resultantes de alterações de origem antrópica, utilizando padrões de fracionamento, anomalias e assinatura geoquímica de minerais que atuam na distribuição dos ETR, verificando seu potencial para evidenciar a origem e interpretar níveis naturais e efeitos antrópicos aos quais o Complexo está submetido. Os resultados mostraram que as características hidroquímicas na região norte do Complexo encontram-se fortemente influenciadas pelo aporte de águas fluviais via Valo Grande e pelos processos biogeoquímicos associados a ele, enquanto a região sul apresentou-se mais conservada, mostrando equilíbrio biogeoquímico natural de sistemas estuarinos, oferecendo maior suporte à produção primária. Nos sedimentos de superfície, as concentrações elementares de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Hf, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Th, U, Zn, Zr e ETR* apresentaram distribuição relacionada às características deposicionais/texturais, de forma que a maioria destes elementos mostraram maiores concentrações em regiões de baixa energia hidrodinâmica, onde há o acúmulo de sedimentos de menor granulometria, no interior do rio Ribeira de Iguape e no mar Pequeno. Considerando como referência os valores guias de qualidade dos sedimentos canadenses (TEL e PEL), os elementos As, Cd, Pb, Cr, Hg e Zn apresentaram concentração abaixo dos valores que indicam frequente ocorrência de efeitos adversos nos organismos aquáticos (PEL), mas foi observado que em alguns locais, As, Cr, Pb e Zn superaram os valores de concentração que indicam uma baixa probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota (TEL). Fatores de enriquecimento calculados com relação à crosta continental superior (FE_{UCC}) e ao *background* geoquímico regional (FE_{BG}) apontaram regiões onde ocorrem

concentrações de Pb, P e Sb acima dos níveis considerados naturais, entretanto evidenciaram que os altos valores de As e Cr estariam relacionados a um enriquecimento natural nos sedimentos da região. No caso dos ETR, o FE_{UCC} e FE_{BG} indicaram enriquecimento na região do mar adjacente ao estuário e em estações no rio Ribeira e no Valo Grande. A aplicação de modelagem através da regressão múltipla linear mostrou que os valores, que seriam normalmente considerados anômalos, são naturais e refletem a presença de minerais pesados nestes locais. Outros elementos que parecem naturalmente enriquecidos onde há ocorrência minerais pesados são: As, Ca, Cr, Th, U, além dos elementos ditos sinalizadores Hf e Zr. Anomalias de Ce mostraram a possível relação com processos de oxidação de Ce^{+3} a Ce^{+4} mediada biologicamente nas zonas mais produtivas do estuário. Dos quatro perfis de sedimento obtidos na região sul do estuário, três mostraram seções com valores de FE_{UCC} e FE_{BG} para Pb que sugerem contribuição antrópica. Tais padrões decrescem em direção ao sul do sistema, porém praticamente não mostram variação temporal. Nenhuma concentração de Pb superou o valor de TEL nos testemunhos estudados. Zn e Hg mostraram enriquecimentos pontuais em diferentes seções do testemunho T3. Com relação aos ETR, houve novamente a observação de enriquecimento causado por minerais pesados, e os teores modelados parecem refletir níveis naturais para estes elementos nos quatro testemunhos. Tais informações podem ser utilizadas na ampliação do uso de ferramentas biogeoquímicas de avaliação e prevenção de riscos aos quais o sistema estudado está sujeito, e na tomada de decisão pelo poder público no sentido da conservação ambiental da região.

Palavras-chave: elementos terras raras, estuários, sedimentos, ferramentas geoquímicas, biogeoquímica

ABSTRACT

The Cananéia-Iguape estuary-lagoon complex, in the southern portion of the coast of São Paulo state, is part of an important environmental reserve and an extremely productive coastal ecosystem. The region encloses the Valo Grande channel, built more than 160 years ago, which favors the introduction of fresh water from Ribeira de Iguape river directly into the estuarine system contributing to important biogeochemical changes in the region. Through this channel, many nutrients arrive at the estuary, as well as, metals and other slightly soluble elements, that end up as sediments. In this research, samples of the water column and surface sediments were collected in the estuary-lagoon complex of Cananéia-Iguape and contiguous environments, as well as, sediment profiles in the south of the estuary, considered to be the most conserved region. The main objective of this study was to evaluate the processes that govern the distribution of rare earth elements (REE) in the sediments of the system, associating and comparing them to other elements, both essential and toxic, using fractionation patterns, anomalies and the geochemical signature of minerals that act in the distribution of REE to evaluate the origin and interpret natural levels and the amplitude of possible anthropic effects to which the Complex is submitted. The results show that the hydrochemical characteristics in the northern region of the complex are strongly influenced by the provision of fresh water through Valo Grande channel and its resulting biogeochemical processes, while the southern region is more conserved, showing the natural biogeochemical balance of estuarine systems, offering greater support to primary production. The elemental concentrations of Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Hf, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Th, U, Zn, Zr and REE* in the surface sediments, show distribution related to depositional/textural characteristics, in such a way most of these elements presented their highest concentrations in regions of recognized low hydrodynamic energy, in the Ribeira de Iguape river and Mar Pequeno region. A comparison of the values obtained for As, Cd, Pb, Cr, Hg and Zn with the Canadian sediment quality guidelines (TEL and PEL) shows that none of the evaluated elements reached concentrations indicating a frequent occurrence of negative effects on aquatic organisms (PEL), however, As, Cr, Pb and Zn have sometimes exceeded concentration values indicating a low probability of occurrence of adverse effects on biota (TEL). Enrichment factors calculated in relation to the upper continental crust (FE_{UCC}) and the regional geochemical background (FE_{BG}) pointed out regions where Pb, P and Sb accumulated above the levels considered natural, however have shown that the high values of As and Cr are related to a natural enrichment of the sediments in the region. For the REE, FE_{UCC} and FE_{BG} indicated enrichment in the sea region adjacent to the estuary and at stations in Ribeira de Iguape

river and Valo Grande. Data modeling through linear multiple regression showed that the values, which would normally be considered anomalous, are natural and reflect the presence of heavy minerals at these sites. Other elements that appear to be naturally enriched where there is the indication of occurrence of such minerals are As, Ca, Cr, Th, U, in addition to the signaling elements Hf and Zr. Ce anomalies showed a possible relationship with biologically mediated Ce^{+3} to Ce^{+4} oxidation processes in the most productive areas of the estuary. Out of the four sediment profiles obtained in the southern region of the estuary, three showed sections with FE_{UCC} and FE_{BG} values for Pb suggesting anthropogenic contribution. Such values decrease towards the south of the system, however showed a small time variation. None of the obtained Pb values overcame the values of TEL for such sediment profiles. Zn and Hg showed one-off enrichments in different sections of T3 sediment core. Regarding REE, there was again the observation of enrichment caused by heavy minerals in one of the sediment cores, and the modeled contents seem to reflect natural levels for these elements in the four cores. Such information can be used in the expansion of the biogeochemical tools for assessment and prevention of the risks to which the studied system is subject and in the decision making by the public sector towards the environmental preservation of the region.

Keywords: rare earth elements, estuaries, sediments, geochemical tools, biogeochemistry

1. INTRODUÇÃO

Uma das mais fascinantes, porém, mais desafiadoras áreas da geoquímica marinha, é a interação das propriedades químicas dos oceanos com aspectos biológicos e físicos. Ambientalmente, os processos biogeoquímicos revelam-se importantes ferramentas para a avaliação de processos ao longo de um sistema hídrico e em suas interfaces com os domínios contíguos, no caso de sistemas costeiros, as interfaces: continente-oceano, oceano-sedimentos e suas derivações para o ar e a biota. Os processos de adição e remoção de componentes das águas marinhas podem ocorrer, diretamente ou indiretamente, como uma consequência da produtividade biológica - importando ressaltar que muitos destes componentes podem ser regenerados - ou também através de inúmeros processos geoquímicos, alterando as associações de elementos encontrados no sistema, que terão sua distribuição fortemente influenciada pelos processos físicos, podendo ter como destino de seu ciclo oceânico a integração aos sedimentos e posterior soterramento (ELDERFIELD et al., 1988). Os estuários, ambientes intermediais entre o sistema terrestre e oceânico, fornecem cenários importantes que favorecem o estudo dos processos biogeoquímicos.

1.1 OS ESTUÁRIOS

Estuários, mais especificamente, são corpos de água situados na interface entre os ambientes terrestres, límnicos e marinhos, considerados como uma zona de transição entre os habitats de água doce e salgada, geralmente de pequena profundidade. São, ademais, altamente dinâmicos, vulneráveis e sujeitos a alterações ambientais naturais e antrópicas, desempenhando importante função de ligação e trocas de energia e matéria com os ecossistemas adjacentes, sendo classificado como ambiente complexo, fértil, diversificado e de extrema importância para a sustentação da vida no mar (CARVALHO; RIZZO, 1994; BRAGA, 1995; BRAGA et al., 2000; LEVIN et al., 2001). Tratam-se de ambientes de grande interesse humano, principalmente por favorecerem atividades econômicas, fornecerem recursos naturais em abundância e lazer (MIRANDA, 1984; BRASIL, 2008).

A palavra estuário é derivada do adjetivo latino *aestuarium*, cujo significado é maré ou onda abrupta de grande altura, fazendo referência a um ambiente com mudanças constantes em resposta a forçantes naturais (KJERFVE, 1973).

Ainda hoje se debate sobre a definição mais adequada para a palavra estuário devido a propriedades divergentes encontradas entre estuários de diferentes regiões do mundo. São numerosas as tentativas de desenvolver uma definição compreensiva, abrangente e aceita mundialmente, feitas por estudiosos como Cameron e Pritchard

(1963), Pritchard (1967), Odum, Copeland e McMahon (1974), Fairbridge (1980), Nichols e Biggs (1985), Dalrymple e Zaitlin (1992), Perillo (1995), entre outros. No entanto, a definição mais simples e simultaneamente satisfatória para estudos oceanográficos possivelmente seja a adaptação de Dyer (1997), da clássica definição de Pritchard (op. cit.):

“Estuário é um corpo de água costeiro semifechado com ligação livre com o oceano aberto, estendendo-se rio acima até o limite da influência da maré, sendo que em seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental.”

Segundo Elliott e Whitfield (2011), apesar de sua grande importância, estuários foram pouco estudados cientificamente por muitos anos devido ao desinteresse de pesquisadores límnicos em se envolverem com saís e efeitos das marés, assim como pelo fato de cientistas marinhos estarem mais preocupados com os grandes processos oceânicos. Os estuários eram considerados meramente, por cada grupo, ou como desembocaduras de rios ou como entradas marinhas, respectivamente. No entanto, ainda segundo Elliott e Whitfield (2011), nas últimas quatro ou cinco décadas, estes passaram a ser considerados ecossistemas próprios, e desde então tem havido um número crescente de pesquisas devotadas à ciência estuarina.

De acordo com Biachi (2007), estuários podem ser caracterizados por diversos critérios, entre eles: morfologia, circulação hidrodinâmica, alcance das marés, processos de mistura e estrutura salina, estado trófico, bem como sob a perspectiva da ecologia ecossistêmica. Entretanto, muitos destes critérios são dependentes de outros. Podemos citar como exemplo a circulação hidrodinâmica e os processos de mistura, que são dependentes da morfologia, do alcance das marés e da intensidade do aporte de água doce, e também o estado trófico, que depende da capacidade de renovação das águas estuarinas, relacionada aos processos de mistura e circulação hidrodinâmica.

A interação da física com os processos químicos, geológicos e biológicos que ocorrem em muitas escalas espaciais em estuários são altamente complexos, assim, estes ambientes são reconhecidos como importantes reatores biogeoquímicos, determinando os fluxos e o destino de elementos entre os diferentes compartimentos deste ecossistema e também para o mar aberto (ECKERT; SHOLKOVITZ, 1976; BOYLE; EDMOND; SHOLKOVITZ, 1977; SHOLKOVITZ; SZYMCAK, 2000; GEYER; WOODRUF; TRAYKOVSKI, 2001; BIANCHI, 2007).

1.2 TRANSFERÊNCIA DE MATERIAIS CONTINENTE – OCEANO

A elevação de rochas sobre o nível do mar na superfície da Terra, ao longo do tempo geológico, produz material rochoso que pode ser alterado por meio da ação de processos de intemperismo. Os processos intempéricos são tipicamente separados em duas categorias: físicos e químicos. Processos de intemperismo físico se iniciam na fragmentação e na desagregação das rochas de modo a aumentar a área superficial das partículas em contato com o ambiente, expondo tais superfícies ao intemperismo químico. O intemperismo químico, por sua vez, envolve a alteração química dos minerais presentes e age principalmente através da dissolução, hidratação, hidrólise, complexação e reações de oxirredução. Os processos intempéricos químicos são potencializados pelo aumento da área de superfície das partículas expostas. Em essência, os efeitos interativos de tais processos físicos e químicos não são facilmente distinguidos na natureza, dado que acontecem simultaneamente. O intemperismo gera um manto de alteração *in situ* constituído por partículas da rocha mãe e solo. Parte deste material pode sofrer transporte mecânico em superfície e então passa a constituir uma partícula sedimentar ou sedimento (GIANNINI; RICCOMINI, 2000; BIANCHI, 2007; BORTOLUZZI; PETRY, 2008).

Após a sua formação, grandes quantidades dos produtos dos processos intempéricos continentais podem ser carregados por longas distâncias, sobretudo através da drenagem continental. Durante este transporte os processos de intemperismo continuam ocorrendo, fazendo com que as partículas diminuam seu tamanho e tenham suas composições química e mineralógica alteradas, principalmente devido à perda de elementos químicos de maior mobilidade, como K, Mg, Ca e Fe, por lixiviação. Desta forma, minerais primários, cuja composição é praticamente inalterada em relação à rocha mãe, são transformados em minerais secundários, constituídos por argilominerais e oxi-hidróxidos metálicos de tamanhos de partícula diminutos.

A sedimentação de partículas na coluna de água representa um importante mecanismo para o transporte de sedimentos e é fundamentalmente controlada por afundamento gravitacional (BIANCHI, 2007). Segundo Gibbs (1977), nos rios, pequenas partículas em suspensão, como argilas e oxi-hidróxidos ($< 4 \mu\text{m}$) são facilmente transportadas por longas distâncias e estão uniformemente distribuídas ao longo da coluna d'água, enquanto partículas de silte ($4 \text{ a } 63 \mu\text{m}$) apresentam concentrações crescentes em direção ao fundo. Partículas de areias finas são transportadas preferencialmente no quarto inferior da coluna d'água, e areias muito grossas são transportadas por rolamento, arrasto e saltação, junto ao fundo, principalmente em momentos em que ocorrem fluxos turbulentos. Dessa forma, nas partes de maior

declividade do relevo dos cursos fluviais, como resultado das altas energias potenciais hídricas, há o carreamento de qualquer partícula de granulometria reduzida e os fundos são constituídos de cascalhos, seixos e matacões. À medida que o rio atinge relevos mais planos e de menor energia hídrica potencial, há um selecionamento da granulometria dos materiais depositados nos fundos, tomando características cada vez mais finas. Portanto, o tamanho dos grãos de sedimentos que um rio despeja em sua foz é um fator dependente da declividade do relevo a montante e da extensão dos processos intempéricos ocorridos ao longo do trajeto. Ao processo de selecionamento do tamanho das partículas em função das forças naturais se dá o nome de *triagem granulométrica*.

Os rios representam um canal de ligação entre o continente e o mar, e grande parte dos produtos do intemperismo continental tem como destino as margens costeiras e sistemas estuarinos. A transferência de materiais dos continentes para o oceano através dos rios deve ser vista como o caminho essencial e majoritário de transferência de materiais em todo o planeta (WALLING, 2006; JEANDEL et al., 2011; JEANDEL; OELKERS, 2015).

A grande maioria dos elementos que adentra a região marinha por meio dos rios o faz tanto pela forma dissolvida quanto pela forma particulada. A descarga global para a região marinha de materiais particulados sedimentares através dos rios é estimada entre 15 e 20 Gt ano⁻¹ (MILLIMAN; SYVITSKI, 1992; LISITZIN, 1996; MEYBECK et al., 2003; SYVITSKI et al., 2003, WALLING, 2006; PEUCKER-EHRENBRINK et al., 2010), enquanto as melhores estimativas para a entrada fluvial de elementos dissolvidos é de 1 Gt ano⁻¹ (GAILLARDET et al., 1999; VIERS; DUPRÉ; GAILLARDET, 2009).

Ao adentrarem os estuários e a região de interface, tanto o material particulado quanto o material dissolvido, que chegam através dos rios, originados durante os processos intempéricos, são drasticamente modificados em razão da mistura intensa de água marinha e fluvial, o que provoca um forte gradiente de forças iônicas e afeta as concentrações de ambos. O caráter altamente dinâmico destes corpos d'água pode resultar em uma grande variabilidade na concentração e composição de partículas suspensas, além de alterar a reatividade destas em função das rápidas variações de salinidade, pH e condições redox, através de processos como troca iônica, adsorção-dessorção, absorção, precipitação-dissolução, complexação e processos biológicos. Estes processos são de fundamental importância no controle e particionamento de espécies químicas em ambientes estuarinos (GIBBS, 1967; GIBBS, 1973; FÖRSTNER; PATCHINEELAM, 1980; FÖRSTNER; SALOMONS, 1980; MARTIN; WHITFIELD, 1983; LACERDA, 1983; BASKARAN; SANTSCHI, 1993; HERMAN; HEIP, 1999; SHOLKOVITZ; SZYMCZAK, 2000; FAIN et al., 2001; TURNER; MILLWARD, 2002).

Os materiais particulados suspensos na coluna de água em estuários são compostos por seston. As partículas litogênicas procedentes do intemperismo de material crustal consistem principalmente dos minerais primários quartzo e feldspato, assim como de minerais secundários de silicato, tais como argilas, além de óxi-hidróxidos de ferro e manganês formados *in situ* por processos químicos, que possuem grandes áreas superficiais por unidade de massa (MILLWARD et al., 1990; TURNER; MILLWARD; MORRIS, 1991). Partículas pequenas e com consequente área superficial elevada possuem grande força de atração eletrostática, e consequentemente grande capacidade de troca catiônica. Tais partículas são de grande importância ao se considerar interações entre uma partícula e outra, e entre partículas e constituintes dissolvidos (FÖRSTNER, 1981), por serem capazes de concentrar grandes quantidades de oligoelementos adsorvidos em suas superfícies. As partículas orgânicas podem proceder de pelotas fecais, bactérias, larvas, materiais detriticos planctônicos e terrestres, sendo que podem ser degradadas e convertidas *in situ* em matéria orgânica dissolvida ou coloidal.

A coesividade de partículas é controlada primariamente por forças eletroquímicas repulsivas de Coulomb e forças de atração de van der Waals. Partículas de argila possuem estrutura de rede em camadas com uma carga altamente negativa. Em ambientes fluviais e límnicos, essas forças negativas dominam, permitindo a repulsão entre as partículas. Entretanto, quando a salinidade começa a aumentar e o pH começa a subir na zona de mistura dos estuários, as forças repulsivas decrescem pelo aumento na abundância de íons complexantes, como Ca^{+2} , Mg^{+2} e SO_4^{-2} , constituintes maiores de águas marinhas. Assim, as forças de van der Waals irão prevalecer, tendo como consequência o aumento da coesividade das argilas, que passam a interagir e adsorver material orgânico dissolvido e coloidal (principalmente fitoquelatinas, biopolímeros, ácidos húmicos e fulvicos), bem como oxi-hidróxidos metálicos coloidais, principalmente ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), além de elementos dissolvidos pouco solúveis (POSTMA, 1980; HOROWITZ, 1985; NICHOLS; BIGGS, 1985; RASHID, 1985; GUSTAFSSON; GSCHWEND, 1997). Com o aumento dos processos de adsorção e agregação, o tamanho das partículas também cresce, e haverá o favorecimento dos processos de floculação e coagulação estuarinos. Segundo Stumm e Morgan (1996), os processos de coagulação estuarina acontecem desde salinidades tão baixas quanto 0,1. A alternância de correntes produzidas pela variação nos ciclos de maré provoca momentos de movimento nulo, o que propicia a deposição do material, incorporando-o aos sedimentos estuarinos.

Apesar de materiais coloidais orgânicos e inorgânicos compreenderem uma pequena fração em termos de massa do material particulado em suspensão nas zonas

de baixa salinidade dos estuários, o processo de agregação destes coloides às argilas e a sua consequente floculação e coagulação representam um eficiente mecanismo de retenção de metais traço e elementos pouco solúveis aos sedimentos. Devido ao fato do material coloidal possuir uma alta capacidade de sorção resultante de sua grande área superficial e alta densidade de grupos funcionais, os coloides são os maiores carregadores de metais traço e elementos pouco solúveis em águas estuarinas e costeiras (GUSTAFSSON; GSCHWEND, 1997; FITZSIMONS et al., 2011).

Dentro dos estuários, com o aumento da salinidade, as concentrações de metais traço coloidais mostram um decréscimo, indicando a origem fluvial de coloides. A importância da complexação aos coloides varia com o metal traço em questão (HUNTER et al., 1997) e também com as características e grupos funcionais dos ligantes coloidais orgânicos (FITZSIMONS et al., 2011). De forma geral, os metais com maior afinidade para complexação em coloides são aqueles de menor mobilidade quanto aos processos de intemperismo e transporte (KRAEPIEL et al., 1997).

Na complexidade dos processos estuarinos, a transformação e a modificação de material que adentra o meio marinho podem traçar o seu destino. Nesta conjuntura, a interação de diversos parâmetros hidroquímicos e biológicos são de fundamental importância, e podem ajudar na compreensão dos processos que atuam em um sistema hídrico e determinam a origem, as condições de ciclagem e o destino de materiais, seja na forma dissolvida ou de partículas, de natureza orgânica ou inorgânica. Enquanto a temperatura, o pH e a salinidade compõem importantes variáveis que atuam na solubilidade de gases e de íons dissolvidos, os nutrientes principais carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P) e silício (Si), além dos micronutrientes, participam de importantes processos de formação de matéria orgânica viva através da produção primária (PP), e também são incorporados aos sedimentos por processos abióticos. Por sua vez, a PP atua na modificação das características hidroquímicas, promovendo a produção de oxigênio (O_2) e a remoção de dióxido de carbono (CO_2) e nutrientes dissolvidos, alterando o equilíbrio do sistema carbonato, e consequentemente modificando o pH das águas marinhas. O pastejo do zooplâncton também é um importante fator que afeta a estrutura da comunidade fitoplanctônica, proporcionando a liberação de C orgânico através da excreção. O C orgânico pode atuar como importante ligante na constituição de flóculos com argilominerais e oxi-hidróxidos de ferro e manganês e, como visto anteriormente, tais flóculos adsorvem elementos pouco solúveis e podem, através da agregação, coagular e se incorporar aos sedimentos. O aumento dos valores de C orgânico pode ainda resultar na redução dos valores de oxigênio dissolvido, que é utilizado nos processos de decomposição da matéria orgânica marinha, tendo como resposta o aumento do dióxido de carbono e nova modificação

dos valores de pH da água. Tais alterações nos valores de pH e oxigênio dissolvido compõem os principais fatores que afetam processos pós deposicionais que ocorrem nos sedimentos (JENNE; LUOMA, 1977; ESTEVES, 1998; CHESTER, 1990; BIANCHI, 2007; LIBES, 2009).

Estuários são reconhecidos como regiões de agradação de sedimentos (SCHUBEL; CARTER, 1984). Grandes porções de material de origem continental podem ficar armazenadas nos sedimentos estuarinos sem que nunca alcancem a plataforma continental. Postma (1980) concluiu, com base em estudos pioneiros sobre o transporte e sedimentação de materiais dos continentes para os oceanos (CURRAY, 1960, 1969; DIEPHUIS, 1966; EMERY, 1968; SWIFT, 1976; WINDOM, 1976), que o oceano profundo e a plataforma continental acomodam apenas uma pequena parte do material sedimentar que atualmente é carregado pelos rios para a região marinha - na melhor das hipóteses 10% - o que torna os sistemas estuarinos e costeiros as principais áreas de deposição de sedimentos terrígenos. Devido a isso, Lisitzin (1994) denomina esta zona transicional de “filtro marginal dos oceanos”.

O fato de os sedimentos estuarinos possuírem grande capacidade de retenção de metais, elementos pouco solúveis e componentes orgânicos diversificados, que chegam à região marinha tanto na forma dissolvida como particulada através dos rios ou de outros meios, mesmo quando estes compostos estão presentes em baixas concentrações nas águas, os tornam representativos indicadores de mudanças ambientais, podendo ser usados para fornecer registros da acumulação de elementos oriundos de diversas fontes, seja por processos geoquímicos naturais, ou por contaminação antrópica (WINDOM, 1992; KENNISH, 1992). Porém, apesar de suas propriedades de retenção, os sedimentos não são compartimentos inertes, podendo sofrer transformações, tornando-se também fontes de elementos para o meio aquático, além de serem substratos para uma grande variedade de organismos. Tais transformações são amplamente determinadas por: aportes externos; processos *in situ* que ocorrem na coluna de água como variações de salinidade e pH; ressuspensão e lixiviação de partículas; e também por processos pós deposicionais relacionados principalmente ao ciclo da matéria orgânica e das condições redox (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984; SALOMONS; FÖSTNER, 1984).

A figura 1 mostra as interações entre as fases: água, material em suspensão e sedimentos nos processos biogeoquímicos estuarinos e costeiros.

Figura 1. Representação esquemática da interação entre as fases água, partículas em suspensão e sedimentos, nos processos biogeoquímicos estuarinos e costeiros. As caixas representam os compartimentos que hospedam materiais e constituintes químicos e as setas denotam processos biogeoquímicos. Modificado de Santschi, Lenhart e Honeyman (1997) e Turner e Millward (2002).

Os sedimentos dos sistemas estuarinos não são compostos unicamente de material carreado do continente, mas também de outras fontes, como da plataforma continental, da erosão das margens estuarinas e de atividades biológicas. A distribuição de tais sedimentos é controlada sobretudo pela hidrodinâmica e pela geomorfologia do estuário. As fontes podem variar consideravelmente nas diversas regiões do estuário, com a importância de materiais biológicos sendo mais representativa geralmente nas áreas de maior salinidade do que nas regiões de baixa salinidade, onde dominam os aportes terrígenos (NICHOLS; BIGGS, 1985; BIANCHI, 2007).

Não há um esquema de classificação aplicável que combine todas as características essenciais pertencentes a um sedimento marinho. Se classificados pela origem da maioria de suas partículas, podem ser considerados alóctones ou litogênicos os sedimentos de natureza terrígena, transportados através do intemperismo continental; autóctones ou autigênicos aqueles formados *in situ*, decorrentes de precipitações entre a água do mar e compostos químicos orgânicos e inorgânicos, envolvendo inclusive a autigênese; e bioclásticos ou biogênicos os sedimentos constituídos de fragmentos de conchas, ossos e exoesqueletos de organismos marinhos (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983; LIBES, 1992). Se classificados de acordo com o tamanho de seus grãos, costumam ser agrupados em grossos ou finos (lama).

Em ordem decrescente de tamanho de grão, o primeiro é constituído por: cascalho, areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina; e o segundo por silte grosso, silte médio, silte fino, silte muito fino e argila.

De forma geral, uma grande variedade de grãos é tipicamente encontrada nos diversos setores de um sistema estuarino, com cascalho e areia muito grossa acumulando-se em ambientes hidrodinamicamente energéticos e material fino sendo transportado por maiores distâncias e acumulando-se em ambientes de baixa energia hidrodinâmica. Os gradientes nos processos sedimentares estuarinos são dirigidos principalmente por mudanças nos fluxos/aportes de rios, pelas correntes de maré, e pelas ondas e forçantes meteorológicas.

Amplas variações nas concentrações de elementos químicos em sedimentos estuarinos são típicas devido às misturas pobremente selecionadas nos conteúdos de areias, silte e argila, diferenças mineralógicas, assim como as mudanças nos teores de carbonatos e matéria orgânica, e podem ser consideradas naturais. Entretanto, em alguns casos aportes antrópicos excedem os níveis de *background* do intemperismo dos materiais rochosos descritos anteriormente. Segundo Selinus e Esbensen (1995), Matschullat, Ottenstein e Reimann (2000) e Galuszka (2006), pode-se entender por *background* geoquímico a “[...] concentração teoricamente natural de substâncias no meio ambiente, isento de fontes antrópicas de poluição, observando a variável temporal e espacial”.

Assim, é necessário que haja uma forma de separar os níveis naturais dos aportes antrópicos ou que conduzem a processos diferenciados, levando-se em consideração a variabilidade natural na composição dos sedimentos (SCHROPP, 1988). Segundo Clark et al. (2000), com esta finalidade muitos procedimentos foram propostos, tais como: normalização pela granulometria ou conteúdo de material fino (silte e argila); extrapolação pela curva de regressão; correção utilizando-se um mineral inerte; fracionamento e especiação elementar dos conteúdos sedimentares; e relação em função de um elemento conservativo (fator de enriquecimento). Cada um dos procedimentos propostos apresenta vantagens e desvantagens e é adequado que, para minimizar possíveis erros, se utilize sempre mais de um procedimento (HORTELLANI et al. 2008).

Independente do método escolhido para se estabelecer o *background* geoquímico é importante perceber que é impossível determiná-lo com uma certeza absoluta, uma vez que este representa uma gama teórica de valores que podem ser obtidos com diferentes métodos (GALUSZKA, 2006).

A normalização de elementos por uma fase carreadora, como Al ou Fe, ou mesmo por elementos intimamente relacionados a esta fase, como o lítio (Li), o escândio

(Sc) ou o cobalto (Co), tem sido empregada com bastante sucesso (WEN et al., 1998). Entretanto, para que um elemento possa ser considerado normalizador, ele deve também apresentar baixa mobilidade, ter origem predominantemente natural e refletir a variação granulométrica dos sedimentos.

O estudo de perfis sedimentares em ambientes aquáticos é bastante difundido graças à possibilidade de obtenção de registros históricos relacionados aos impactos das atividades humanas ocorridas. As informações que podem ser geradas remetem a períodos remotos, onde as características naturais do ambiente não foram modificadas pela atividade antrópica, até períodos recentes, fornecendo um panorama evolutivo dos processos de degradação ambiental (LI et al., 2000), permitindo deduzir as modificações a que os ambientes foram sujeitos e entender as formas de respostas a estas alterações para prever a situação no futuro (MARTINS; FIGUEIRA, 2008).

A concentração normalizada de elementos traço na base de testemunhos longos tem sido usada para verificar aportes de contaminação histórica nos estuários (ALEXANDER; CALDER; WINDOM, 1993), porém é importante ressaltar que diferentes regiões de um mesmo estuário podem possuir diferentes valores de *background*, e o ideal é que todo perfil sedimentar no qual se empregará esse tipo de normalização tenha recuperação (profundidade) suficiente para atingir sedimentos depositados anteriormente às possíveis ações antrópicas que se deseja verificar.

Muitos elementos e compostos são estudados em seus ciclos no sistema hídrico, porém outros são menos conhecidos em sua função ecológica, de modo que aprimorar esse conhecimento consiste em uma ação importante no contexto ambiental e oceanográfico de sistemas costeiros e marinhos. Estudos de elementos químicos cujas propriedades permitem seu uso como traçadores de origem e/ou reatividade tornam-se particularmente importantes para o entendimento dos processos que regem a distribuição dos elementos nas interfaces ecossistêmicas (ELDERFIELD et al., 1988).

1.3 GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS NOS SEDIMENTOS

São dez os constituintes maiores nos sedimentos marinhos: silício, titânio (Ti), alumínio, ferro, manganês, magnésio, cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K) e fósforo (P). Tais elementos são considerados formadores de rochas crustais (*CRFE – crustal rock forming elements*), sendo que suas concentrações quase sempre se apresentam acima de 1000 mg kg⁻¹ nas matrizes sedimentares, podendo ocorrer amplas variações nos seus conteúdos relativos. A proporção entre os constituintes maiores dos sedimentos pode ser usada, dentre outras aplicações, para classificá-los quanto a suas fontes, principalmente através de diagramas ternários de seus óxidos (HOLLINSON, 1993).

Tais constituintes possuem, ainda, importante papel quando empregados junto a elementos traço na identificação e também na quantificação de processos que ocorrem nos sistemas ambientais.

Elementos traço podem ser definidos, em termos geoquímicos, como aqueles cuja concentração nas rochas é inferior a 1000 mg kg^{-1} . A maioria é classificada como incompatível em relação aos elementos maiores que formam os minerais do manto terrestre: Si, Al, Fe, Mg e Ca (*MRFE – mantle rock forming elements*). Cabe ressaltar que o termo “elementos incompatíveis” é utilizado para se referir aos elementos incompatíveis em relação aos minerais do manto terrestre, sendo que a crosta terrestre geralmente apresenta uma maior concentração destes em relação ao manto. Enquanto elementos com raio iônico (r_i) pequeno e carga (Z) relativamente baixa tendem a ser compatíveis e se encaixar mais facilmente na estrutura cristalina de minerais comuns no manto, como acontece, por exemplo, com o níquel (Ni) na olivina e o cromo (Cr) no clinopiroxênio, no caso dos elementos incompatíveis, durante o magmatismo, devido ao fato destes possuírem maior raio iônico, eles não são facilmente acomodados nas estruturas cristalinas, sendo particionados para o magma residual, concentrando-se nas fases de cristalização tardia. Tais elementos dificilmente formam seus próprios minerais, podendo ser incorporados na rede cristalina de minerais hospedeiros (FIGUEIREDO, 1985; HOLLINGSON, 1993).

O comportamento geoquímico dos elementos é fortemente influenciado por suas razões Z/r_i , e a esta propriedade se dá o nome de “campo de força” ou potencial iônico.

Vários grupos de elementos na tabela periódica são de particular interesse geoquímico. Alguns destes grupos incluem tanto elementos maiores quanto elementos traço, e entre os principais encontram-se: os elementos terras raras (ETR); a primeira série dos metais de transição: titânio, vanádio (V), cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre (Cu) e zinco (Zn); os actínídeos tório (Th) e urânio (U); e os elementos: rubídio (Rb) e cézio (Cs); estrôncio (Sr) e bário (Ba); zircônio (Zr) e háfnio (Hf); e nióbio (Nb) e tântalo (Ta). Esses pares de elementos possuem comportamento geoquímico similar devido ao fato de suas razões Z/r_i serem muito próximas.

1.4 OS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Segundo recomendações da Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os ETR compreendem os elementos da *série do lantânio*, acrescidos do ítrio (Y) e do escândio. O termo *série do lantânio* é empregado para os elementos de número atômico de 57 a

71, ou seja, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), e o termo *lantanídeos* se refere aos elementos de número atômico de 58 a 71, ou seja, do cério (Ce) ao lutécio.

Os elementos terras raras são tipicamente classificados em subgrupos. Os membros de baixo número atômico da *série do lantânio* são denominados elementos terras raras leves (ETRL), aqueles com os números atômicos maiores, os elementos terras raras pesados (ETRP), e os membros intermediários, do samário (Sm) ao térbio (Tb), são conhecidos como elementos terras raras intermediários (ETRI). O elemento ítrio, apesar de seu número atômico pequeno, comporta-se como um ETRP devido ao seu raio atômico ser similar ao do elemento hólmio, e, portanto está incluído neste subgrupo. O elemento escândio, por ser significativamente diferente em seu comportamento quando comparado aos demais ETR, não está incluso em nenhum subgrupo. O elemento promécio (Pm), lantanídeo de número atômico 61, ocorre na natureza em concentrações extremamente baixas nos minerais de urânio como consequência da fissão espontânea do ^{238}U (SOUZA FILHO; SERRA, 2014), não possuindo isótopos com meia vida superior a 20 dias, e também não está incluso em nenhum subgrupo (tabela 1).

Escândio, ítrio e lantânio estão posicionados como primeiros membros das séries de transição da tabela periódica, em que os elétrons ocupam os orbitais externos 4s, 5s e 6s, antes do preenchimento dos orbitais internos 3d, 4d e 5d, respectivamente. Para os elementos de número atômico superior ao do lantânio, os elétrons são preferencialmente adicionados à camada 4f, constituindo, desta forma, a primeira série de transição interna. Como são 7 orbitais 4f, cada um com capacidade para 2 elétrons, existem 14 elementos nessa região (do cério ao lutécio), o que justifica a não inclusão do lantânio entre os lantanídeos, embora este elemento apresente propriedades similares aos adjacentes (MOELLER, 1985). Assim, a grande semelhança no comportamento químico destes elementos se deve ao fato de que as diferenças em suas estruturas eletrônicas envolvem os elétrons internos que ocupam o orbital 4f, enquanto são os elétrons exteriores, que ocupam os orbitais s e p (e algumas vezes d), que são envolvidos em ligações químicas com outros átomos (FIGUEIREDO, 1985).

Tabela 1. Relação dos ETR, seus respectivos símbolos, números atômicos, configuração eletrônica e classificação em subgrupos. Modificado de Henderson (1984).

Elemento	Símbolo	Número atômico	Configuração eletrônica	Classificação em subgrupos
Escândio	Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	Elementos terras raras não incluídos em subgrupos
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	
Lantânio	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	Elementos terras raras leves (ETRL)
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ² 6s ²	
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	Elementos terras raras intermediários (ETRI)
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	Elementos terras raras pesados (ETRP)
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	
Íterbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	
Ítrio	Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	

O aumento de carga no núcleo ao longo da série dos lantanídeos provoca uma contração dos vários orbitais, especialmente os orbitais 5s e 5p. Isso leva a um suave decréscimo do raio iônico dos ETR com o aumento do número atômico, mais pronunciado entre o Nd e o Sm, e o Gd e Tb, num efeito conhecido como a “*contração dos lantanídeos*” (figura 2).

A variação regular do raio iônico dos ETR trivalentes é de enorme importância no seu comportamento químico. Como uma das consequências da contração dos lantanídeos, cada elemento deste grupo possui características muito semelhantes às de seus vizinhos de número atômico próximo, porém diferentes para aqueles com números atômicos distantes.

Apesar de os ETR se mostrarem trivalentes na maioria de suas condições geológicas, um pequeno número de ETR também ocorre naturalmente em outros estados de oxidação, em função da variação no potencial redox: o Ce⁺⁴ e o Eu⁺². O Eu⁺² por possuir um elétron a mais que o Eu⁺³ recebe um menor poder de atração do núcleo sobre suas camadas eletrônicas, fazendo com que ele possua um maior raio iônico. O mesmo acontece com o Ce⁺⁴, que por possuir um elétron a menos que sua especiação

trivalente recebe em suas camadas eletrônicas uma maior força de atração do núcleo, o que faz com que seu raio iônico seja menor. Estes dois elementos têm suas características de reatividade alteradas em função de seus estados de oxidação, o que pode alterar suas abundâncias relativas em comparação com seus vizinhos trivalentes.

A essa alteração na abundância se dá o nome de “anomalia”. Caso a abundância de Ce e Eu seja ligeiramente superior àquela esperada em comparação aos seus vizinhos trivalentes, é chamada de positiva. Por outro lado, se a abundância observada for inferior à esperada, é chamada de negativa. Tais anomalias podem ser observadas graficamente ou calculadas, como será visto no capítulo 4.

Figura 2. Variação do raio iônico com o aumento do número atômico dos ETR trivalentes, Eu^{+2} e Ce^{+4} : o efeito da “contração dos lantanídeos”. Modificado de Henderson (1984), com valores de raio iônico extraídos de Shannon (1976) para número de coordenação VI.

Os ETR são assim chamados porque a maioria deles foi originalmente obtida na natureza como óxidos de minerais considerados raros nos séculos XVIII e XIX. Devido a sua alta reatividade e semelhança química, estes elementos não puderam ser separados eficientemente até o século XX. Na verdade, os ETR não são tão incomuns na natureza como o seu nome indica. O cério, lantanídeo mais abundante, está presente na crosta terrestre em concentrações mais elevadas que o cobre ou o chumbo (Pb). A maioria dos ETR é encontrada na natureza em teores que superam as concentrações de estanho e molibdênio, sendo que mesmo os menos abundantes, túlio (Tm) e lutécio, são tão comuns quanto o bismuto (Bi) e mais comuns que cádmio (Cd) e selênio (Se), elementos estes que não são considerados raros (ABRÃO, 1994).

De forma geral, os elementos lantanídeos com baixo número atômico são mais abundantes na crosta da Terra do que aqueles com alto número atômico. No entanto, estes elementos representam um marcante exemplo da regra de Oddo-Harkins, ou seja, os elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar, como podemos observar na tabela 2 e na figura 3, devido à maior estabilidade de seus núcleos atômicos (FIGUEIREDO, 1985).

Tabela 2. Relação dos ETR, seus respectivos símbolos, massas atômicas, valências em condições geológicas naturais, raios iônicos para número de coordenação VI segundo Shannon (1976), e abundância na crosta superior da Terra segundo Wedepohl (1995).

Elemento	Símbolo	Massa atômica	Valência	Raio iônico (Å)	Abundância na crosta superior (mg kg ⁻¹)
Lantânio	La	138,9	La ⁺³	1,032	30
Cério	Ce	140,12	Ce ⁺³	1,01	64
Praseodímio	Pr	140,91	Pr ⁺³	0,99	7,1
Neodímio	Nd	144,24	Nd ⁺³	0,983	26
Promécio	Pm	-	-	-	-
Samário	Sm	150,36	Sm ⁺³	0,958	4,5
Európio	Eu	151,96	Eu ⁺³	0,947	0,88
Gadolínio	Gd	157,25	Gd ⁺³	0,938	3,8
Térbio	Tb	158,92	Tb ⁺³	0,923	0,64
Disprósio	Dy	162,5	Dy ⁺³	0,912	3,5
Hólmio	Ho	164,93	Ho ⁺³	0,901	0,8
Érbio	Er	167,26	Er ⁺³	0,89	2,3
Túlio	Tm	168,93	Tm ⁺³	0,88	0,33
Ítérbio	Yb	173,05	Yb ⁺³	0,868	2,2
Lutécio	Lu	174,97	Lu ⁺³	0,861	0,32
Ítrio	Y	88,91	Y ⁺³	0,9	N.A.
Cério	Ce	140,12	Ce ⁺⁴	0,87	64
Európio	Eu	151,96	Eu ⁺²	1,17	0,88

N.A. - não avaliado

Como uma das consequências da contração dos lantanídeos, cada elemento deste grupo possui características muito semelhantes às de seus vizinhos de número atômico próximo, porém diferentes daqueles com números atômicos distantes.

Outra peculiaridade com relação à abundância e distribuição dos lantanídeos é que a concentração dos elementos decresce com o aumento do número atômico em praticamente todos os sistemas geológicos (figura 3).

Figura 3. Concentrações de ETR em diferentes matrizes naturais. Efeito Oddo-Harkins (zigue-zague) e decréscimo da concentração com o aumento do número atômico (eixo de concentração em escala logarítmica). Modificado de Henderson (1984) e Piper e Bau (2013).

Os ETR são classificados como elementos incompatíveis e podem ser incorporados à rede cristalina de minerais comuns, principalmente por substituição.

Segundo Neumann (1966) a disponibilidade de elementos com força de ligação, carga e principalmente raio iônico adequado para ocupar determinada posição estrutural fornecem a maior contribuição para o fracionamento entre os ETR nos processos de formação de rocha. O fracionamento pode ser definido, neste caso, como a mudança relativa na composição da partícula ou da solução para um grupo de elementos traço durante as reações geoquímicas.

Substituições dos ETR trivalentes são observadas para Ca^{+2} (1,00 Å), Th^{+4} (0,94 Å), Y^{+3} (0,90 Å), U^{+4} (0,89 Å), Mn^{+2} (0,83 Å) e Zr^{+4} , cátions grandes, com raios próximos aos apresentados pelos ETR, com exceção do Zr^{+4} , relativamente menor (0,72 Å). O Eu^{+2} (1,17 Å) pode substituir Pb^{+2} (1,19 Å), Sr^{+2} (1,18 Å), Na^{+} (1,02 Å) e Ca^{+2} (1,00 Å). A ampla variação de raios iônicos entre os ETR trivalentes faz com que alguns minerais realizem captação seletiva de um ETR particular. A substituição de um cátion de diferente carga por um ETR trivalente (ou vice versa) requer um mecanismo de

compensação de carga. A substituição de um ETR trivalente por Ca^{+2} , por exemplo, envolve a troca de Al^{+3} por Si^{+4} ou adição de um ânion em uma posição intersticial na estrutura cristalina do mineral (TAYLOR, 1972; HENDERSON, 1984).

Durante o magmatismo, à medida que aumenta o raio iônico dos ETR estes se tornam mais incompatíveis, ou seja, os coeficientes de distribuição mineral/fusão destes elementos são cada vez menores, fazendo com que os ETRP adentrem preferencialmente nas posições do cálcio e que os ETRL se particionem para as fases cristalinas mais tardias e no magma residual. Evidencia-se, portanto, elevado fracionamento de ETR no ambiente magmático, fazendo com que as rochas crustais sejam enriquecidas em ETRL em comparação ao manto. O Y apresenta comportamento semelhante aos ETRP no magmatismo devido ao seu raio iônico similar ao destes elementos (0,90 Å) e o Sc, devido ao seu raio iônico bastante inferior (0,74 Å), é capturado principalmente por retículos contendo ferro, fazendo com que ocorra um empobrecimento de sua concentração durante a cristalização fracionada. O Eu^{+2} e o Ce^{+4} apresentam comportamento geoquímico coerente com o de elementos que possuem campos de força próximos aos seus (HENDERSON, 1984).

ETR formam minerais constituídos por óxidos, haletos, carbonatos, fosfatos e silicatos, com quantidades menores de borato e arsenato, no entanto não formam sulfetos. Os principais minerais que os alojam são a titanita, apatita, zirconita e granada. Ocorrem também de uma forma mais concentrada em alguns tipos de pegmatitos graníticos e sieníticos, carbonatitos e alteritas. Nas rochas ígneas os minerais concentradores de ETR são a alanita, monazita e xenotima, estes últimos podendo existir de forma concentrada em fases detríticas por apresentarem estrutura cristalina forte (HENDERSON, 1984; MORTEANI; PREINFALK, 1996; ABD EL-NABY; SALEH, 2003). Na tabela 3 são apresentados os principais minerais contendo ETR.

Tabela 3. Principais minerais contendo ETR. Adaptado de Henderson (1984).

Mineral	Fórmula	Sistema cristalino	Tipo
Apatita	$(\text{Ca,Ce})_5((\text{P,Si})\text{O}_4)_3(\text{O,F})$	Hexagonal	Fosfatos
Monazita	$(\text{Ce,Y})\text{PO}_4$	Monoclínico	
Xenotima	YPO_4	Tetragonal	
Alanita	$(\text{Ca,Ce,Th})_2(\text{Al,Fe,Mn,Mg})_9(\text{SiO}_4)_9\text{OH}$	Monoclínico	Silicatos
Cerita	$\text{CaCe}_6\text{Si}_9\text{O}_{19}$	Trigonal	
Gadolinita	$\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	Monoclínico	
Zirconita	$(\text{Zr,Th,Y,Ce})\text{SiO}_4$	Tetragonal	
Branerita	$(\text{U,Ca,Fe,Y,Th})_9(\text{Ti,Si})_5\text{O}_{16}$	Monoclínico	Óxidos
Euxenita	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	Ortorrômico	
Fergusonita	$(\text{Y,Ce,U,Th,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$	Tetragonal	
Pirocloro	$(\text{Na,Ca,Ce})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	Cúbico	
Samarskita	$(\text{Y,Ce,U,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	Ortorrômico	
Fluorcerita	CeF_3	Hexagonal	Haletos
Baestnaesita	CeFCO_3	Hexagonal	Fluorcarbonatos

As principais causas da variação na distribuição de ETR são as estruturas dos minerais e as condições paragenéticas nas quais os minerais foram formados. Minerais com altos números de coordenação (10 a 12) selecionam ETRL enquanto minerais com baixos números de coordenação (6) são ETRP seletivos, sendo que minerais com números de coordenação intermediários (7 a 9) possuem composição mais complexa. Enquanto rochas ígneas podem conter centenas de mg kg^{-1} de ETR, distribuídos entre minerais maiores e acessórios, feldspatos mostram uma pronunciada anomalia positiva de európio, que pode reduzir-se em condições naturais (Eu^{+3} para Eu^{+2}), sendo que a estrutura do feldspato aceita prontamente o Eu^{+2} , em contraste com os ETR trivalentes que são incompatíveis com o este mineral, resultando em excesso de Eu em relação aos ETR de número atômico adjacente. Em rochas graníticas, granodioritos e quartzomonzonitos, os ETR estão concentrados principalmente em minerais acessórios como a apatita, a monazita e a zirconita, com uma pronunciada anomalia negativa de Eu (FREY et al. 1968; ALBUQUERQUE, 1978; MUECKE; PRIDE; SARKAR, 1979; SIAL; FIGUEIREDO; LONG, 1981; HENDERSON, 1984).

Apesar de tidos como elementos de mobilidade extremamente baixa, vários autores mostraram que os ETR podem ser mobilizados durante o intemperismo químico tanto em áreas quentes e úmidas quanto em ambientes frios e secos (BALASHOV et al., 1964; BURKOV e PODPORINA, 1967; ROALDSET e ROSENQVIST, 1971; RANKIN e CHILDS, 1976; MAKSIMOVIC e ROALDSET, 1976; NESBITT, 1979).

O principal interesse na distribuição de ETR em sedimentos detríticos, sobretudo de baixa granulometria, partiu da expectativa que estes representassem valores médios de sua abundância relativa na crosta terrestre superior (GOLDSCHMIDT, 1938). Estudos da distribuição de ETR em amostras coletadas de uma variedade de ambientes geológicos ao redor do globo, como os realizados por Wildeman e Haskin (1973), Ronov et al. (1974), Cullers et al. (1975), Nance e Taylor (1976), Nance (1977), Bavington e Taylor (1980), Taylor e McLennan (1981), Boak, Dymek e Gromet (1982), Boak (1983), McLennan, Taylor e McGregor (1984), Ross, Guevara e Arribére (1995) Chaillou, et al. (2006), Aksentov e Sattarova (2015), entre outros, mostraram que compostos sedimentares pós-arqueanos possuem padrões de distribuição de ETR relativamente uniformes. Tal uniformidade se dá principalmente em decorrência da mistura ocasionada através de repetidos ciclos de erosão.

Como consequência da mobilidade relativamente baixa dos ETR durante o intemperismo, as rochas sedimentares refletem naturalmente os teores em ETR dos minerais de suas rocha fonte, e consequentemente, os processos pelos quais os minerais formados foram incorporados nestas fontes. Tais elementos têm sido amplamente utilizados em estudos de proveniência sedimentar e como traçadores de alterações ambientais. É importante, entretanto, salientar que os ETR podem sofrer transformações em seu perfil de distribuição ao longo do transporte e deposição, especialmente na laterização e na formação mineral secundária, e isso pode dificultar a interpretação de sua origem (NESBITT; MARKOVICS, 1977; VAN DER WEIJDEN; VAN DER WEIJDEN, 1995; KOPPI, 1996).

Rochas sedimentares geralmente apresentam maior abundância de ETR nos filosilicatos (grupo das argilas e micas) que nas areias e carbonatos. Isso se deve não pelos ETR se concentrarem nestas frações, mas sim por se adsorverem em suas superfícies nos processos de intemperismo, assim como o fazem outros metais traço, como visto anteriormente. Ressalta-se que o processo físico de triagem de sedimentos pode determinar o conteúdo de ETR de depósitos sedimentares e se os ETR estão concentrados em uma ou mais frações de tamanho de grão, como mostrou Roaldset (1979), salientando que minerais detríticos de granulometria fina ($< 63 \mu\text{m}$) podem ser significativos na determinação do conteúdo total de ETR em sedimentos continentais relativamente pouco triados.

1.5 APLICAÇÃO DE ETR EM ESTUDOS ESTUARINOS, COSTEIROS E OCEÂNICOS

Devido à mudança sistemática no comportamento apresentado por cada um dos ETR, ocasionada pela *contração dos lantanídeos*, e a consequente mudança de raio iônico em elementos com características químicas semelhantes, a abundância relativa

de tais elementos em diferentes tipos de águas e sedimentos possui padrões de fracionamento que são utilizados para estudar geoquímica em sistemas aquáticos e sedimentares (ELDERFIELD; GRAVES, 1982; LEYBOURNE et al., 2000; YUSOF; AKYIL; WOOD, 2001; SHIELDS; STILLE, 2001; HANNIGAN et al., 2010). O ciclo geoquímico oceânico dos ETR, e o comportamento destes elementos frente aos diversos processos marinhos tem sido estudado há pelo menos quatro décadas.

Com relação ao aporte de ETR ao meio marinho, o trabalho clássico de Martin, Hogdahl e Philippot (1976) mostrou que o fluxo destes elementos pouco solúveis é dominado por partículas que chegam através dos rios, com apenas uma pequena fração do material sendo transportado na forma dissolvida. O transporte eólico de partículas continentais e o hidrotermalismo submarino mostram contribuições de importância local (ELDERFIELD; GRAVES, 1982).

Posteriormente, os trabalhos de Hoyle et al. (1984), Goldstein e Jacobsen (1988), Elderfield, Upstill-Goddard e Sholkovitz (1990), Sholkovitz (1993), Sholkovitz, Lading e Lewis (1994) e Sholkovitz (1995), mostraram uma forte remoção de ETR das águas para as partículas e os sedimentos nos ambientes estuarinos como resultado de processos de floculação e coagulação junto aos colóides de Fe e à matéria orgânica.

Murphy e Dymond (1984) constataram que a fração destes elementos que atinge o oceano na forma dissolvida pode ainda ser removida das águas marinhas superficiais por adsorção ao material particulado em suspensão, até mesmo por partículas grandes e de rápido afundamento, revestidas de matéria orgânica ou oxi-hidróxidos de Fe/Mn, com possível posterior dessorção pela oxidação de partículas biogênicas ao longo de seu afundamento para águas mais profundas, ou na interface água-sedimento.

A saída dos ETR dos oceanos se dá predominantemente pelo enterro de partículas contendo ETR adsorvido, majoritariamente argilominerais, oxi-hidróxidos de Fe e Mn e fosfatos biogênicos de ETR, com precipitação de minerais autígenos tendo menor importância. Após o enterro dos sedimentos, a mobilidade dos ETR é assumida como muito baixa (McLENNAN, 1989).

A figura 4 representa uma visão geral do ciclo geoquímico oceânico dos ETR. Este ciclo se caracteriza por entradas, que podem ser episódicas (cinzas vulcânicas, por exemplo), sazonais (deposição atmosférica), ou de longo prazo (fluxo de rios, descarga de águas subterrâneas, fontes hidrotermais submarinas), bem como por saídas, geralmente relacionadas aos processos que contribuem para a remoção de ETR da fase aquosa para as partículas, podendo eventualmente sofrer processos diagenéticos. O ciclo descrito inclui apenas parcialmente a contribuição biológica pelos processos de absorção e remineralização de organismos marinhos, e negligencia

qualquer contribuição antrópica, embora esta já tenha sido relatada por diversos autores, e será tratada em um próximo capítulo deste trabalho.

Figura 4. Esquema simplificado do ciclo hidroggeoquímico oceânico dos ETR, sendo 1) aporte de partículas eólicas de origem continental (deposição atmosférica), 2) aporte de cinzas vulcânicas, 3) aportes fluviais, 4) processos de floculação, coagulação e dissolução, 5) descarga de águas subterrâneas, 6) trocas com as margens oceânicas, 7) processos de sorção (adsorção/dessorção), 8) absorção biológica e remineralização, 9) processos de coprecipitação - nódulos de Fe e Mn, 10) aporte submarinos hidrotermais. Adaptado de Rasmussen et al. (1998) e Rousseau (2013).

Embora, como visto acima, o ciclo oceânico dos ETR pareça simples o bastante para permitir explicações adequadas para suas variações espaciais observadas (ARSOUZE et al., 2007; 2009), é grande a complexidade dos processos que atuam nas interfaces geográficas, como por exemplo os estuários, caracterizados por grandes e rápidas variações nos gradientes físicos e químicos, e às condições locais como o transporte advectivo, mudanças nas condições redox do meio, mistura de águas doces e salinas e descarga de águas subterrâneas. Tais processos controlam a distribuição e o fluxo destes elementos através da retenção junto às margens oceânicas e sua exportação para o mar adjacente (SHOLKOVITZ; EDERFIELD, 1988; SHOLKOVITZ, 1995; HUETTEL; ZIEBIS; FORSTER, 1996; HUETTEL et al., 1998;

MOORE, 1999; SHOLKOVITZ; SZYMCAK, 2000; JAHNKE; ALEXANDER; KOSTKA, 2003; CHARETTE; BUESSLER, 2004; CHARETTE; SHOLKOVITZ; HANSEL, 2005; LAWRENCE; KAMBER, 2006; HANNIGAN et al., 2010). Desta forma, o estudo da ETR na interface continente-oceano requer uma abordagem multidisciplinar (ROUSSEAU, 2013).

Segundo Sholkovitz (1995), a concentração e o fracionamento de ETR ao longo de rios e estuários são dependentes principalmente do pH, da presença de material particulado e coloidal e matéria orgânica dissolvida. Águas que apresentam valores elevados de pH possuem menores concentrações de ETR em solução, ocorrendo enriquecimento de ETRP em relação aos ETRL, devido ao fato dos ETRP formarem complexos orgânicos e inorgânicos um pouco mais solúveis que os ETRL. Consequentemente, no material particulado e nos sedimentos ocorre o aumento relativo de ETRL, que se adsorvem a partículas de oxi-hidróxidos de ferro e manganês, minerais argilosos ou precipitam-se na forma de fosfatos de ETR (BYRNE; KIM, 1990; 1993; SHOLKOVITZ, 1995; BYRNE; LIU; SCHIJF, 1996, RASMUSSEN et al., 1998, LAWRENCE; KAMBER, 2006). Como resultado, temos uma diferença na distribuição relativa destas duas frações de ETR em ambos os compartimentos.

Mudanças nas condições redox dos sedimentos estuarinos e marinhos podem ser acompanhadas por meio da variação nas abundâncias de hidróxidos de ferro e manganês (FROELICH et al., 1979; ALLER, 1980; BURDIGE, 1993), e também pela sensibilidade do cério e do európio a estas mudanças (HANNIGAN et al., 2010).

O comportamento redox do cério é bem conhecido, uma vez que o esgotamento deste elemento na forma dissolvida ocorre quando o Ce^{+3} é oxidado à Ce^{+4} insolúvel particulado, o que leva a um aumento nas concentrações de cério em relação aos seus vizinhos lantânio e praseodímio, nos sedimentos. Por outro lado, o esgotamento de cério nos sedimentos pode ser causado pela redução do Ce^{+4} ao mais solúvel Ce^{+3} , ocorrendo o enriquecimento nos teores de cério dissolvido (HANNIGAN et al., 2010). Além do cério, o európio também possui um comportamento sensível às condições redox, sendo que o enriquecimento de európio em águas marinhas está associado à ocorrência de atividades hidrotermais, o que leva o Eu^{+3} a se reduzir para Eu^{+2} (EREL; STOLPER, 1993; SHOLKOVITZ et al., 1994). Enriquecimento nos teores relativos de Eu em sedimentos estuarinos pode ocorrer devido à baixa taxa de dissociação de complexos Eu-húmicos em potenciais hidrogeniônicos levemente alcalinos comuns nestes ambientes (BENES et al., 2003) ou pela remoção através de adsorção de complexos orgânicos de Eu de águas sob condições redutoras (McLENNAN, 1989; EREL; STOLPER, 1993; JOHANNESSON et al., 2004).

Segundo Schäfer et al. (2016), atualmente os ETR são considerados contaminantes inorgânicos emergentes por possuírem uma crescente relevância como elementos críticos de tecnologia. Ademais, os ETR podem se concentrar em subprodutos de processos de beneficiamento de minérios, principalmente na mineração de rochas fosfáticas, e serem carregados para os cursos fluviais, tendo os estuários como possíveis sistemas receptores. As funções, efeitos e destinos ambientais destes elementos ainda são pouco estudados, fazendo com que pesquisas sobre sua distribuição no passado e no presente sejam de interesse para a ciência costeira e estuarina.

Como visto, a composição dos sedimentos é resultado de diversos processos complexos, incluindo a proveniência sedimentar, a granulometria e a mobilidade física e química das partículas, o conteúdo em matéria orgânica e a química da água onde as partículas se encontram. Em virtude de os sedimentos possuírem grande capacidade de retenção de oligoelementos e poluentes em sistemas aquáticos, mesmo quando estes componentes apresentam baixas concentrações nas águas, o estudo das características dos ETR, além de sua partição, quando relacionado a teores de outros parâmetros ambientais aquáticos e sedimentares como granulometria, nutrientes (C, N e P), matéria orgânica, metais traço, entre outros, pode indicar o enriquecimento, a origem e as condições nas quais estes elementos sofreram os processos de ciclagem, apontando o grau de influência natural e antrópica nos sistemas considerados, contribuindo assim à avaliação ambiental e a gestão dos sistemas costeiros.

A região costeira é o destino para produtos originados no intemperismo e também por ação antrópica. Neste cenário, alterações nos ciclos biogeoquímicos de muitos elementos podem ser verificadas por meio de desequilíbrio entre as proporções elementares em relação à crosta terrestre, na distribuição e espalhamento horizontal do sistema estuarino para a plataforma, onde processos de retenção, normalmente observados até a zona de mistura, podem romper as fronteiras e atingir partes mais distantes da referência emersa, e também na variação cronológica, observada em estudos de perfis sedimentares. Assim, os ETR podem ser vistos como ferramentas bastante úteis à avaliação da qualidade ambiental, com especial ênfase em processos de transporte e processos na interface continente/oceano, bem como, podem ajudar a avaliar a influência das atividades atuais diante de conteúdos pretéritos, considerando o maior conhecimento de seu comportamento em zonas costeiras, com base neste estudo aplicado em regiões com diferentes graus de influência antrópica.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo integrado sobre a abundância, a proveniência e os padrões de distribuição elementar, com ênfase em ETR, em sedimentos do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) e ambientes contíguos, considerando os diferentes cenários de impacto e de conservação ambiental presentes nos diversos setores de um único sistema, buscando evidenciar processos de transporte e distribuição de materiais, bem como o registro de processos pretéritos na região sul do sistema, considerada mais preservada, verificando assim o potencial desta ferramenta na avaliação de aportes naturais e antrópicos de material em sistemas hídricos costeiros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as condições hidroquímicas atuais do sistema em estudo, distinguindo os setores segundo a distribuição dos parâmetros: transparência, turbidez, material particulado em suspensão em suas frações total e orgânica, temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH, nitrato dissolvido, nitrito dissolvido, N-amoniacal, fósforo inorgânico dissolvido, carbono orgânico dissolvido, clorofila-a e feopigmentos, e evidenciando processos biogeoquímicos diferenciados ao longo do complexo.
- Caracterizar os sedimentos ao longo do sistema de estudo quanto as suas características texturais, conteúdos de carbonato biodetrítico e matéria orgânica, de modo a associar ao conteúdo total de elementos e ao seu potencial de sorção, ou seja, sua interatividade com o meio adjacente e consequente compreensão da distribuição dos ETR.
- Realizar associações entre os ETRs e os demais parâmetros ambientais, incluindo os metalóides fósforo, arsênio e antimônio, e os metais alumínio, bário, cálcio, cádmio, cobalto, cromo, cério, ferro, mercúrio, chumbo, rubídio, escândio, zinco, háfnio, zircônio, tório e urânio, para melhor conhecer os processos naturais que dominam as suas distribuições e as possíveis ações antrópicas na região.
- Associar a variação do conteúdo de ETR nos sedimentos aos diferentes setores, de modo a elucidar os processos de retenção-exportação e suas variações no

sistema em estudo, estabelecendo associações entre diversos ETR como razões, normalizações, fator de enriquecimento, anomalias de Ce e Eu e outros.

- Verificar a possível vulnerabilidade do sistema a potenciais aportes antrópicos de ETR.
- Avaliar o potencial da aplicação dos ETR como ferramenta na avaliação de impacto ambiental em zonas costeiras e também em estudos de processos pretéritos, bem como de transferência de material continente-oceano por meio do conjunto de informações ambientais geradas nesse estudo.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1 LOCALIZAÇÃO E COMPARTIMENTAÇÃO GEOGRÁFICA

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) representa uma grande porção da costa sul de São Paulo, com localização entre as latitudes de 24°50' e 25°40'S e longitudes de 47°20' e 48°20'W, ocupando uma área de aproximadamente 10.000 hectares (figura 5).

A região é constituída por um grupo de quatro ilhas: Ilha do Cardoso, ilha de Cananéia, Ilha Comprida e parte de Iguape, separadas entre si por pequenos estuários e canais de maré, com algumas lagoas costeiras e, no caso de Iguape, por um canal aberto pelo homem. O sistema possui três conexões com o oceano adjacente: uma ao norte, a barra de Icapara, e outras duas ao sul, a barra de Cananéia e a barra do Ararapira. Um estreito canal separa a Ilha Comprida do continente, sendo chamado de mar Pequeno ao norte e dividindo-se em mar de Cananéia (entre a Ilha Comprida e a ilha de Cananéia) e mar de Cubatão (entre a ilha de Cananéia e o continente) ao sul. Ao sul da ilha de Cananéia, a baía de Trapandé recebe grande parte da água marinha que entra no complexo. O canal do Ararapira é um corpo de água que separa o continente da Ilha do Cardoso, estreito e meandrante no trecho próximo as escarpas, e retilíneo junto ao pontal arenoso, e se estende da região mais meridional da baía de Trapandé até o extremo sul do estado de São Paulo, onde se liga ao mar aberto pela estreita e rasa barra do Ararapira.

O CELCI integra o Mosaico de Unidades de Conservação do Lagamar, reconhecido como Zona Núcleo da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica pela UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) desde 1992, e como Sítio do Patrimônio Natural da Humanidade desde 1999 (UNESCO, 2011).

Figura 5. Localização do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI). Regiões em cinza representam áreas urbanas.

3.2 FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO GEOLÓGICA

A região está assentada sobre uma planície costeira arenosa (ALMEIDA, 1964; 1976). Segundo Almeida e Carneiro (1998), a evolução geomorfológica da costa paulista foi condicionada, principalmente, por dois conjuntos de eventos. O primeiro conjunto de eventos relaciona-se às reativações tectônicas ocorridas durante o Mesozóico-Cenozóico, responsáveis pelos falhamentos que condicionaram toda escarpa da serra do Mar em seu soerguimento e pela subsidência da Bacia de Santos. O segundo relaciona-se com a sedimentação decorrente das sucessivas transgressões e regressões marinhas quaternárias.

3.3 BACIA DE DRENAGEM HIDROGRÁFICA

A bacia de drenagem que alimenta o sistema com água doce tem aproximadamente 23.350 Km², está inserida em sua grande maioria na Província Costeira, e em menores porções no Planalto Atlântico, apresentando relevo acidentado e amplos desníveis topográficos, e verte principalmente para o rio Ribeira de Iguape (ALMEIDA, 1964; 1976).

A faixa do denominado Cinturão Orogênico do Atlântico, onde se insere a bacia do Ribeira de Iguape, apresenta uma elevada complexidade litológica-estrutural, fruto de longas e intensas atividades tectônicas de magnitude regional, que ocorreram no pré-Cambriano médio e superior, com reativações tectogênicas de caráter epirogenético no Jura-Cretáceo e Cenozóico (SOUZA; TESSLER; GALLI, 1996; ROSS, 2002).

Com relação à geologia, a bacia do rio Ribeira está assentada sobre uma região com diferentes características, envolvendo três grandes domínios geológicos. De acordo com ROSS (2002), as terras mais altas da bacia do Ribeira de Iguape estão niveladas por uma extensa superfície morfológica pré-devoniana, cujos topos nivelam-se entre 850-950 metros, com relevo extremamente dissecado em forma de morros com vales muito entalhados e vertentes muito inclinadas, e que estão esculpidas nas rochas predominantemente dos tipos granitos, quartzitos, gnaisses graníticos, filitos, micaxistos, calcáreos, e dolomitos, e emergem deste nível de cimeira serras residuais sustentadas por granitos, quartzitos ou até mesmo por calcáreos mais resistentes à erosão, cujos topos se encontram preferencialmente entre 1050 a 1150m, onde se destaca a serra de Paranapiacaba em São Paulo, e Bocaina e Ouro Fino no Paraná. Este cenário representa o principal domínio geológico da bacia e drena regiões da província mineral de cobre, chumbo, prata e zinco, em litologias do Grupo Açungui. A partir dessa superfície de cimeira regional, a bacia do Ribeira perde altitude progressivamente na direção de sua foz, sempre definindo relevos muito dissecados em forma de morros íngremes esculpidos em rochas metassedimentares menos resistentes aos processos de intemperismo, com destaque para os filitos, micaxistos e calcáreos, que também se relacionam com a presença de jazidas minerais na região (SOUZA et al., 1996; CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 1999; ROSA (De La), 1999; GUIMARÃES, 2007).

Segundo Almeida (1964), naturalmente, cabem às áreas de filitos e xistos configurarem relevos baixos e abrigarem os principais rios subsequentes à cidade de Miracatu. Ainda segundo Almeida (op. cit), as principais escarpas da serra do Mar e Paranapiacaba, acham-se em sua maioria estabelecidas em rochas resistentes à erosão, sejam granitos ou gnaisses graníticos, enquanto que os vales subsequentes se

vem abrindo por erosão remontante, nas faixas de rochas menos resistentes. De acordo com Ross e Moroz (1997), a região do baixo Ribeira está relacionada aos processos tectogenéticos cenozóicos que, ao mesmo tempo que originaram degraus da serra do Mar e Paranapiacaba, produziram depressões tectônicas fechadas ou não, que receberam sedimentos continentais de transporte fluvial com fases de torrencialidade alternadas com fases mais equilibradas associadas ou não com alternâncias de climas secos e úmidos.

Nas terras baixas costeiras prevalecem os sedimentos arenosos inconsolidados de origem marinha e nas planícies interiores os depósitos fluviais recentes e depósitos aluviais e colúvio-aluviais não selecionados pleistocênicos das formações Pariquera-açu e Sete Barras, que sustentam níveis mais altos de terraços e topos de algumas baixas colinas posicionadas próximo ao eixo fluvial do Ribeira (ALMEIDA, 1976; ROSS, 2002).

Quanto à planície litorânea de Cananéia-Iguape, o principal fator associado à sedimentação refere-se às variações glácio-eustáticas quaternárias que fizeram ocorrer as sucessivas transgressões e regressões marinhas neste período, estudadas e divulgadas por Suguio e Martin (1976) e Suguio e Tessler (1984). Os depósitos são representados pela Formação Cananéia (Pleistoceno) e as formações Pariquera-Açu, Sedimentos Continentais Indiferenciados e Sedimentos Aluvionares (BESNARD, 1950; SUGUIO; MARTIN, 1978; ROSS, 2002).

A bacia hidrográfica do rio Ribeira abrange 32 municípios, sendo 9 no Estado do Paraná e 23 no Estado de São Paulo. As maiores cidades localizadas nesta bacia de drenagem são: Registro, Cajati, Iguape e Apiaí. Os seus principais cursos de água são os rios: Juquiá, Ribeira, Ribeira de Iguape, São Lourenço, Jacupiranga, Pardo, Turvo, Betary, Una da Aldeia e Itariri. Na bacia do rio Ribeira de Iguape encontram-se os reservatórios de Alecrim, Barra, França, Porto Raso, Salto de Iporanga e Serraria (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2008a e 2008b).

O rio Ribeira de Iguape é o único grande rio no Estado de São Paulo que corre diretamente para o oceano. Sua extensão é de 470 km, entre sua nascente, formada inicialmente pelos rios Ribeirinha e Açungui, localizada na vertente leste da serra de Paranapiacaba (Estado do Paraná) e sua foz no Oceano Atlântico, nas proximidades da cidade de Iguape (Estado de São Paulo). Seu principal tributário é o rio Juquiá, cuja desembocadura está localizada 10 km a montante da cidade de Registro (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2007). O perfil longitudinal mostra elevada declividade em sua porção localizada no estado do Paraná. Ao longo da divisa dos estados, o desnível é de mais 90 metros. Na cidade de Registro,

a 75 km da desembocadura, as cotas são geralmente inferiores a 20 metros, sendo que nos baixos terraços é inferior a 9 metros (SÃO PAULO, 1992).

Na porção norte do sistema, na região de Iguape, após a construção do canal artificial do Valo Grande, entre os anos de 1828 e 1852, parte do fluxo do rio Ribeira foi desviado para o mar Pequeno. Este canal, com extensão inferior a 4 km, foi construído originalmente com 4,4 metros de largura e 2 metros de profundidade, com o objetivo de facilitar o transporte entre a lagoa de Porto do Ribeira e a região do mar Pequeno, onde se localizava o porto responsável pelo escoamento dos produtos agrícolas e minerais produzidos no interior (TELEGINSKI, 1982; MORAES, 1997), porém, o carreamento de material terrestre de seu leito e suas margens, principalmente em circunstâncias de inundação do rio alargou o canal, iniciando o processo de assoreamento do porto e alterando as características ecológicas e físico químicas do mar Pequeno. Em agosto de 1978 o canal artificial do Valo Grande foi fechado, já com mais de 250 metros de largura e 8 metros de profundidade, através da construção de uma barragem que interrompia a intercomunicação do sistema fluvial com o sistema costeiro. Depois desta construção, o rio Ribeira de Iguape passou a direcionar todo o seu fluxo através do seu leito original. Com o rompimento da barragem em 1983, as águas do rio Ribeira voltaram a se dividir entre o Valo Grande e seu leito original. Este canal foi fechado e reaberto seguidas vezes, e desde 1995 encontra-se aberto. Atualmente, cerca de 70% da descarga do rio Ribeira é desviada para o mar Pequeno através do Valo Grande (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2008b), escavando e carreando uma grande quantidade de materiais em suspensão e sedimentos para o mar Pequeno (TESSLER, 2001), o que contribui para o aumento do aporte de nutrientes e contaminantes para o CELCI como um todo (BRAGA; CHIOZZINI, 2008; CHIOZZINI et al., 2010). Assim sendo, toda a região sofre um forte processo de assoreamento, que foi destacado pelo crescimento das fácies sedimentares e deposição de sedimentos finos, além de alterações de suas características ecológicas (BRAGA, 1995; FREITAS et al., 2006). Bérghamo (2000) estimou para a bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape, uma média anual de descarga de água doce no sistema estuarino-lagunar de $770 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, e as médias mensais: máxima (março) de $1.741 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e mínima (agosto) de $101 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (tabela 4). A descarga de sólidos diretamente no mar Pequeno, através do canal do Valo Grande, é estimada na ordem de $1.000.000 \text{ m}^3 \text{ ano}^{-1}$ de sedimentos finos em suspensão (GEOBRÁS, 1966).

Em sua porção sul, na região de Cananéia, a bacia de drenagem é constituída por uma pequena rede hidrográfica. Os principais contribuintes para o sistema são os rios que drenam a serra do Itapitangui (das Minas, Itapitangui, Taquari e Mandira, sendo os dois primeiros os mais importantes), com foz no mar de Cubatão e na porção interna

da baía de Trapandé; e os rios que drenam a serra do Subaúma (Cordeiro e Sorocaba), com foz na região sul do mar Pequeno. Segundo Bérghamo (2000), a descarga média anual destes rios é de $44,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, com médias mensais: máxima (março) $99,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e mínima (agosto) $5,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (tabela 4). Efeitos de maré são mais eficientes neste setor do CELCI, provocando uma constante renovação de água na região, de forma a minimizar a influência antrópica no sistema hídrico. A ausência de ocupação industrial e baixa quantidade populacional, que se ocupa sobretudo da pesca e do turismo, contribuem para um menor impacto antrópico neste setor do sistema. No entanto, não há sistema de tratamento de esgotos e disposição planejada no sistema hídrico, contribuindo a um enriquecimento orgânico. Tal enriquecimento aumenta consideravelmente no período de verão, devido ao aumento populacional e elevada precipitação (BRAGA; CHIOZZINI, 2008).

Tabela 4. Estimativas das médias mensais e anuais da descarga de água doce no CELCI, em $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$, adaptado de Bérghamo (2000).

Local	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Média
Q_{TB}	1606	1490	1741	922	498	331	202	101	436	521	561	833	770
Q_{IM}	92,2	85,5	99,8	52,9	28,6	19	11,6	5,8	25	29,9	32,2	47,8	44,2

Sendo:

Q_{TB} é a estimativa da vazão em Três Barras (rio Ribeira de Iguape);

Q_{IM} é a estimativa da vazão através do sistema Itapitanguí/das Minas.

O canal do Ararapira é a região costeira mais ao sul de São Paulo, fazendo divisa entre o estado e o norte do Paraná. Trata-se de uma área protegida, bastante preservada que praticamente não recebe interferências antrópicas diretas, cercada do lado do Paraná pelo Parque Nacional do Superagui, e na margem de São Paulo pelo Parque Estadual da Ilha do Cardoso. Este canal recebe aporte de águas doces originárias tanto da margem continental quanto da margem insular, mas não há registros quantitativos precisos desta descarga, considerada pequena. Na margem continental destacam-se os rios provenientes da serra do Itapanhapira (rio Capivarú, e os rios Iririú de Cima e Iririú de Baixo), enquanto na margem insular destacam-se os rios provenientes do maciço cristalino do Cardoso. Um canal de condições estuarinas, estreito e meandrante, chamado canal do Varadouro, escavado na década de 1950, liga a porção mais ao sul do canal do Ararapira até a baía dos Pinheiros, que por sua vez se liga à baía de Paranaguá (MIHÁLY; ANGULO, 2002). O canal do Ararapira sofre processos erosivos tanto em sua parte externa quanto na parte interna. Tessler et al.

(1990) observou que a desembocadura para o mar adjacente apresenta um processo contínuo de migração lateral no sentido SW, oposto ao da deriva litorânea predominante, e Angulo (1992), comparando fotografias aéreas, identificou um deslocamento da desembocadura de aproximadamente 1200 m entre 1953 e 1980. O canal do Ararapira assume uma configuração semelhante a um meandro fluvial em seu interior, com as forças hidrodinâmicas atuando na erosão da planície costeira em suas margens côncavas e promovendo deposição nas margens convexas (TESSLER; MAHIQUES, 1993; MIHÁLY; ANGULO, 2002).

3.4 CLIMA

A região está sob influência da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), que no período do verão possui maior intensificação da massa de ar tropical atlântica, formada pelo Anticiclone Tropical Atlântico (ATAS) com a ação de instabilidades e ventos alísios, que carregam a umidade para o continente. No inverno ocorre uma maior influência da massa de ar polar, oriundas do Anticiclone Polar Migratório, (APM), fazendo com que as temperaturas se reduzam (SANT'ANNA NETO, 1990; CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002; GUEDES, 2009). Segundo Cazzoli y Goya e Tessler (2000), essas massas de ar sofrem frequentes perturbações oriundas de sistemas frontais sob a forma de frentes frias, quentes e estacionárias, além de fenômenos localizados como a formação de centros de baixa pressão.

O regime subtropical, ao que está submetida a região, favorece a ocorrência de chuvas do tipo frontal, com precipitações de grande intensidade e duração (TESSLER 2001; GUIMARÃES, 2007)

O clima do litoral sul de São Paulo pode ser classificado como tropical úmido (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 1999).

A região de Iguape tem temperatura média anual na ordem de 21,5°C. A precipitação média anual é de 1.653 mm. Os afastamentos das temperaturas médias, índices pluviométricos e umidade relativa do ar, em relação às médias de longo período de observação, são relativamente pequenos, indicando uma regularidade do clima local (BÉRGAMO, 2000). Até mesmo as variações mensais destas grandezas são pequenas: a temperatura média mensal nos meses de inverno é pouco inferior a 18°C e a temperatura média nos meses de verão não ultrapassa 25°C. Quanto às variações na precipitação média ao longo do ano, nos meses mais secos, julho e agosto, a média

mensal varia entre 78 e 83,2 mm; nos meses mais chuvosos, de dezembro a março, a média mensal varia entre 157,6 e 229,8 mm (BARRERA-ALBA, 2004).

Na região de Cananéia o valor médio de temperatura do ar anual é de 21,4°C, sendo que em fevereiro ocorre a mais alta média mensal (25,2 °C), e em julho a mais baixa (17,7 °C). As chuvas são abundantes e frequentes e estão relacionadas com as estações do ano, com verões geralmente chuvosos e invernos secos, variando de 1.500 mm ano⁻¹ nos anos menos chuvosos a 3.500 mm ano⁻¹ nos anos mais chuvosos. (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 1999). O período chuvoso se estende de dezembro a abril, com uma média mensal de 200 mm; e o período mais seco, de maio a novembro, com valores médios mensais de 80 mm (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2008b).

3.5 VEGETAÇÃO

A região do Vale do Ribeira reúne cerca de metade de toda a vegetação nativa do estado de São Paulo, com uma das maiores áreas preservadas de Mata Atlântica (VELOSO; RANGEL FILHO; LIMA, 1991). Formações nativas do bioma da Mata Atlântica, como floresta ombrófila densa, floresta ombrófila mista, e campos de altitude, restingas e manguezais dominam a vegetação. Na planície do CELCI a vegetação predominante é a de mangues bem estruturados, com presença também de marisma e restinga (SUDELPA, 1987; CUNHA-LIGNON, 2001). Segundo Ab'Saber (2001), podem ser identificados seis faixas de ecossistemas neste ambiente: halófila-psamófila de transição, psamófila, arbustiva e herbácea psamófila, várzeas ciliares e maguezais descontínuos.

Junto aos núcleos urbanos de Iguape, da Ilha Comprida e da região do Baixo Vale do Ribeira há extensas áreas agrícolas que estão diretamente associadas a processos de desmatamento, erosão e assoreamento dos canais fluviais (AFONSO, 1999).

3.6 CIRCULAÇÃO

A circulação do CELCI é dirigida principalmente pela ação das ondas de maré, que entram pela barra de Cananéia, em maiores porções devido a maior profundidade e maior abertura geográfica para o oceano, e em menores porções pela barra de Icapara e pela barra do Ararapira, devido ao atual assoreamento na região e às baixas profundidades do local, respectivamente. A contribuição de água doce dos rios,

principalmente através do Valo Grande, na porção norte do sistema, também tem importante papel na circulação do Complexo.

O'Leary¹ (1920 apud MINIUSSI, 1959) foi o primeiro a registrar a região onde há um afloramento rochoso conhecido como "Pedra do Tombo" como o local no qual há o encontro das ondas de maré que adentram pela desembocadura norte (barra de Icapara) e pela desembocadura sul (barra de Cananéia).

Segundo Tessler e Souza (1998), quando a onda de maré enchente penetra no sistema, ao sul da região, ocorre uma divisão do fluxo com um dos ramos se propagando pelo Mar de Cubatão, enquanto o outro ramo se propagando pelo mar de Cananéia, sendo que ao norte da Ilha de Cananéia, na junção dos mares de Cubatão e Cananéia, recompõe-se o fluxo único, que se desloca rumo a Iguape, ao encontro do fluxo de enchente que penetrou no sistema pela desembocadura de Icapara, e que se propaga no sentido sul. Estas correntes de sentidos de propagação contrários acarretam, quando de seu encontro, o fenômeno hidrodinâmico conhecido como "tombo das águas". Tais autores, realizando um mapeamento textural dos sedimentos de superfície e analisando as marcas onduladas assimétricas observadas através de registros sonográficos, constataram que o sentido de inversão das correntes, a partir da estufa de maré, anteriormente atribuído imprecisamente à região da "Pedra do Tombo", na realidade está deslocado cerca de 10 km a sudoeste desta área.

No canal do Ararapira, o encontro das ondas de maré que adentram pelas barras de Cananéia e do Ararapira ocorre na sua porção meandrante.

A maré é do tipo mista, com predominância semi-diurna, sendo a altura média da maré de sizígia de 120 cm e de quadratura de 26 cm (MESQUITA; HARARI, 1983).

Segundo Miyao e Harari (1989), a propagação da onda de maré entre a barra de Cananéia e a barra de Icapara possui característica intermediária entre progressiva e estacionária, com amplitudes de maré de sizígia de aproximadamente 0,97 m, próximo ao tombo das marés, e 0,83 m, junto à cidade de Cananéia. Em condições de maré de quadratura, a amplitude é de 0,13 m para ambas localidades. Estes autores ainda afirmam que o conhecimento do comportamento da maré e das correntes de maré associadas no sistema estuarino é de importância fundamental, uma vez que a ação da maré é o principal responsável pelos processos de mistura e pelas trocas que se efetuam entre o oceano e o estuário, constituindo-se num agente efetivo no processo de transporte de sedimentos e na renovação das águas estuarinas no CELCI.

¹ O'LEARY, A. I. Barra do Una do Prelado à fronteira do Estado do Paraná. Relatório in Comissão Geográfica e Geológica do estado de São Paulo, Exploração do Litoral – 2º seção – 3ª parte: 9 – 13, 1920.

As correntes da região apresentam assimetria entre as camadas de superfície e de fundo nos instantes de reversão das marés, sendo que as correntes mais intensas são observadas em superfície nas vazantes, e junto ao fundo nas enchentes (MIYAO, 1977; MIRANDA, 1990; MIRANDA; MESQUITA; FRANÇA, 1995; BÉRGAMO, 2000; AGUIAR, 2005; PISETTA, 2006, PISETTA, 2010).

Mishima et al. (1985), realizaram medições de salinidade em torno da ilha de Cananéia entre os anos de 1973 e 1980 e observaram que o aumento do aporte de águas doces através do Valo Grande atinge o mar de Cananéia. No período em que o Valo Grande encontrava-se aberto, as salinidades mínimas variavam entre 1 e 23. Com a construção da barragem neste canal, em 1978, a variação das salinidades mínimas foi alterada para valores entre 15 e 33.

No período em que o Valo Grande esteve fechado, de 1978 a 1983, o sistema foi classificado, segundo o diagrama de estratificação-circulação proposto por Hansey e Rattray (1966) como parcialmente misturado e fracamente estratificado (Tipo 2a). Com a abertura da barragem e o aumento da introdução de água doce, o sistema foi então caracterizado como parcialmente misturado e altamente estratificado (Tipo 2b) em condições de maré de sizígia nas estações de verão, outono e primavera, retomando as características do Tipo 2a durante o inverno, período de menor pluviosidade e consequente menor vazão do canal do Valo Grande (MIRANDA et al., 1995; BÉRGAMO, 2000).

3.7 DINÂMICA SEDIMENTAR

Os sedimentos de fundo do CELCI são predominantemente arenosos, provindos da deposição arenosa dos ciclos oscilatórios do nível do mar, da erosão das margens e da ressuspensão, e sua distribuição se dá principalmente em função das correntes geradas pela maré, sendo que durante a maré enchente as águas marinhas que entram pelos fundos dos canais ressuspendem os sedimentos que são incorporados aos fluxos de vazante e redistribuídos em direção à desembocadura do sistema (BARCELLOS, 2005).

O aporte de sedimentos finos em suspensão ocorre através dos rios que drenam as serras ao sul e sudoeste da região, e principalmente ao norte, através do canal do Valo Grande, sendo que sua distribuição está fortemente relacionada às condições energéticas nos diferentes setores do sistema, obedecendo o caminho preferencial das correntes de maré vazante (KUTNER, 1962; TESSLER, 1982; TESSLER; FURTADO, 1983; TESSLER; MAHIQUES, 1993; BONETTI-FILHO; CONTI; FURTADO, 1996; BARCELLOS, 2005). GEOBRÁS (1966) estimou a contribuição com sedimentos finos

em suspensão para o CELCI via Valo Grande em 1.000.000 m³ ano⁻¹, sendo que estimou-se à época que 20% deste material atingia o mar de Cananéia e o mar de Cubatão.

3.8 CONTEXTO SÓCIO ECONÔMICO

A ocupação humana da região remete-se ao período entre 8.000 a 12.000 anos atrás. Os povos sambaquieiros, que se alimentavam de recursos marinhos como ostras, peixes e mariscos, foram os primeiros habitantes fixos. Após a extinção destes, tribos indígenas que se dedicavam à caça, pesca e agricultura se estabeleceram na porção litorânea e ao longo dos rios. Este período se encerrou com a chegada da esquadra do navegador Martin Afonso de Souza ao povoado de Cananéia, a serviço da coroa portuguesa, com a missão de tomar posse do território. Devido à sua localização nas proximidades dos limites estabelecidos pelo tratado de Tordesilhas, a região foi palco de diversas disputas, principalmente entre portugueses e espanhóis (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2008b).

Do início da colonização até o século XVIII houve a criação dos povoados litorâneos de Iguape e Cananéia. A atividade econômica se baseava na lavoura e na atividade pesqueira. No final do século XVI ocorreu um dos períodos de maior desenvolvimento da região, com a descoberta de jazidas de ouro na serra de Paranapiacaba, marcando um período de intensa exploração de recursos naturais. Por sua importância estratégica, Iguape recebeu a primeira Oficina Real de Fundição de Ouro do Brasil, que funcionou de 1630 a 1760 (GEOBRÁS, 1966).

Segundo Diegues (1973), nesta época numerosos estaleiros se instalaram no município de Cananéia, formando uma importante indústria de construção naval. Com a descoberta de novas minas de ouro em outras regiões no interior do Brasil, no início do século XVIII, a economia do ciclo do ouro na região entrou em declínio, dando lugar à agricultura e à atividade portuária, e o porto de Iguape passou a ser considerado um dos mais importantes do país. Um novo ciclo econômico se iniciou na região no início do século XIX, explorando mão de obra escrava, com o desenvolvimento da cultura da mandioca, do arroz e da cana de açúcar, que passaram a ser exportados para mercados europeus e latino americanos (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2008b). Por essa razão, em 1825, foi iniciada a construção canal do Valo Grande, interligando o rio Ribeira de Iguape e o mar Pequeno, obra que foi concluída em 1852. Segundo Braga (1998), a abolição da escravidão provocou um encarecimento do processo de produção de tais produtos, de forma a iniciar a decadência deste ciclo econômico.

No início do século XX começou o desenvolvimento das culturas de banana e chá, que ganharam destaque devido ao trabalho de imigrantes japoneses. Atualmente, a agricultura de banana concentra-se nas mãos de pequenos produtores e constitui importante atividade econômica na região do Vale do Ribeira, com uma área plantada de aproximadamente 30 mil hectares. A cultura do chá, que outrora fora significativa, tem sido substituída por pupunha e espécies de plantas ornamentais. Em sua faixa litorânea, a pesca exerce papel fundamental na ocupação e desenvolvimento econômico das comunidades locais (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2008b).

O município de Cananéia possui 12.226 habitantes, sendo que 10.436 são residentes de área urbana. Sua área total é de 1.243 km² e a densidade demográfica é de 9,84 hab km⁻². Nos últimos 10 anos, a cidade tem sofrido uma pequena redução em sua população (BRASIL, 2011).

A Ilha do Cardoso integra o município de Cananéia, mas constitui o Parque Estadual da Ilha do Cardoso (PEIC). Existem seis comunidades caiçaras no interior do parque, totalizando 465 moradores que tem na pesca e no turismo suas fontes de renda (BRASIL, 2011).

Iguape possui 28.841 habitantes, sendo que 24.687 são residentes de área urbana. Sua área total é de 1.977 km e sua densidade demográfica é de 14,59 hab km⁻². Trata-se do maior município do estado de São Paulo, abrigando a maior área remanescente de Mata Atlântica do país (BRASIL, 2011).

O município de Ilha Comprida possui 9.025 habitantes. Sua área total é de 188 km² e a densidade demográfica é de 47,9 hab km⁻². Nos últimos 10 anos a população residente da Ilha Comprida aumentou em 25% (BRASIL, 2011) e a região recebe atualmente uma forte pressão imobiliária.

3.9 PRESSÕES AMBIENTAIS NO ESTUÁRIO

O canal artificial do Valo Grande corresponde à principal alteração humana do meio ambiente da área de estudo, sendo que sua construção causou transformações que mudaram a história dos municípios da região e influenciam até hoje suas características sociais, econômicas e ambientais.

Segundo Campos² (1896 apud ITALIANI; MAHIQUES, 2014), após cerca de 50 anos de sua construção, ainda no século XIX, o canal do Valo Grande já possuía cerca de 200 metros de largura devido à erosão de suas margens e fundo, sendo que os

² Campos, G. de. Canal de Iguape I, II, III, IV, V, VI. In: O Estado de São Paulo, 01, 03, 04, 06, 10 e 30/07/1896, respectivamente. 1896.

grandes volumes de sedimento erodidos provocaram assoreamento de seu porto, impedindo a atracação de grandes embarcações, reduzindo a eficiência do escoamento da produção de arroz e outros produtos vindos do Vale do Ribeira, o que se juntando ao fato da proibição do uso de mão de obra escrava e consequente encarecimento dos produtos, colocou a região em decadência econômica.

Também como consequência da construção do Valo Grande, houve o crescimento significativo do aporte de água doce no estuário, provocando uma série de alterações ecológicas neste ambiente, como a diminuição da salinidade e o aumento da turbidez (DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA, 1989), o que refletiu na redução da pesca, pois afastou as espécies marinhas pescadas comercialmente, como o camarão, e forçou os pescadores da região a realizarem uma pescaria monoespecífica, focada somente na manjuba, uma espécie anádroma, que após a abertura do Valo Grande passou a adentrar nas águas pouco salinas do estuário do mar Pequeno (DIEGUES, 1973; SCHAEFFER-NOVELLI; MESQUITA; CINTRÓN-MOLERO, 1990).

O Vale do Ribeira detém algumas das maiores jazidas de minérios do estado de São Paulo. Atividades de mineração iniciadas na região na época do ciclo do ouro, ainda no século XVI, e posteriormente relacionadas à extração e beneficiamento industrial de chumbo, já no século XX, provocaram impacto direto nos corpos hídricos da região, onde geralmente se descartavam rejeitos e escórias sem nenhum tipo de controle ambiental. Entre 1918 e 1995, a região do Vale do Ribeira foi uma importante área de produção de minério de chumbo. Nove minas chegaram a operar na região realizando a extração e beneficiamento do minério, sendo que seis delas se localizavam no Paraná (Painel, Barrinha, Perau, do Rocha, Canoas e Paqueiro) e três em São Paulo (Furnas, Lajeado e Espírito Santo) (CORSI; LANDIM, 2003; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008). Segundo Cassiano (2001), ao longo do período de atividades dessas empresas, aproximadamente 5,5 toneladas por mês de resíduos contendo altas concentrações de arsênio (As), bário, cádmio, chumbo, cobre e zinco, foram despejados no rio Ribeira ou em seus tributários. Segundo Di Giulio et al. (2010; 2012), a cidade de Adrianópolis (PR), no Vale do Ribeira, representa um dos três casos mais graves de contaminação por chumbo do Brasil, onde ainda existe um grande risco de contaminação ao meio ambiente e às populações residentes, pois mesmo após o encerramento das atividades de mineração na região, grande parte das escórias permaneceu depositada nas margens dos corpos hídricos. Em um estudo conduzido por Piedade et al. (2014), verificou-se que não apenas os depósitos contendo os rejeitos das minas como também as próprias instalações industriais abandonadas representam áreas contaminadas. A lixiviação e o carreamento destes rejeitos pela ação das chuvas ou mesmo por

transporte eólico possibilita ainda que eles adentrem os corpos hídricos, contaminando suas águas, sedimentos e biota, podendo ser transportados por longas distâncias e até mesmo atingir o CELCI.

A mineração de rochas fosfáticas para a produção de fertilizantes na região de Cajati e Registro, que ocorre desde 1938, também tem se mostrado um vetor de impacto importante para o sistema Cananéia-Iguape. O fosfogesso é um subproduto da produção de fertilizantes fosfatados, constituído basicamente por sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e impurezas que podem incluir cádmio, magnésio, fósforo, ETR e radionuclídeos, dependendo da rocha fosfática utilizada, do tipo do processo utilizado na produção dos fertilizantes e a eficiência da planta industrial (RUTHERFORD; DUDAS; AROCENA, 1995; HULL; BURNETT, 1996; AL MASRI et al., 2004 e KNOX; KAPLAN; PALLER, 2006). Segundo Mazzili et al. (2000), grande parte do fosfogesso brasileiro tem sido estocado em pilhas ao ar livre, como ocorre também no município de Cajati. Diversos autores têm relacionado os altos teores de fosfato, que adentram o estuário através do Valo Grande, às atividades de mineração de rochas fosfáticas, principalmente em Cajati, embora reconheçam a presença de outras fontes importantes, como a fertilização excessiva dos solos em plantações realizadas nas regiões ribeirinhas, principalmente no cultivo de banana, e a falta de tratamento de esgoto na maioria das cidades do Vale do Ribeira (CETESB, 2013; BASTOS, 2014; AGOSTINHO, 2015; SCIGLIANO, 2016). Quantificar estas descargas e gerir seu componente antrópico tem se mostrado um enorme desafio (WILD-ALLEN; ANDREWARTHA, 2016). A característica não conservativa do fósforo nos sistemas hídricos e o seu rápido ciclo entre os compartimentos biogeoquímicos dificulta ainda mais este balanço.

Diversas concessões para lavra de areia, destinada quase que exclusivamente para a construção civil, ocorrem nos leitos dos rios Ribeira, Juquiá e São Lourenço (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2007), remobilizando sedimentos depositados e possibilitando o seu avanço em direção ao CELCI.

Segundo Tomazela (2013), o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM 2030), que direciona as políticas de médio e longo prazo que possam contribuir para o setor mineral e gerou o Novo Marco Regulatório da Mineração, enviado ao congresso pela presidente Dilma Rousseff em 2012 visando coibir a especulação no setor, fez crescer a corrida para os minérios do Vale do Ribeira, e o Departamento Nacional de Produção Mineral registrou recorde de pedidos de pesquisa, licença ou concessão de lavras na região neste ano. O Novo Marco Regulatório da Mineração recebeu alterações em diversas oportunidades e não foi aprovado pelo congresso até o momento. As pressões ambientais na região em função das atividades de mineração continuam preocupantes.

Os solos da bacia do rio Ribeira são em grande parte alcalinos, fruto da grande quantidade de rochas calcárias existentes a montante da cidade de Eldorado Paulista, o que faz com que as águas superficiais também apresentem esta característica, favorecendo a incorporação dos metais às partículas (MELO et al., 2012). Após o referido município há o domínio de rochas silicáticas, e as águas podem passar a apresentar pH menor que 7 (LOPES JR., 2007), e desta forma, metais e outros contaminantes podem ser remobilizados para a coluna d'água, com consequente aumento da facilidade de transporte, podendo alcançar o CELCI e ainda atravessar suas fronteiras através das barras, alcançando a plataforma continental. Em períodos de chuvas intensas as águas que adentram o CELCI através do Valo Grande podem atingir valores de pH de até 6,65, sendo que em períodos de menor precipitação pluviométrica são comumente observados valores de pH maiores que 7,0 (CHIOZZINI et al., 2010; ESCHRIQUE, 2011; COELHO, 2011).

Vários estudos realizados no CELCI relatam que na região próxima ao canal do Valo Grande o sistema vem sofrendo grandes alterações na paisagem (por exemplo, mudança da vegetação), salinidade, incremento no aporte de nutrientes e metais dissolvidos, modificação na composição do material particulado transportado e na composição e disponibilidade de elementos tóxicos nos sedimentos depositados (TESSLER et al., 1987; EYSINK et al., 1988; DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA, 1989; SARAIVA, 2003; BARRERA-ALBA, 2004; AGUIAR, 2005; LOPES JR., 2007; BERBEL, 2008; BARRERA-ALBA et al., 2009; MAHIQUES et al., 2009; 2013; PISETTA, 2010; COELHO, 2011; ESCHRIQUE, 2011; BASTOS, 2014; AGOSTINHO, 2015; TRAMONTE et al., 2016; SCIGLIANO, 2016).

O desmatamento e as queimadas também são outras pressões que ameaçam o CELCI. De agosto de 2014 a agosto de 2016 houve o registro de 20 focos de incêndio na região, sendo que a ocorrência se dá principalmente nos meses de inverno, de junho a setembro (SISTEMA NACIONAL DE UNIDADES DE CONSERVAÇÃO, 2016).

Por se tratar de área de grande fragilidade natural às pressões ambientais e aos processos de ocupação urbana, dadas às características de relevo plano, solos arenosos e inconsolidados, lençol freático próximo à superfície, ser rica em biodiversidade e berçário para reprodução de inúmeras espécies animais, a área do CELCI está praticamente toda delimitada por Unidades de Conservação Ambiental e sob o olhar vigilante dos órgãos gestores ambiental federal e estadual. É, portanto, uma unidade de absoluto interesse à preservação e conservação ambiental (ROSS, 2002).

Desde os trabalhos de Besnard (1950) e Sadowsky (1952) a área onde se localiza o CELCI é palco de intensas atividades de pesquisa ambiental. Não há, no entanto, trabalhos que relacionem diretamente as diversas ferramentas biogeoquímicas

na avaliação simultânea de diferentes compartimentos, abrangendo todo o CELCI e também o mar adjacente às suas principais barras. Neste contexto, a integração dos parâmetros químicos, biológicos e geológicos, com ênfase à geoquímica dos ETR, apresentados neste trabalho, traz uma nova perspectiva sobre os processos que atuam na área de estudo e determinam a origem, as condições de ciclagem e o destino de materiais que adentram o sistema através de suas intercomunicações com o continente e o oceano.

Este estudo integra os seguintes projetos de pesquisa: “Estudo ambiental de sistemas costeiros expostos a importantes ações antrópicas na região sudeste por meio de ferramentas biogeoquímicas” FEBIOGEOQUIM (CNPq 478890/2011-7), coordenado pela Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga; e “Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – Transferência de Materiais Continente-Oceano” INCT-TMCO (CNPq 573601/2008-9), coordenado pelo Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 DADOS CLIMATOLÓGICOS/OCEANOGRÁFICOS

4.1.1 PLUVIOSIDADE E TEMPERATURA DO AR

Os dados de temperatura do ar foram obtidos em consulta aos registros do Instituto Nacional de Meteorologia (BRASIL, 2015).

4.1.2 MARÉS

As condições da maré no momento das coletas foram retiradas do modelo de previsões obtido pelo site www.mares.io.usp/tabua. Os dados foram produzidos pelo Laboratório de Processos Temporais e Oceânicos MAPTOLAB/IOUSP. Tais dados foram substituídos posteriormente, através das medidas reais em marégrafos das regiões amostradas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA COLUNA DE ÁGUA

4.2.1 AMOSTRAGEM

A amostragem do sistema hídrico foi realizada entre os dias 11 e 19 de setembro de 2013 contemplando o período de inverno, sendo que 34 pontos foram amostrados.

Para a aquisição das amostras, foi utilizada a embarcação Velliger II, do Instituto Oceanográfico da USP. Para execução das análises preliminares e dos primeiros processamentos das amostras, foi utilizada a estrutura da base de pesquisa “Dr. João de Paiva Carvalho”, também do IOUSP, localizada na cidade de Cananéia.

Neste estudo, as duas regiões do complexo estuarino-lagunar (norte e sul) foram subdivididas geograficamente em seis setores, estando três destes setores contidos na região norte e os outros três na região sul (figura 6).

Os setores contidos na região norte do sistema são:

- i)* **rio Ribeira de Iguape** - contemplando as estações R1, R2, R3, R4, R5 e R6;
- ii)* **mar adjacente ao norte do complexo** - do lado externo à barra de Icapara, abrangendo as estações MY1, MY2, MY3 e MY4.
- iii)* **mar Pequeno/Iguape** - localizado das proximidades do Valo Grande à barra de Icapara, abrangendo as estações 1, 2, 3, 4, 4A, 5 e Pedra do Tombo.

Os setores contidos na região sul do CELCI são:

- iv)* **mar de Cananéia/baía de Trapandé** - incluindo a estação intermediária (6) e o setor junto à cidade de Cananéia e baía de Trapandé, abrangendo as estações 7, 8, 9, 10, 11 e 12;

- v) **canal de Ararapira** - que se estende do mar de Cananéia até barra de Ararapira, cotemplando as estações de 13 a 18;
- vi) **mar adjacente ao sul do complexo** - do lado externo à barra de Cananéia, recebendo contribuições via baía de Trapandé, abrangendo as estações MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5.

Figura 6. Localização das estações de coleta no CELCI e no mar adjacente: rio Ribeira de Iguape (estações R1 a R6); mar adjacente à barra de Icapara (estações MY1 a MY4); mar Pequeno/Iguape (estações 1 a 5, e Pedra do Tombo); mar de Cananéia/baía de Trapandé (estações 6 a 12); canal do Arapirã (estações 13 a 18); mar adjacente à barra de Cananéia (estações MC1 a MC5). Ao lado, destaque às estações do rio Ribeira de Iguape. Perfis sedimentares foram amostrados na região sul do complexo (T1 a T4).

Coletas de água foram efetuadas em diversos níveis de profundidade conforme a profundidade total de cada estação. A posição exata, contendo a latitude, longitude e profundidade total de cada estação amostrada, encontra-se no apêndice A1 em anexo.

4.2.2 TRANSPARÊNCIA DA ÁGUA

A transparência da água foi calculada com base na profundidade de desaparecimento do disco de Secchi (equação 1). Com esta medida, foi calculado o coeficiente de extinção da luz (K), segundo Idso e Gilbert (1974).

$$K = 1,7 D^{-1} \text{ (equação 1)}$$

Sendo:

K - coeficiente de extinção da luz;

D - profundidade do desaparecimento do disco de Secchi.

A amostragem para determinação das características físico-químicas da água do mar, como temperatura, salinidade, turbidez, oxigênio dissolvido e pH foi realizada utilizando coletores do tipo garrafa de Nansen, construídos em policarbonato, da marca Hydrobios®.

A coleta de água para a determinação de fósforo inorgânico dissolvido (PID), material particulado em suspensão (MPS), matéria orgânica em suspensão (MOPS), foi feita com o uso de um coletor do tipo garrafa de van Dorn.

4.2.3 TEMPERATURA DA ÁGUA

Para a determinação da temperatura da água *in situ* foram utilizados termômetros de reversão protegidos, da marca Kahl Scientific Instrument Corporation®, calibrados, acondicionados em cartuchos contendo termômetros auxiliares. Dois termômetros foram acoplados a cada garrafa de Nansen. A precisão de leitura foi de $\pm 0,01$ °C. A correção dos valores obtidos através da leitura dos termômetros foi feita utilizando-se ábacos individuais, fornecidos pela fabricante.

4.2.4 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O oxigênio dissolvido (OD) foi o primeiro parâmetro a ser coletado das garrafas Hydrobios® do tipo Nansen. A alíquota foi retirada da garrafa amostradora utilizando-se um redutor de fluxo, seguindo-se procedimentos que eliminam possíveis contatos da amostra com o ar atmosférico. Foram utilizados frascos em borosilicato com tampas

mergulhadoras de junta esmerilhada, com volume interno determinado individualmente (calibrados). As amostras foram fixadas com 1,0 mL de solução de cloreto de manganês II e 1,0 mL de solução de iodeto de potássio alcalino, utilizando-se dispensers com prolongadores, que dosavam os reagentes no fundo do frasco, e conservadas ao abrigo da luz, em local fresco, até o momento da análise. Os teores de oxigênio dissolvido foram determinados por titulação iodométrica com base no método de Winkler, de 1888, como descrito por Grasshoff, Ehrhardt e Kremling (1999), utilizando-se um titulador automático Titrand – Metrohm®. O método apresenta precisão de $\pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ para teores de até $2 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ e $\pm 0,02 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ para teores superiores ao citado. Os cálculos da porcentagem de saturação do OD foram realizados com auxílio das tabelas e fórmulas descritas em Aminot e Chaussepied (1983).

4.2.5 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

Após a amostragem do oxigênio dissolvido, ainda do coletor Hydrobios foi amostrada uma alíquota para determinação de pH, tomando-se os mesmos cuidados seguidos na amostragem do oxigênio, utilizando-se frascos em borosilicato de boca larga e juntas esmerilhadas. A medida foi feita o mais rapidamente possível após as coletas, por meio de um potenciômetro portátil marca Thermo Orion® modelo P-210 A, munido de eletrodo de vidro combinado e termômetro, com precisão de $\pm 0,001$. Os valores mensurados foram corrigidos com base na diferença de temperatura da amostra *in situ* e no momento da análise, seguindo as recomendações de Aminot e Chaussepied (1983).

4.2.6 SALINIDADE

As alíquotas para determinação dos teores de salinidade foram coletadas diretamente das garrafas de Nansen, em frascos de borosilicato âmbar, completamente preenchidos pela amostra e fechados hermeticamente por uma tampa rosqueável com batoque, até o momento da análise. A salinidade foi determinada pelo método indutivo, com o uso de salinômetro da marca Beckman®, modelo RS-10, com precisão de $\pm 0,001$. O equipamento foi calibrado com o uso material de referência de água do mar padrão, IAPSO Ocean Scientific International®, seguindo as recomendações de Grasshoff, Ehrhardt e Kremling (1999). Os cálculos para conversão da razão de condutividade em salinidade foram feitos segundo as equações propostas por Fofonoff e Millard (1983).

4.2.7 TURBIDEZ

As amostras destinadas à determinação da turbidez foram coletadas em frascos de vidro óptico especial, com tampa rosqueável, logo após as alíquotas destinadas às análises de OD e pH, diretamente dos amostradores de Nansen. As determinações foram feitas imediatamente, através do método nefelométrico, usando um turbidímetro HACH®, modelo 2100P, seguindo as recomendações da Associação Americana de Saúde Pública (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). A calibração do turbidímetro foi verificada com padrões da fabricante (HACH® *Stabcal solutions*) a cada dia, antes do início das análises.

4.2.8 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

Para a determinação do material particulado em suspensão (MPS) foi utilizado o método gravimétrico descrito por Strickland e Parsons (1968). A amostragem de águas destinadas à determinação deste parâmetro foi feita a partir do amostrador tipo garrafa de van Dorn, coletando-se uma alíquota de 2 litros de água em cada nível amostrado, que foi armazenada sob refrigeração e ao abrigo da luz, em frascos de polietileno de alta densidade. Após uma média de 8 horas, ao chegar em laboratório, as amostras foram filtradas pelo processo de filtração a vácuo, com vácuo máximo de 100 mm de mercúrio, utilizando-se membranas de microfibras de borosilicato da marca Whatman® GF/F com 0,45 µm de porosidade nominal e 47 mm de diâmetro, previamente calcinadas em mufla a 450 °C por 4 horas e pesados em balança analítica (m_1). Os filtros contendo MPS retido foram armazenados em placas de petri de policarbonato e colocados em um dessecador contendo sílica gel, e finalmente armazenados em freezers a -20°C até o momento da análise. Em laboratório, conforme descrito em Strickland e Parsons (1968), os filtros foram secos em estufa a 60°C e novamente pesados, obtendo-se m_2 . Desta forma, o valor de MPS é obtido a partir da equação 2:

$$MPS = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \text{(equação 2)}$$

Sendo:

MPS - teor de material particulado em suspensão;

m_1 - massa do filtro novo e seco;

m_2 - massa do filtro seco após a filtração, contendo material retido;

V – volume de amostra filtrado.

Em seguida, os filtros foram calcinados a 450°C por 4 horas, e colocados em dessecador até atingir temperatura ambiente, quando foram pesados mais uma vez,

obtendo-se m_3 . Assim, os teores de material orgânico particulado em suspensão foram calculados segundo a equação 3:

$$\text{MOPS} = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad (\text{equação 3})$$

Sendo:

MOPS - teor de material orgânico particulado em suspensão;

m_2 - massa do filtro seco após a filtração, contendo material retido;

m_3 - massa do filtro contendo material retido após a calcinação;

V - volume de amostra filtrado.

As massas m_1 , m_2 e m_3 foram obtidas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Cada amostra filtrada no procedimento utilizado para determinação do MPS foi armazenada em frasco de polietileno de alta densidade previamente lavado com uma solução de HCl a 2,0 mol L⁻¹, e enxaguado abundantemente com água tipo 1+ obtida de um ultrapurificador de água marca Millipore® modelo Milli-Q Direct8. Tais amostras, devidamente identificadas, foram congeladas a -20°C até o momento em que foram utilizadas para a determinação dos nutrientes principais fósforo inorgânico dissolvido, nitrito dissolvido e nitrato dissolvido. As alíquotas para análise de carbono orgânico dissolvido foram armazenadas em tubos de borosilicato previamente lavados com HCl a 2,0 mol L⁻¹, enxaguados com água tipo 1+ e calcinados em mufla a 550°C.

4.2.9 FÓSFORO INORGÂNICO DISSOLVIDO

Os valores de fósforo inorgânico dissolvido foram determinados seguindo a técnica espectrofotométrica proposta por Grasshoff et al. (1999). As leituras das absorbâncias foram realizadas em espectrofotômetro Thermo Scientific® Evolution 201, utilizando como comprimento de onda 880 nm. O método apresenta limite de quantificação de $\pm 0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.2.10 NITRITO E NITRATO DISSOLVIDOS

A determinação do nitrito (NO_2^-) e do nitrato (NO_3^-) seguiu o método colorimétrico descrito por Tréguer e Le Corre (1975), com modificações descritas em Braga (1997a, 1997b) e Grasshoff et al. (1999), utilizando o equipamento *AutoAnalyzer II Bran-Luebbe*® (SFA - *Segmented Flow Analysis*). O comprimento óptico para leitura foi de 550 nm. O limite de quantificação do método é de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ para NO_2^- e $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.2.11 CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

A determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada pelo método de oxidação catalítica, conforme as recomendações de Sugimura e Suzuki (1988), utilizando um analisador Elementar® modelo Vario TOC CUBE. Imediatamente após a filtração em campo, as alíquotas destinadas à análise de COD foram acidificadas a pH 1,0 utilizando ácido fosfórico suprapuro e então foram mantidas refrigeradas a -20°C até o momento da análise, que se deu aproximadamente uma semana após a coleta. Aproximadamente 10 mL da amostra foram purgados com ar sintético de alta pureza (6.0) para eliminar o CO₂ dissolvido proveniente da atmosfera analítica, e desta alíquota, 300 µL foram injetados no forno vertical do sistema, contendo catalizadores de platina e obstáculos em quartzo, a 850°C. O CO₂ gerado pela oxidação do COD foi levado por arraste pelo mesmo gás utilizado na purga das amostras, passando por colunas de permanganato de potássio para a contenção de umidade, e ferro metálico para a retenção de cloretos, que constituem interferentes analíticos, chegando ao sistema de detecção constituído por um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR – *non dispersive infra red*). O limite de quantificação do método é de 12 µmol L⁻¹. Um teste em duplicata do material de referência *Deep Seawater Reference*, produzido pelo laboratório *Hansell* da Universidade de Miami, foi utilizado para verificar a calibração do equipamento, e as amostras foram analisadas após a obtenção do valor de consenso para o referido material (44 ± 3 µmol L⁻¹).

4.2.12 N-AMONICAL

As amostras de água destinadas à análise de N-amoniacal foram obtidas diretamente das garrafas de Nansen e acondicionadas em frascos de vidro âmbar, sendo adicionados os reagentes logo após a coleta, ainda na embarcação. As amostras foram mantidas ao abrigo da luz. A metodologia utilizada para análise é a descrita por Solórzano (1969), com adaptações de Tréguer e Le Corre (1975), utilizando o comprimento óptico para leitura de 630 nm, em espectrofotômetro Thermo Scientific® modelo Evolution 201, apresentando limite de quantificação de 0,02 µmol L⁻¹ de N-amoniacal (N-NH₃ + N-NH₄⁺), sem precisar ser feita nenhuma correção para equilibrar o efeito salino.

4.2.13 CLOROFILA-*a* E FEOPIGMENTOS

Os teores de clorofila-*a* foram estimados por espectrofotometria na faixa de luz visível, segundo a metodologia sugerida de Jeffrey e Humphrey (1975), e os valores de

feopigmentos foram estimados a partir das mesmas amostras seguindo a metodologia sugerida por Lorenzen (1967).

Assim como para a determinação de MPS e nutrientes, as amostras de água obtidas através de uma garrafa do tipo van Dorn foram filtradas em membrana de microfibras de borosilicato Sartorius® modelo GMF-5, com aproximadamente 0,45 µm de porosidade nominal e 47 mm de diâmetro. O vácuo de filtração não ultrapassou 100 mm de mercúrio. Os filtros foram armazenados em tubos *Falcon* em polipropileno, e posteriormente em dessecadores contendo sílica gel, que foram mantidos sob refrigeração a -20°C até o momento da extração. A extração de clorofila-a foi feita pela adição de 10 ml de solução de acetona a 90% nos tubos contendo os filtros, os quais foram macerados e receberam agitação através de um vortex ocorrendo a liberação da clorofila contida nos filtros. As amostras foram então acondicionadas a 4°C por 22 horas. No dia seguinte, os tubos foram centrifugados a 3200 r.p.m. durante 10 minutos. O sobrenadante foi analisado em cubetas de 50 mm de percurso óptico, em diversos comprimentos de onda para eliminar possíveis interferências de material particulado, como descrito por Jeffrey e Humphrey (op. cit.) e Lorenzen (op. cit.).

Para a obtenção das concentrações de feopigmentos, duas gotas de HCl 10% foram adicionadas às amostras recém analisadas quanto ao seu conteúdo de clorofila-a e uma nova leitura foi realizada, nos mesmos comprimentos de onda utilizados para a determinação da clorofila-a. Os cálculos encontram-se bem descritos pelos autores acima citados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS AMOSTRADOS

4.3.1 AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

Sedimentos de superfície foram amostrados utilizando um pegador de fundo em aço inox do tipo *van Veen*, com área de 0,05 m², coletando-se alíquotas de cerca de 5 cm da camada superficial do sedimento, em cada uma das estações onde foi amostrada a coluna d'água. Cerca de 50 gramas de cada uma das amostras obtidas foram armazenados em tubos de acrílico, com tampa em polietileno, previamente lavados com solução de HCl a 2 mol L⁻¹, enxaguados com água tipo 1+, e secos a temperatura ambiente. Os tubos contendo as amostras foram refrigerados imediatamente após a coleta e após algumas horas congelados a -20°C.

Perfis de sedimentos foram obtidos na região sul da área de estudo, utilizando-se para a coleta um dispositivo do tipo *gravity corer*, com diâmetro de 3 polegadas, desenvolvido no Instituto Oceanográfico da USP. Os perfis foram abertos algumas horas após a sua obtenção e foi realizada uma descrição geral, com a observação das

variações texturais e de coloração, de maneira a orientar a amostragem das seções sedimentares. Tubos de acrílico idênticos aos utilizados para o armazenamento de sedimentos de superfície foram inseridos nas seções de interesse dos testemunhos, obtendo-se para cada amostra cerca de 20 gramas de sedimento. Após a separação das seções, os tubos contendo as amostras foram congelados a -20°C .

As amostras de sedimentos de superfície e as seções de sedimentos amostradas dos perfis foram então liofilizadas a -45°C no Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos do IOUSP. Após a liofilização, os sedimentos foram desagregados, utilizando-se almofariz e pistilo em ágata, homogeneizados, e armazenados novamente em seus frascos de origem, em um dessecador contendo sílica gel, de onde só eram retirados no momento em que as alíquotas para as determinações subsequentes eram retiradas.

4.3.2 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA, CARBONATO BIODETRÍTICO E GRANULOMETRIA

As determinações de matéria orgânica e de carbonato biodetrítico sedimentar foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos do Instituto Oceanográfico da USP, sob coordenação da Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva, seguindo as recomendações de Ingram (1971). Cerca de 2,0 gramas (m_1) de cada uma das amostras foi pesada individualmente em béqueres de vidro, utilizando-se para isso uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de solução de H_2O_2 a 10% em cada béquer e aqueceu-se a mistura a 60°C para acelerar o processo de oxidação da matéria orgânica presente nas amostras, utilizando-se uma chapa de aquecimento. Nestas condições e sob constante agitação, as amostras permaneceram por 24 horas, até que a efervescência provocada pela liberação do CO_2 resultante da oxidação da matéria orgânica não fosse mais observada. Então, adicionou-se 5 mL de H_2O_2 concentrado (30%) a cada um dos béqueres contendo as amostras, e não se observando efervescência, foi confirmada a extinção total da matéria orgânica. Após isso, as amostras foram enxaguadas seguidas vezes com água tipo 3 para a retirada do excesso de H_2O_2 e secas a 60 graus, transferidas para dessecadores até que atingissem a temperatura ambiente e novamente pesadas (m_2). O cálculo para a determinação do teor de matéria orgânica presente em cada amostra está representado pela equação 4:

$$\% \text{ MO} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (\text{equação 4})$$

Sendo:

m_1 – massa de amostra seca antes da oxidação com peróxido de hidrogênio;

m_2 – massa da amostra seca após a oxidação com peróxido de hidrogênio.

Após a determinação dos teores de matéria orgânica, as amostras secas foram submetidas a um ataque ácido com 50 mL de solução a 10% de HCl por um período de 12 horas. Após o período de 12 horas adicionou-se 2 mL de HCl concentrado (37%) a cada uma das amostras e observando a não efervescência, concluiu-se que todo o teor de carbonato biodetrítico havia sido consumido. As amostras foram enxaguadas seguidas vezes com água para a completa remoção do HCl, e posteriormente foram secas e pesadas (m_3). O teor de carbonato biodetrítico foi calculado através da equação 5:

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{m_2 - m_3}{m_1} * 100 \quad (\text{equação 5})$$

Sendo:

m_1 – massa de amostra seca antes da oxidação com peróxido de hidrogênio;

m_2 – massa da amostra seca após a oxidação com peróxido de hidrogênio;

m_3 – massa da amostra seca após eliminação do carbonato biodetrítico com ácido clorídrico.

As amostras resultantes das determinações dos teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico foram então desagregadas suavemente utilizando-se almofariz e pistilo em porcelana, e no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, sob supervisão do Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques, foi realizada a determinação da granulometria pela técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS – Low Angle Laser Light Scattering), através de um analisador *Malvern® Mastersizer 2000*. Tal técnica se baseia na medição da intensidade e espalhamento da luz incidida através de um feixe de laser sobre partículas sólidas em uma dispersão homogênea, com a qual se calcula a distribuição do tamanho de partículas a partir de diagramas de difração de cada partícula, pressupondo que as partículas, ao interagirem com um feixe de luz, produzem um ângulo de espalhamento inversamente proporcional ao seu diâmetro. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (ALLEN, 1997; BORTOLUZZI e POLETO, 2006).

Resumidamente, após a eliminação de agentes ligantes que formam agregados de partículas de tamanhos elementares diferentes através da remoção da matéria orgânica e do carbonato biodetrítico, a cada amostra adicionou-se uma solução contendo pirofosfato de sódio a 1% para promover a dispersão e forçar a suspensão de partículas elementares para o meio. Cada amostra foi então inserida em uma câmara contendo água (dispersante) no equipamento de determinação, onde recebeu uma baixa intensidade de ultrassom com a finalidade de impedir a agregação de partículas, e um fluxo que homogeneíza a suspensão e a leva para o sistema de irradiação e detecção.

Para cada medida realizada foram gerados diagramas de frequência contemplando 52 frações granulométricas sedimentares, com cada uma destas frações representando $1/4$ de ϕ , com valores de ϕ calculados de acordo com Krumbein (1934) segundo a equação 6, correspondente à unidade de medida do diâmetro da partícula, cuja equivalência em milímetros é apresentada na tabela 5. Tais frações foram classificadas segundo a Escala Granulométrica de Wentworth (1922).

$$(\phi) = -\text{Log}_2 \frac{(\text{tamanho do grão em mm})}{1 \text{ mm}} \quad (\text{equação 6})$$

Tabela 5. Classificação granulométrica e textural dos sedimentos segundo a escala de Wentworth (1922).

Classificação	(μm)	Phi (ϕ)
Argila	0,02 a 3,9	12 a 8
Silte muito fino	3,9 a 7,8	8 a 7
Silte fino	7,8 a 15,6	7 a 6
Silte médio	15,6 a 31,0	6 a 5
Silte grosso	31,0 a 62,5	5 a 4
Areia muito fina	62,5 a 125	4 a 3
Areia fina	125 a 250	3 a 2
Areia média	250 a 500	2 a 1
Areia grossa	500 a 1000	1 a 0
Areia muito grossa	1000 a 2000	0 a -1

O intervalo no qual os dados foram gerados ($1/4$ de ϕ) também foi utilizado para a determinação dos parâmetros estatísticos diâmetro médio, desvio padrão gráfico inclusive de diâmetro médio e grau de seleção, como descritos por Folk e Ward (1957), foram realizadas utilizando-se o software SYSGRAN versão 3.0 – Sistema de Análises Granulométricas (CAMARGO, 2006), desenvolvido pelo prof. Dr. Maurício Garcia de Camargo, do Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná. Outros

tratamentos estatísticos e gráficos foram realizados através do macro Gradstat versão 8.0. Os dados de cada uma das 53 frações granulométricas mostraram-se importantes no tratamento estatístico dos parâmetros elementares obtidos, que serão descritos a seguir.

4.3.3 DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO INORGÂNICO E TOTAL

As determinações de fósforo inorgânico (P inorg.) e de fósforo total (P total) nos sedimentos foram realizadas seguindo as recomendações de Aspila, Agemian e Chau (1976). Este método apresenta significativas vantagens com relação ao tempo e custo das análises, além ser parcialmente realizado seguindo procedimentos para a análise de fosfato em águas marinhas, como recomendam Grasshoff et al. (1999), já estabelecidos no Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos do IOUSP, sob coordenação da Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva.

4.3.3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA

De maneira abreviada, para a determinação do P inorg., uma alíquota de 200 mg de cada amostra de sedimento seco foi pesada em duplicata em balança analítica, com precisão de 0,1 mg, diretamente em tubos *falcon* em polipropileno com capacidade para 50 mL, previamente limpos com HCl a 2,0 mol L⁻¹ e água tipo 1. O sedimento recebeu então a adição de 20 mL de uma solução de HCl a 1,0 mol L⁻¹, e foi encaminhado imediatamente à extração.

Para a determinação do P total, alíquotas de 200 mg dos mesmos sedimentos foram pesadas em cadinhos de porcelana, também em duplicata, e calcinadas em mufla a 550° C por um período de 1 hora e 30 minutos, promovendo a eliminação da matéria orgânica dos sedimentos e liberando assim as formas de fósforo a ela ligadas. O sedimento foi então transferido para tubos *falcon* em polipropileno com capacidade para 50 mL, assim como na determinação do P inorg., recebeu a adição de 20 mL de solução de HCl a 1,0 mol L⁻¹, e o procedimento que se seguiu foi idêntico ao utilizado na extração do P Inorg. O mesmo procedimento foi adotado para os materiais de referência utilizados no controle de qualidade analítica: *Estuarine Sediment* SRM – 1646a, produzido pelo *National Institute of Standards & Technology* (NIST), e *Marine Sediment* MESS-3, produzido pelo *National Research Council Canada* (NRCC), que possuem valor certificado e de referência, respectivamente, para o P total.

4.3.3.2 EXTRAÇÃO DO P DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA

As amostras e os materiais de referência destinados a análise de P inorg. e P total foram submetidos a agitação, em temperatura ambiente, em um agitador mecânico orbital (Kline), por 16 horas a 180 RPM. Os tubos foram dispostos horizontalmente em uma bandeja disposta sobre a plataforma do agitador para maximizar a eficiência da extração. Após a agitação, os tubos foram retirados do agitador orbital e imediatamente centrifugados a 3200 RPM por um período de 10 minutos, para a decantação total dos sedimentos, e então seguiram para diluição e análise.

4.3.3.3 PREPARO DA CURVA ANALÍTICA

Junto ao preparo das amostras e materiais de referência, oito tubos *Falcon* tiveram adicionados em seu interior apenas 20 mL de HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, exatamente como foi executado para as amostras e materiais de referência. Antes de iniciar a extração do material, foi construída uma curva analítica com concentrações variando de $0,5$ a 15 mg L^{-1} de $\text{P} - \text{PO}_4^{3-}$, além de três brancos de reagentes. Os tubos utilizados para a construção da curva analítica e os brancos de reagentes foram submetidos ao mesmo procedimento de extração das amostras de sedimentos e do material de referência.

4.3.3.4 DETERMINAÇÃO DO P INORG. E DO P TOTAL DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Os frascos contendo as amostras e os materiais de referência recém centrifugados foram cuidadosamente manuseados para evitar a ressuspensão dos sedimentos, e as amostras foram diluídas na proporção de 1:10, em balões volumétricos, com água tipo 1. Após a diluição, o material foi encaminhado para determinação espectrofotométrica em um espectrofotômetro *Thermo®* modelo *Evolution 201*, onde foram realizadas as leituras em cubetas de 10 mm de percurso ótico em um comprimento de onda de 880 nm, após reação e complexação do fósforo, seguindo as recomendações analíticas para determinação de fosfato descritas por Grasshoff et al. (1999). A diferença nos valores obtidos na análise do P total e do P inorg. nos fornece o valor do P org. nos sedimentos.

4.3.3.5 DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

Na avaliação da exatidão, os valores obtidos na análise dos materiais de referência (média e desvio padrão associados a uma série de ensaios em replicata)

foram comparados com os valores certificados do material de referência, e foi calculada a recuperação de analito através da equação 7:

$$RAn = \frac{C_{exp}}{C_{cert}} \times 100 \quad (\text{equação 7})$$

Sendo:

RAn – recuperação de analito expressa em porcentagem;
C_{exp} – média aritmética dos valores obtidos experimentalmente;
C_{cert} – valor aceito como verdadeiro (valor certificado).

Também com base nos resultados obtidos para os materiais de referência, foram calculados os desvios padrão relativos (DPR), segundo a equação 8:

$$DPR = \frac{DP}{C} \times 100 \quad (\text{equação 8})$$

Sendo:

DPR – desvio padrão relativo, expresso em porcentagem;
DP – desvio padrão obtido a partir das réplicas dos resultados de concentração do analito no material de referência certificado;
C – concentração média do analito obtida para o material de referência.

Os valores de recuperação de analito, e DPR para 12 réplicas do material de referência *MESS-3* e 6 réplicas do material de referência *Estuarine Sediment 1646a* estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Valores certificados e resultados obtidos na determinação de P total, em mg kg⁻¹, nos materiais de referência *MESS-3* e *1646a*, respectivos valores de recuperação do analito e DPR, em porcentagem.

Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação de analito	DPR
MESS-3	1200*	1143 ± 17	95,3	1,5
1646a	270 ± 10	253 ± 11	93,7	2,7

* valor de informação

4.3.3.6 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO METODOLÓGICOS

O limite de detecção (LD) da metodologia utilizada para a determinação de fósforo inorgânico e fósforo total neste estudo foi estimado diretamente da medida de 24 brancos de reagente e da curva analítica, segundo a equação 9. O limite de quantificação (LQ), foi determinado pela equação 10:

$$LD = X_m + 3s \quad \text{(equação 9)}$$

$$LQ = X_m + 10s \quad \text{(equação 10)}$$

Sendo:

X_m – média do branco das réplicas;

s – desvio padrão dos brancos.

Os resultados obtidos foram de 1,5 e 5,0 mg kg⁻¹, para o LD e o LQ, respectivamente, na determinação da fração inorgânica e total do fósforo nos sedimentos.

4.3.4 DETERMINAÇÃO DO MERCÚRIO TOTAL

A técnica utilizada para determinação dos teores de mercúrio (Hg) total nas amostras foi a Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS – *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*). As determinações foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica do Centro do Reator de Pesquisa do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CRPq / IPEN). O método baseia-se na liberação do Hg de uma solução aquosa através de redução química em sistema fechado, utilizando o cloreto de estanho II como agente redutor (equação 11).

Após a redução, ocorre a volatilização do mercúrio, que se dá devido à sua alta pressão de vapor a temperaturas relativamente baixas. Desta forma, os átomos de mercúrio são transportados por arraste com o gás argônio para a cela de absorção, que é mantida no percurso ótico do espectrômetro de absorção atômica. A quantidade de energia absorvida é proporcional à quantidade do elemento de interesse na amostra. A quantificação do metal se dá por comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com uma curva analítica (BEATY e KERBER, 1993; PERKIN ELMER, 1996).

4.3.4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS PARA ANÁLISE

Aproximadamente 500 mg de cada amostra e de cada material de referência foram pesados, em duplicata, em balança analítica com desvio de 0,1 mg, diretamente em tubos de PTFE. Em seguida, adicionou-se 4,0 mL de HNO₃ concentrado (65%) e 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado (97%) em cada tubo. Logo após, adicionou-se 1,0 mL de H₂O₂ concentrado (30%) lentamente, devido à alta intensidade da reação, tomando-se os cuidados necessários para não haver perda do analito. Os tubos foram fechados e

mantidos em temperatura ambiente ao longo da noite, retomando-se o procedimento na manhã seguinte. Para avaliar o desempenho do método, o mesmo procedimento foi adotado para os materiais de referência *Marine Sediment MESS-3 (NRCC)* e *Lake Sediment SL-1 (IAEA)*, que possuem valor certificado, e *Estuarine Sediment SRM – 1646a (NIST)*, que possui valor de referência para mercúrio total.

4.3.4.2 PREPARO DA CURVA ANALÍTICA

Junto ao preparo das amostras e materiais de referência, seis tubos de PTFE tiveram adicionados em seu interior apenas os reagentes: 4,0 mL de HNO_3 , 2,0 mL de H_2SO_4 e 1,0 mL de H_2O_2 concentrados, exatamente como foi executado para as amostras e materiais de referência. Na manhã seguinte, antes de iniciar a digestão do material, adicionou-se a esses tubos solução padrão de Hg, com concentrações finais variando de 0,5 a 5,0 ng mL^{-1} de Hg, para construção da curva analítica. A um dos tubos nada foi adicionado (branco de reagentes). Os tubos utilizados para a construção da curva analítica e o branco dos reagentes foram submetidos ao mesmo procedimento de digestão das amostras de sedimentos.

4.3.4.3 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS, MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS E PADRÕES

Amostras, materiais de referência, soluções padrão e um branco foram submetidos a digestão com aquecimento através de um bloco digestor com temperatura de $90 \pm 2^\circ\text{C}$, onde permaneceram por 3 horas para que houvesse solubilização do mercúrio presente nos sedimentos. Após o resfriamento, aferiu-se os tubos a 50 mL utilizando água tipo 1, produzida através de um sistema de ultrapurificação Millipore® Milli-Q Plus. Aguardaram-se aproximadamente 2 horas para que os sedimentos decantassem no interior dos tubos, e nessas condições, as amostras, os materiais de referência, os brancos e as soluções padrão estavam prontas para leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio *Perkin Elmer®*, modelo *Flow Injection Mercury System - 100*.

4.3.4.4 ANÁLISE DE MERCÚRIO TOTAL NAS AMOSTRAS E NOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

O Espectrômetro utilizado nas determinações realiza as análises de mercúrio em sistema de injeção em fluxo. Para tanto, são utilizadas duas soluções:

- (1) Solução carreadora - HCl a 3% (v/v);

(2) Solução redutora - SnCl_2 a 1,1% (m/v) em HCl a 3%, para reduzir quantitativamente o Hg^{+2} para o seu estado fundamental Hg^0 .

O equipamento teve seus parâmetros de ajuste verificados: vazão da solução de SnCl_2 1,1% entre 4,5 e 5,5 mL min^{-1} ; vazão da solução de HCl 3% entre 9,0 e 11,0 mL min^{-1} ; fluxo de argônio em 60 mL min^{-1} .

Então, após a estabilização do sistema de fluxo com as soluções, o primeiro teste executado foi a leitura de uma solução padrão de Hg, com concentração de 10,06 ng mL^{-1} para determinação da massa característica do Hg. Após este teste, foi executada a calibração do equipamento utilizando o branco e as soluções padrão da curva analítica, digeridos juntamente com as amostras, de modo a obterem-se os valores de inclinação, coeficiente de correlação e interceptação da curva analítica. Branco, soluções padrão e materiais de referência foram lidos sob as mesmas condições das amostras, a 253,7 nm, sendo que o sinal analítico foi determinado a partir da área do pico de absorção (MOREIRA, 2010), e o método de regressão linear foi utilizado para ajustar a curva analítica.

4.3.4.5 VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

Média e desvio padrão associados a uma série de ensaios em replicata dos três materiais de referência utilizados foram comparados com os valores certificados, e então foi calculada a recuperação do analito e o DPR, através da equação 7 e equação 8, respectivamente, assim como foi executado na determinação de fósforo total. A tabela 7 apresenta os valores obtidos através da análise de seis réplicas dos materiais de referência *MESS-3*, *Lake Sediment SL-1* e *Estuarine Sediment ES*.

Tabela 7. Valores certificados e resultados dos teores de mercúrio total, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, obtidos para as determinações nos materiais de referência *MESS-3*, *SL-1* e *ES*, e respectivos valores de recuperação de analito e DPR, em porcentagem.

Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação de analito	DPR
<i>MESS-3</i>	91 ± 9	79 ± 13	86,8	16,4
<i>SL-1</i>	130 ± 50	120 ± 8	92,3	6,6
<i>ES</i>	40*	46 ± 2	115	4,3

* valor de informação

4.3.4.6 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO METODOLÓGICOS

O LD para análise de Hg total neste estudo foi determinado diretamente da curva analítica, construída usando-se a técnica de regressão e considerando-se um nível de confiança de 95%.

De acordo com HASWELL (1991), o LD para equipamentos de absorção atômica e injeção de fluxo pode ser determinado a partir da equação 12, e o LQ pode ser determinado pela equação 13:

$$LD = \frac{(A_0 + 3\sigma_0) - A_0}{\alpha} \quad \text{(equação 12)}$$

$$LQ = \frac{(A_0 + 10\sigma_0) - A_0}{\alpha} \quad \text{(equação 13)}$$

Sendo:

A_0 – média dos valores obtidos para a absorbância do branco de reagentes;
 σ_0 – desvio padrão da média dos valores obtidos para a absorbância do branco de reagentes;
 α – coeficiente angular da reta média obtido na curva analítica.

O valor encontrado para o limite inferior de detecção foi de 0,01 ng mL⁻¹ para as soluções de leitura. Como 500 mg da amostra geraram 50 mL da solução final, o LD para os sedimentos é de 1,0 µg kg⁻¹, e o LQ, 3,3 µg kg⁻¹.

4.3.5 DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO

As determinações de cádmio e chumbo nos sedimentos foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica, no Centro do Reator de Pesquisa do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares através da técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (*GF AAS - Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), sob coordenação da Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro. O método baseia-se na medida da absorção de radiação específica por átomos gasosos no estado fundamental. Para isso, 20 µL da amostra são inseridos no interior de um tubo de grafite pirolítico. Este tubo está em contato com eletrodos de grafite que conduzem corrente elétrica variável provocando seu aquecimento controlado, levando à evaporação o solvente usado no preparo da amostra, seguindo-se a pirólise ou calcinação do material constituinte da matriz e a atomização dos átomos do analito. Para evitar interferências de natureza não espectral provocadas pela matriz ou contaminantes presentes, à amostra é adicionado um modificador químico (10 µL)

composto de fosfato de amônio monobásico e nitrato de magnésio, cujo objetivo é converter o analito em uma forma menos volátil, o que permite maiores temperaturas de pirólise e/ou converte os contaminantes em uma forma mais volátil, promovendo a separação analito-matriz (WELZ e SPERLING, 1999).

4.3.5.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA PARA ANÁLISE

O preparo e a digestão das amostras foram realizados segundo o método 3051A recomendado pela Agência Americana de Proteção Ambiental – USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007). O método realiza digestão parcial (pseudo-total). Resumidamente, cerca de 500 mg de cada amostra e de cada material de referência foram pesados em balança analítica com desvio de 0,1 mg, diretamente nos tubos de PFA utilizados na digestão. A cada 15 amostras, um tubo era deixado vazio para a confecção dos brancos de reagentes. Em seguida, adicionou-se 7,5 mL de HNO₃ concentrado P.A. e 2,5 mL de HCl concentrado P.A. (3:1) em cada um dos tubos, que foram fechados e imediatamente encaminhados para a digestão. Os materiais de referência utilizados para o controle de qualidade analítica foram: SS2 *Contaminated Soil*, produzido pela *EnviroMAT®*; *Sandy Clay 1*, produzido pela *Fluka Analytical®*; e *Bufallo River Sediment SRM 8704*, produzido pelo *National Institute of Standards and Technology – NIST*. Os três materiais de referência possuem valores certificados tanto para o cádmio quanto para o chumbo, obtidos utilizando-se o mesmo método empregado neste trabalho.

4.3.5.2 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS, MATERIAIS DE REFERÊNCIA E BRANCOS ANALÍTICOS

Amostras, materiais de referência e brancos foram simultaneamente submetidos ao procedimento de digestão através de aquecimento com forno de micro-ondas para a solubilização dos analitos de interesse (Pb e Cd) presentes nos sedimentos.

Os tubos foram selados com batoque de PTFE e levados ao forno de micro-ondas *CEM®* modelo *MARS 6*, onde passaram por um procedimento de aquecimento que elevou a temperatura das amostras aos 175°C em 5 minutos e meio (tempo de rampa) e manteve a temperatura constante por mais 4 minutos e meio (tempo de plataforma). A potência utilizada neste procedimento variou entre 850 e 1800 W.

Após o resfriamento, cada amostra, material de referência e branco foi filtrado por gravidade utilizando-se membranas de nitrato de celulose (filtração média) *Vetec®*. Para completa recuperação do material contido nos tubos e nas membranas, procedeu-se três vezes o enxague dos tubos utilizando-se 10 mL água tipo 1 e filtrando-se o material resultante deste enxague. As amostras obtidas no processo de filtração foram

aferidas a 50 mL utilizando-se água tipo 1 e armazenadas em tubos *Falcon* de polipropileno. Os tubos contendo as amostras, os materiais de referência e os brancos foram então mantidos sob refrigeração (4°C) até o momento em que foram realizadas as determinações no Espectrômetro de Absorção Atômica de Forno de Grafite *Perkin Elmer®*, modelo *AAnalyst 800*.

4.3.5.3 PREPARO DAS CURVAS ANALÍTICAS

Para a determinação de Pb, uma solução padrão contendo 150 ng mL⁻¹ de Pb foi preparada a partir de uma solução estoque certificada de concentração 1 mg mL⁻¹ produzida pela *Perkin Elmer® (Pure)*, de forma a se obter através de diluições desta padrões com concentrações variando entre 15 e 150 ng mL⁻¹ do referido analito. O equipamento realiza diluições previamente programadas destas soluções para a obtenção da curva analítica.

Na determinação de Cd, uma solução padrão contendo 15,0 ng mL⁻¹ de Cd foi preparada a partir de uma solução estoque certificada de concentração 1 mg mL⁻¹ produzida pela *Perkin Elmer® (Pure)*, de forma a se obter através de diluições desta padrões com concentrações variando entre 1,5 e 15,0 ng mL⁻¹ do referido analito. Assim como para o Pb, as diluições também foram realizadas automaticamente pelo amostrador do espectrômetro.

As análises de Pb foram executadas utilizando-se o comprimento de onda de 283,3 nm, fenda de 0,7 nm, e corrente da lâmpada de 440 mA. O programa de aquecimento do forno de grafite está descrito na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros do programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de chumbo por GF - AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa de aquecimento (°C s ⁻¹)	Patamar (s)	Fluxo de argônio (mL min ⁻¹)
1ª secagem	110	1	30	250
2ª secagem	130	15	30	250
Pirólise	850	10	20	250
Atomização*	1600	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

* momento da leitura

Para o Cd utilizou-se a comprimento de onda de 228,8 nm, fenda de 0,7 nm e corrente de lâmpada de 230 mA. O programa de aquecimento do forno de grafite está descrito na tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros do programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de cádmio por GF - AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa de aquecimento (°C s ⁻¹)	Patamar (s)	Fluxo de argônio (mL min ⁻¹)
1ª secagem	110	1	30	250
2ª secagem	130	15	30	250
Pirólise	500	10	20	250
Atomização*	1500	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

* momento da leitura

4.3.5.4 VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

Resultados da média e do desvio padrão de uma série de ensaios em replicata dos três materiais de referência utilizados foram comparados com os valores certificados, para o cálculo da recuperação de analito e do DPR, através da equação 7 e equação 8, respectivamente, assim como foi executado na determinação de fósforo.

A tabela 10 apresenta os valores obtidos através da análise de seis réplicas dos materiais de referência *SS2*, *Sandy Clay* e *Buffalo River Sediment*, na determinação do Pb.

A tabela 11 apresenta os valores obtidos para os mesmos materiais de referência para o Cd.

Tabela 10. Valores certificados e resultados dos teores de chumbo obtidos através do método 3051A, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, para as determinações nos materiais de referência *SS2*, *Sandy Clay* e *Buffalo River Sediment (BRS)*, e respectivos valores de recuperação de analito e DPR, em porcentagem.

Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação de analito	DPR
SS2	126 $\pm$ 10	132 $\pm$ 11	104,7	8,3
<i>Sandy Clay</i>	340 $\pm$ 7,4	320 $\pm$ 19	94,1	5,9
<i>BRS</i>	150 $\pm$ 12	142 $\pm$ 9	94,7	6,3

Tabela 11. Valores certificados e resultados dos teores de cádmio obtidos através do método 3051A, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, para as determinações nos materiais de referência SS2, *Sandy Clay* e *Buffalo River Sediment (BRS)*, e respectivos valores de recuperação de analito e DPR, em porcentagem.

Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	Recuperação de analito	DPR
SS2	2,00*	$1,93 \pm 0,04$	96,5	2,1
<i>Sandy Clay</i>	$87,9 \pm 1,78$	$92,5 \pm 3,8$	105,2	4,1
<i>BRS</i>	2,97*	$3,03 \pm 0,06$	102,0	2,0

4.3.5.5 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO METODOLÓGICOS

A determinação do LD e de quantificação metodológicos foram feitos utilizando-se as equações 12 e 13, assim como foi executado para a análise do mercúrio total. Para o chumbo obteve-se LD de 0,2 e LQ de $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$; para o cádmio obteve-se valores de LD e LQ de 0,02 e $0,07 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

4.3.6 DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER

Os conteúdos de Al foram determinados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (*Laser Induced Breakdown Spectrometry – LIBS*), no Laboratório de Espectrometria Aplicada (LEA), do Grupo de Análise e Pesquisas em Espectrometria (GAPE), no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob coordenação da profa. Dra. Cassiana Seimi Nomura e do prof. Dr. Pedro Vitoriano, e sob supervisão do Dr. Flavio de Oliveira Leme. A técnica se baseia no emprego da microamostragem por ablação por laser e formação de um microplasma para a determinação de elementos químicos presentes nas amostras. O termo “*breakdown*” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade. Em geral, a técnica emprega um feixe de luz pulsado com alta irradiância, da ordem de GW cm^{-2} para pulsos com duração de nanossegundos (ns), que é focalizado sobre a superfície da amostra, formando um plasma de alta temperatura (8.000 a 20.000K). Uma fração da radiação emitida pelo plasma é coletada por um sistema óptico e transferida para um espectrômetro que dispersa as radiações emitidas pelas espécies atômicas e iônicas presentes no plasma, separando-as por comprimento de onda. O espectro obtido é utilizado para determinar elementos que constituem a amostra.

O equipamento utilizado neste trabalho é um modelo comercial fabricado pela Applied Spectra®, modelo J200 TANDEM, operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), produzindo pulsos de laser com energia de 20 mJ e 7 ns de duração. Possui detecção por sensor semicondutor para captação de imagens, formado por um circuito integrado que contém uma matriz de capacitores acoplados, ou dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device* - CCD). O espectrômetro permite a aquisição de sinais de emissão na região entre 183 e 1200 nm, com resolução ($\lambda/\Delta\lambda$) entre 10.000 e 20.000. Ele está acoplado a um microcomputador a partir do qual é controlado pelo software *Aurora*®, produzido pelo mesmo fabricante do equipamento.

Do ponto de vista analítico, aspectos quantitativos podem ser considerados o “calcanhar de Aquiles” do método devido à complexa natureza dos processos de interação laser-amostra, que dependem tanto das características do laser como as propriedades do material analisado (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006; HAHN; OMENETO, 2010; RADZIEMSKI; CREMERS, 2013) e podem resultar em efeitos de matriz pronunciados (LEME, 2011), entretanto, o método de determinação por LIBS tem sido empregado com bastante êxito na determinação elementar quantitativa de elementos maiores (por exemplo alumínio, ferro e manganês) e traços (por exemplo Cr, Cu, Pb, V e Zn) em materiais geológicos (ANZANO et al., 2006; DELL’AGLIO et al., 2011).

O método utilizado neste trabalho é comparativo, ou seja, através dos resultados gerados na determinação dos materiais de referência geológicos e de seus valores certificados é traçada uma curva analítica, sendo que a equação da reta média construída através da regressão univariada linear é utilizada para calcular a concentração do analito nas amostras. Em LIBS, o sinal corresponde geralmente à intensidade ou área do pico da linha mais relevante, ou seja, isenta de interferências espectrais e efeitos de auto-absorção, e com uma boa razão sinal/ruído (SAKAR, ALAMELU; AGGARWAL, 2012; EL HADDAD; CANIONI; BOUSQUET, 2014).

A técnica tem capacidade para determinar muitos elementos simultaneamente. No presente trabalho foram determinados os elementos alumínio, cobalto, ferro, lítio, manganês, níquel, silício e zinco. Destes elementos, curvas analíticas com $r^2 > 0,98$ foram obtidas para os elementos Al, Co e Fe. No entanto, os elementos Co e Fe também foram analisados através da técnica de ativação neutrônica instrumental (descrita a seguir), apresentando nesta maior precisão e exatidão nos resultados. Desta forma, apesar da técnica de LIBS ter se mostrado adequada para a determinação quantitativa destes três elementos e possuir um grande potencial na determinação de outros elementos em sedimentos, apenas os resultados obtidos para o Al foram usados neste estudo.

4.3.6.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA

No Laboratório de Estudos em Materiais de Referência (LEMAR) do Instituto de Química da USP, sob supervisão do Dr. Flávio de Oliveira Leme, precisamente 450,0 mg de cada amostra e cada material de referência foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg e receberam a adição de 50,0 mg de celulose puríssima SPEX® *Sample Prep Aid*, que tem a função de aumentar a coesividade do material (*binder*). Amostra e *binder* foram macerados para formar uma mistura homogênea usando almofariz e pistilo em ágata, transferidos para um conjunto de formas, e compactados em prensa hidráulica SPEX® 3635 X-PRESS, por uma pressão de 10 ton cm⁻² durante 10 minutos, para formar uma pastilha de superfície uniforme (13 mm de diâmetro por 2 mm de altura). Os materiais de referência passaram pelo mesmo processo. As pastilhas foram então armazenadas em embalagens de polietileno individuais e colocadas em dessecadores até o momento da análise.

Foram utilizados seis materiais de referência para a construção da curva analítica: *BEN Basalt* produzido pelo *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS), *Soil-5* e *IAEA 405*, ambos produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), BRP-1, produzido pelo Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em parceria com o Serviço Geológico do Brasil (CRPM) e o *United States Geological Survey* (USGS), *Marine Sediment MESS-3* (NRCC), e *Estuarine Sediment SRM – 1646a* (NIST).

4.3.6.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Amostras e materiais de referência/padrões foram analisados em atmosfera de argônio, após 45 segundos de purga, a 0,5 L min⁻¹. As determinações foram realizadas em triplicada, sendo que cada uma das réplicas é constituída por 300 pulsos do laser em diferentes locais da pastilha, através de um padrão retangular de linhas de varredura paralelas (*raster*). O DPR entre as réplicas teve média de 3,8%, e não superou o valor de 7% em nenhuma amostra, o que é considerado um desvio padrão baixo para análise direta de sólidos.

A obtenção dos valores médios de área de picos e as intensidades de emissão corrigidas foram calculadas pelo software *Aurora*®.

Intensidade, área e razão sinal/ruído são calculados partindo-se do desvio padrão do sinal de fundo em um intervalo, antes ou depois do pico, e realizando-se o cálculo em um fragmento do espectro obtido por *LIBS*. Os valores de intensidade corrigida são determinados pela subtração da intensidade máxima do pico pela média dos sinais de fundo (*background*). A razão sinal/ruído é obtida dividindo-se o sinal

corrigido pelo desvio padrão médio da flutuação das intensidades de emissão nos dois intervalos antes e após o pico que foram considerados para estimativa do sinal de fundo. A área do pico corrigida é obtida através da integração por trapézios e subtração da área do sinal de fundo correspondente a região espectral utilizada no cálculo da área.

4.3.6.3 VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO E DA EXATIDÃO DO MÉTODO

Para verificar a precisão e exatidão do método, através do valor da área do pico corrigida de cada um dos seis materiais de referência e da equação da reta média gerada através da regressão univariada linear, calculou-se o valor observado para os referidos materiais e comparou-se com seus valores certificados. Os valores de erro relativo (ER) e DPR das medidas foram calculados para avaliar a exatidão do método, segundo as equações 14 e 8, respectivamente, com base no valor médio obtido para 9 leituras de cada material de referência.

$$ER_{Al} = \left| \frac{C - C_{ref}}{C_{ref}} \right| \times 100 \quad (\text{equação 14})$$

Sendo:

ER_{Al} - erro relativo de alumínio obtido para o material de referência certificado, expresso em porcentagem;

C - concentração obtida de alumínio no material de referência;

C_{ref} - valor certificado do alumínio no material de referência.

Tabela 12. Valores certificados e resultados dos teores de alumínio, em porcentagem mássica, para as determinações nos materiais de referência *BEN*, *Soil 5*, *IAEA-405*, *BRP-1*, *MESS3*, e *1646a*, e respectivos valores de ER e DPR, em porcentagem.

Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	ER	DPR
<i>BEN</i>	5,33 ± 0,04	5,27 ± 0,13	1,1	2,4
<i>Soil 5</i>	8,19 ± 0,28	7,90 ± 0,20	3,5	2,5
<i>IAEA-405</i>	7,79 ± 0,51	8,05 ± 0,36	3,3	4,5
<i>BRP-1</i>	6,56 ± 0,05	6,16 ± 0,39	6,1	6,3
<i>MESS3</i>	8,59 ± 0,53	8,69 ± 0,17	1,1	1,9
<i>1646a</i>	2,297 ± 0,018	2,43 ± 0,39	6,1	16,0

A estimativa dos valores dos limites de detecção e quantificação foram realizadas pelas equações 12 e 13, respectivamente, como feito para as análises de

Espectrometria de Absorção Atômica, utilizando a medida da área do *background* e o desvio padrão de 9 medidas. Os valores de LD e LQ foram de 0,15 e 0,50, respectivamente.

4.3.7 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

O conteúdo dos ETR Ce, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Sc, Sm, Tb, Tm e Yb, e também dos elementos As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sb, Ta, Th, U, Zn e Zr foram determinados pela técnica de análise por ativação com neutrons instrumental (*Instrumental Neutron Activation Analysis – INAA*) no Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN, sob coordenação da Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro.

A INAA é uma técnica analítica não destrutiva que permite a determinação de até 40 elementos em uma única amostra, sendo que a precisão e exatidão da técnica são diferentes para cada elemento. De forma geral, o LD para a maioria dos elementos determinados varia de 0,01 a 1 mg kg⁻¹, o que faz deste um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. Este método se diferencia da maior parte dos métodos analíticos usuais por se basear em reações que ocorrem nos núcleos atômicos e não com elétrons orbitais (BODE, 1996). A colisão inelástica de um nêutron com um núcleo alvo forma um núcleo em estado excitado, que pode perder energia através de diversos processos de desintegração. Tais processos geralmente envolvem a emissão de partículas ou raios gama prontos, formando um núcleo radioativo que decai emitindo partículas beta e raios gama, formando núcleos estáveis (figura 7). A medida da energia e da concentração de atividade dos raios gama emitidos no decaimento do núcleo radioativo dos átomos permite identificar e quantificar diversos elementos de interesse (KELLER, 1988; ALFASSI, 1990; RANDLE e AL-JUNDI, 2001).

Figura 7. Representação esquemática da interação de um nêutron com um núcleo alvo. Adaptado de ALFASSI, 1990.

4.3.7.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS PARA ANÁLISE

De forma abreviada, alíquotas de 200 mg das amostras foram pesadas em duplicata em uma balança com precisão de 0,01 mg, embaladas em pequenos envelopes de polietileno previamente limpos por imersão em uma solução de HNO_3 a 1 mol L^{-1} e posterior enxague com água tipo 1, e envolvidas por uma lâmina de alumínio. O mesmo procedimento foi utilizado na preparação dos três materiais de referência, que possuem valores certificados para a maioria dos elementos determinados: *Soil-5* da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), *BEN Basalt* do *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) e BRP-1, produzido pelo Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em parceria com o Serviço Geológico do Brasil (CRPM) e o *United States Geological Survey* (USGS). Amostras e materiais de referência foram então colocados alternadamente em uma cápsula cilíndrica de alumínio, que foi selada e encaminhada ao reator de pesquisa.

4.3.7.2 IRRADIAÇÃO E CONTAGEM DAS AMOSTRAS E DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

No reator de pesquisa IEA – R1, as amostras foram submetidas a um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente 1 a 5 10^{12} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, por um período de 8 horas. Feito isso, se obteve a taxa de contagem para amostras e materiais de referência através da técnica de Espectrometria Gama. A técnica se baseia na interação da radiação gama emitida pela amostra com um detector de cristal semiconductor (Ge hiperpuro) que possui a propriedade de gerar pulsos elétricos proporcionais à energia

da radiação incidente sobre ele (KRANE, 1988). Neste trabalho utilizou-se um espectrômetro modelo GMX2020 CANBERRA®, montado em criostato a vácuo com N₂ líquido, acoplado a um sistema multicanal 8192 CANBERRA S-100 e eletrônica associada em um microcomputador. Os pulsos gerados na interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulso, na forma de espectros de energia. Os espectros são interpretados por softwares que utilizam os picos de raios gama, determinam as suas energias e calculam suas concentrações de atividade, permitindo a identificação e quantificação dos nuclídeos formados.

As características nucleares dos radionuclídeos determinados se encontram na tabela 13.

A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 7 dias (após a data da irradiação), por 3600 segundos, tanto para amostras como para materiais de referência. Nestas condições foram determinados os seguintes radioisótopos de meia vida ($T_{1/2}$) intermediária: ⁷⁶As, ⁸²Br, ⁴²K, ¹⁴⁰La, ²⁴Na, ¹⁴⁷Nd, ²³⁹Np, ¹²²Sb, ¹⁵³Sm, ¹⁷⁵Yb. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de 24 a 30 dias (após a data da irradiação), também por 3600 segundos, tanto para amostras como para materiais de referência. Os seguintes isótopos de $T_{1/2}$ longa puderam ser determinados: ¹³¹Ba, ¹⁴¹Ce, ⁶⁰Co, ⁵⁷Cr, ¹³⁴Cs, ¹⁵²Eu, ⁵⁹Fe, ¹⁵³Gd, ¹⁸¹Hf, ¹⁷⁷Lu, ²³³Pa, ⁸⁶Rb, ¹²⁴Sb, ⁴⁶Sc, ⁷⁵Se, ¹⁸²Ta, ¹⁶⁰Tb, ¹⁶⁸Tm, ¹⁶⁹Yb, ⁶⁵Zn e ⁹⁵Zr.

Tabela 13. Elementos determinados na análise por ativação neutrônica, seus radioisótopos formados no processo de ativação, energia dos raios gama utilizados na espectrometria gama e seus respectivos tempos de meia vida. Modificada de IAEA (1990) e TULI (2011).

Elemento	Radioisótopo	E (keV)	Meia Vida
As	⁷⁶ As	559,1	26,32 horas
Ba	¹³¹ Ba	496,26	11,8 dias
Br	⁸² Br	554 e 776,52	35,3 horas
Ca	⁴⁷ Ca	158	4,53 dias
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	32,5 dias
Co	⁶⁰ Co	1173,2 e 1332,5	5,72 anos
Cr	⁵¹ Cr	320,1	27,7 dias
Cs	¹³⁴ Cs	795,85	2,06 anos
Eu	¹⁵² Eu	121 e 1408	13,33 anos
Fe	⁵⁹ Fe	1099,25 e 1291,6	44,5 dias
Gd	¹⁵³ Gd	103,3	240 dias
Hf	¹⁸¹ Hf	482,18	42,39 dias
K	⁴² K	1524,58	12,32 horas
La	¹⁴⁰ La	328,7 e 1596,21	40,27 horas
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,36	6,71 dias
Nd	¹⁷⁴ Nd	91,10 e 531,01	10,98 dias
Rb	⁸⁶ Rb	1076,6	18,66 dias
Sb	¹²⁴ Sb	1690,98	60,20 dias
Sc	⁴⁶ Sc	889,28	83,81 dias
Sm	¹⁵³ Sm	103,18	46,27 horas
Ta	¹⁸² Ta	1221 e 1189	114,5 dias
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 dias
Tm	¹⁶⁸ Tm	88	91,3 dias
Th	²³³ Pa	312,01	27,0 dias
U	²³⁹ Np	228,18 e 277,6	2,36 dias
Yb	¹⁶⁹ Yb	177,21 e 197,96	32,02 dias
Zn	⁶⁵ Zn	1115,5	243,9 dias
Zr	⁹⁵ Zr	724,2 e 756,73	64,02 dias

Cabe salientar que os elementos Th e U foram identificados e quantificados a partir dos radioisótopos ^{233}Pa e ^{239}Np , respectivamente, conforme as reações nucleares que acontecem durante a irradiação (equações 15 e 16).

4.3.7.3 CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DAS AMOSTRAS

Quando uma amostra é irradiada sob um fluxo de nêutrons, a concentração de atividade induzida pode ser expressa pela equação geral da análise por ativação (equação 17):

$$A = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f (1 - e^{-0,693 \frac{t_i}{T}})}{M} \quad (\text{equação 17})$$

Sendo:

A – concentração de atividade medida, em contagens por segundo (cps);
z – eficiência do detector;
 σ – secção de choque de ativação isotópica;
 ϕ – fluxo de nêutrons, em $\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;
 N_{av} – número de Avogadro;
m – massa do elemento alvo;
f – abundância do nuclídeo alvo;
M – massa atômica do elemento irradiado;
 t_i – tempo de irradiação;
T – meia-vida do nuclídeo formado.

O método de análise de ativação neutrônica utilizado neste trabalho é denominado comparativo, pois as amostras são submetidas a um fluxo de nêutrons simultaneamente a um material de matriz similar e cuja concentração dos elementos a serem determinados já é conhecida (material de referência certificado). Com isso, a equação acima é aplicada tanto para o padrão quanto para a amostra, e a relação entre elas, em termos de concentração, resulta na equação 18:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i m_p C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i m_a} \quad (\text{equação 18})$$

Sendo:

C_a^i – concentração do elemento i na amostra;

C_p^i – concentração do elemento i no padrão;
 A_a^i – concentração de atividade do elemento i na amostra;
 A_p^i – concentração de atividade do elemento i no padrão;
 m_a – massa da amostra;
 m_p – massa do padrão;
 λ – constante de decaimento do radioisótopo;
 t_a – tempo de resfriamento da amostra;
 t_p – tempo de resfriamento do padrão.

4.3.7.4 VERIFICAÇÃO DA PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

Para verificar a precisão e exatidão do método, dois dos materiais de referência analisados foram utilizados como padrões para calcular a concentração de cada elemento determinado no terceiro material de referência. Assim sendo: *Soil 5* e BRP-1 foram utilizados para calcular a concentração do *BEN Basalt*; BRP-1 e *BEN Basalt* foram utilizados para calcular a concentração do *Soil 5*; e *Soil 5* e *BEN Basalt* foram utilizados para calcular a concentração do BRP-1.

De posse dos valores de concentração obtidos para cada elemento, para cada material de referência, o ER das medidas foi calculado para avaliar a exatidão do método, segundo a equação 19:

$$ER_i = \left| \frac{C_i - C_{i\text{ref}}}{C_{i\text{ref}}} \right| \times 100 \quad (\text{equação 19})$$

Sendo:

ER_i - erro relativo do elemento i no material de referência certificado, expresso em porcentagem;
 C_i – concentração obtida do elemento i no material de referência;
 $C_{i\text{ref}}$ - valor certificado do elemento i no material de referência.

O desvio padrão associado aos valores de concentração obtidos foi utilizado para calcular o DPR, e desta forma a precisão do método de INAA, segundo a equação 20:

$$DPR_i = \frac{DP_i}{C_i} \times 100 \quad (\text{equação 20})$$

Sendo:

DPR_i – desvio padrão relativo do elemento i expresso em porcentagem;
 DP_i – desvio padrão obtido a partir das réplicas dos resultados de concentração do elemento i no material de referência certificado;
 C_i – concentração média obtida para o elemento i no material de referência.

Os valores de ER e DPR observados para cada material de referência estão apresentados na tabela 14, tabela 15 e tabela 16.

Tabela 14. Valores certificados e média dos valores obtidos, em mg kg⁻¹, exceto para os especificados (%), para os elementos determinados no material de referência **BEN Basalt**, utilizando-se os materiais de referência *Soil* 5 e BRP-1 como padrões, e respectivos ER e DPR em porcentagem, n = 26.

Elemento	Valor certificado	Valor obtido	ER	DPR
As	1,8 ± 0,3	1,8 ± 0,1	0,7	6,4
Ba	1025 ± 30	1010 ± 39	1,4	3,9
Ca (%)	9,91 ± 0,22	9,5 ± 0,6	4,3	6,2
Ce	152 ± 4	154,5 ± 2,4	1,6	1,6
Co	60 ± 2	60,1 ± 1,2	0,3	1,9
Cr	360 ± 12	349 ± 11	3	3,1
Cs	0,8 ± 0,1	0,79 ± 0,04	1,8	5,1
Eu	3,6 ± 0,18	3,60 ± 0,07	0,1	1,9
Fe (%)	8,98 ± 0,08	8,97 ± 0,11	0,1	1,3
Gd	9,7 ± 0,6	9,58 ± 0,32	1,2	3,3
Hf	5,6 ± 0,16	5,68 ± 0,10	1,5	1,7
K (%)	1,15 ± 0,02	1,08 ± 0,07	5,9	6,3
La	82 ± 1,5	81,8 ± 1,6	0,3	1,9
Lu	0,24 ± 0,03	0,25 ± 0,03	4,7	10,2
Nd	67 ± 1,5	68,1 ± 5,5	1,7	8,1
Rb	47 ± 2	48 ± 3,9	4,2	7,9
Sb	0,26 ± 0,05	0,23 ± 0,02	11,8	9,8
Sc	22 ± 1,5	22,2 ± 0,4	0,8	1,6
Sm	12,2 ± 0,3	12,06 ± 0,22	1,1	1,8
Ta	5,7 ± 0,4	5,83 ± 0,14	2,4	2,5
Tb	1,3 ± 0,1	1,30 ± 0,10	0,1	7,4
Tm	0,34 ± 0,04	0,33 ± 0,03	2,9	9,1
Th	10,4 ± 0,65	10,5 ± 0,3	0,8	2,9
U	2,4 ± 0,18	2,47 ± 0,18	2,7	7,2
Yb	1,8 ± 0,2	1,94 ± 0,10	7,5	5,3
Zn	120 ± 13	123 ± 6	2,2	5,1
Zr	260 ± 10	281 ± 33	7,9	11,8

Tabela 15. Valores certificados e média dos valores obtidos, em mg kg⁻¹, exceto para os especificados (%), para a concentração dos elementos determinados no material de referência **Soil5**, utilizando-se os materiais de referência BRP-1 e *BEN Basalt* como padrões, e respectivos ER e DPR em porcentagem, n = 26

Elemento	Valor certificado	Valor obtido	ER	DPR
As	93,9 ± 7,5	94,0 ± 2,2	0,1	2,3
Ba	561 ± 53	574 ± 24	2,3	4,2
Br	5,4 ± 1	5,4 ± 0,4	0,1	6,5
Ca (%)	2,2*	2,3 ± 0,1	4,6	3,7
Ce	59,7 ± 3,0	58,2 ± 1,2	2,5	2,1
Co	14,8 ± 0,76	14,70 ± 0,25	0,7	1,7
Cr	28,9 ± 2,8	29,4 ± 0,7	1,6	2,5
Cs	56,7 ± 3,3	55,37 ± 1,54	2,3	2,8
Eu	1,18 ± 0,08	1,20 ± 0,03	1,6	2,2
Fe (%)	4,45 ± 0,19	4,57 ± 0,07	2,7	1,6
Hf	6,3 ± 0,3	6,34 ± 0,24	0,6	3,8
K (%)	1,86 ± 0,15	1,95 ± 0,12	4,8	6,0
La	28,1 ± 1,5	28,3 ± 0,4	0,7	1,5
Lu	0,336 ± 0,044	0,34 ± 0,02	1,2	5,1
Nd	29,9 ± 1,6	30,3 ± 2,3	1,3	7,6
Rb	138 ± 7,4	135,6 ± 4,3	1,8	3,2
Sb	14,3 ± 2,2	14,2 ± 0,6	0,5	4,3
Sc	14,8 ± 0,66	14,8 ± 0,2	0,4	1,4
Sm	5,42 ± 0,39	5,47 ± 0,11	1,1	2,1
Ta	0,764 ± 0,056	0,72 ± 0,05	5,1	6,9
Tb	0,665 ± 0,075	0,69 ± 0,07	3,2	9,7
Tm	0,42*	0,40 ± 0,04	4,8	10,0
Th	11,3 ± 0,73	11,6 ± 0,7	2,6	6,3
U	3,04 ± 0,51	2,96 ± 0,19	2,6	6,5
Yb	2,24 ± 0,20	2,22 ± 0,07	1,0	3,4
Zn	368 ± 8,2	369 ± 15	0,2	4,0
Zr	221*	259 ± 20	17,6	7,8

* Concentração considerada como valor para informação.

Tabela 16. Valor certificado e média dos valores obtidos, em mg kg⁻¹, exceto para os especificados (%), para a concentração dos elementos no material de referência **BRP-1**, utilizando-se os materiais de referência *Soil 5* e *BEN Basalt* como padrões, e respectivos ER e DPR em porcentagem, n = 26.

Elemento	Valor certificado	Valor obtido	ER	DPR
Ba	555 ± 7	535 ± 39	3,6	7,2
Ce	93,3 ± 1,2	93,2 ± 1,4	0,1	1,5
Ca (%)	5,68 ± 0,04	5,7 ± 0,2	0,2	4,3
Co	37,5 ± 1,4	38,4 ± 0,52	2,3	1,4
Cr	12,4 ± 1,0	12,3 ± 1,3	0,7	10,6
Cs	0,37 ± 0,02	0,37 ± 0,01	0,3	2,0
Eu	3,42 ± 0,08	3,31 ± 0,06	3,2	1,9
Fe (%)	10,9 ± 0,06	10,73 ± 0,17	1,6	1,5
Gd	10,4 ± 0,3	10,7 ± 0,4	2,9	3,7
Hf	8 ± 0,2	7,91 ± 0,22	1,2	2,8
K (%)	1,26 ± 0,01	1,26 ± 0,08	0,1	6,2
La	42,6 ± 1,0	41,8 ± 0,5	2	1,3
Lu	0,5 ± 0,02	0,48 ± 0,04	4,2	7,8
Nd	51,9 ± 0,9	51,0 ± 3,0	1,7	5,8
Rb	35,4 ± 1,0	35,9 ± 1,6	1,3	4,6
Sc	28,5 ± 0,8	27,9 ± 0,4	2,1	1,5
Sm	11,2 ± 0,2	11,19 ± 0,19	0,1	1,7
Ta	1,96 ± 0,08	1,92 ± 0,09	2,1	4,6
Tb	1,52 ± 0,05	1,46 ± 0,09	3,8	5,9
Tm	0,57 ± 0,02	0,53 ± 0,05	7,0	9,4
Th	3,97 ± 0,10	3,9 ± 0,1	0,8	3,6
U	0,82 ± 0,03	0,90 ± 0,18	10,1	19,4
Yb	3,48 ± 0,09	3,42 ± 0,12	1,7	3,4
Zn	142 ± 2	142 ± 9	0,1	6,6
Zr	310 ± 5	293 ± 45	5,6	15,4

Para complementar a avaliação da precisão e da exatidão metodológica, e com o objetivo de testar a igualdade entre uma medida e uma média calculada, utilizou-se o

critério estatístico do Z-score. O cálculo do valor de “Z” de um resultado analítico é dado pela equação 21:

$$Z_i = \frac{Cp_i - Cc_i}{Sc_i} \quad (\text{equação 21})$$

Sendo:

Z_i – valor de Z do elemento i na análise do material de referência;

Cp_i – concentração do elemento i obtido na análise do material de referência;

Cc_i – valor certificado ou de consenso de concentração para o elemento i no material de referência;

Sc_i – desvio padrão associado ao valor certificado ou de consenso para o elemento i no material de referência.

Segundo Thompson, Ellison e Wood (2006), valores para $|Z_i| < 3$ significam que o resultado individual da amostra controle (material de referência) deve estar dentro do intervalo de confiança de 99% do valor verdadeiro ou aceito. Desta forma, o critério de avaliação através da utilização do Z-score foi feito com o seguinte critério de decisão:

$|Z_i| \leq 2$ - resultado satisfatório

$2 < |Z_i| < 3$ - resultado questionável

$|Z_i| \geq 3$ - resultado insatisfatório

Os valores de Z_i obtidos para os elementos do material de referência *BEN Basalt* variaram de -1,37 a 1,32 (figura 8). Apenas Sb e Yb apresentaram valores de $|Z_i| > 1,00$ neste material de referência.

Figura 8. Valores de Z_i obtidos para cada elemento na análise do material de referência *BEN Basalt* através da INAA.

Os valores de Z_i obtidos para os elementos do material de referência *Soil 5* variaram de -1,21 a 1,92 (figura 9). Os elementos Ce, Ca, Se, Fe e Zr apresentaram valores de $|Z_i| > 1,00$ neste material de referência.

Figura 9. Valores de Z_i obtidos na análise do material de referência *Soil 5* (IAEA) através da INAA.

Os valores de Z_i obtidos para os elementos do material de referência BRP-1 variaram de -1,69 a 1,65 (figura 10). Os elementos Eu, La, Sc, Fe e Co apresentaram valores de $|Z_i| > 1,00$ neste material de referência.

Figura 10. Valores de Z_i obtidos na análise do material de referência BRP-1 através da INAA.

Os menores valores de ER e DPR foram observados no material de referência certificado *Soil 5*. Com valores baixos ($< 5\%$) para ambos os parâmetros nos três materiais de referência utilizados, os elementos Ce, Co, Eu, Fe, Hf, La, Sc e Sm se destacam como aqueles que apresentam melhor precisão e exatidão na determinação

por INAA. De uma forma geral, estes elementos apresentam alta secção de choque (probabilidade de ocorrência das reações nucleares), elevada abundância isotópica e intensidade de transição gama.

Todos os valores de $|Z_i|$ se apresentaram dentro do intervalo desejado para os três materiais de referência. O fato de alguns elementos como o Ce, Eu, La, Sc e Fe apresentarem valores baixos de ER e DPR, mas valores de $Z_i > 1,0$, se deve principalmente a tais elementos apresentarem desvios padrão certificados que superam em duas ou três vezes os desvios obtidos na INAA. O cálculo de Z_i proposto por Bode (1996), que utiliza também a incerteza certificada do material de referência, geraria resultados para Z_i ainda mais próximos do valor zero.

4.3.7.5 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO METODOLÓGICOS

Em INAA, os valores de LD e LQ são muito dependentes da natureza da amostra, como: matriz, granulometria, composição química, entre outros. Desta forma, os valores de LD e LQ são estimativas e têm caráter informativo para as condições estabelecidas para amostras geológicas, neste trabalho. Para estimar o valor do LD e do LQ metodológico para cada elemento quantificado por INAA, utilizou-se as equações 22 e 23, respectivamente, descritas por Keith (1983), utilizando os valores dos materiais de referência certificados que foram utilizados nas análises.

$$LD_i = 3 \frac{\sqrt{BG_i}}{T} * C_p^i * m_p * \frac{1}{A_p^i} \quad \text{(equação 22)}$$

$$LQ_i = 10 \frac{\sqrt{BG_i}}{T} * C_p^i * m_p * \frac{1}{A_p^i} \quad \text{(equação 23)}$$

Sendo:

LD_i – limite de detecção para o elemento i;

LQ_i – limite de quantificação para o elemento i;

BG_i – valor da contagem do *background* no fotopico do elemento i no material de referência certificado;

T – tempo vivo de contagem do material de referência certificado;

C_p^i – concentração do elemento i no material de referência certificado;

A_p^i – atividade do elemento i no material de referência certificado.

Os valores de LD para os elementos analisados por INAA estão apresentados na tabela 17, e os valores de LQ estão apresentados na tabela 18.

Tabela 17. LD, em mg kg⁻¹, exceto para os especificados (%), dos elementos determinados por INAA com base em cada um dos materiais de referência utilizados.

Elemento	<i>BEN Basalt</i>	<i>Soil 5</i>	BRP-1
As	0,11	0,11	*
Ba	18	15	27
Br	*	0,1	*
Ca (%)	0,03	0,02	0,05
Ce	0,1	0,1	0,2
Co	0,03	0,02	0,04
Cr	0,3	0,2	0,4
Cs	0,05	0,05	0,03
Eu	0,01	0,01	0,02
Fe (%)	0,003	0,002	0,004
Gd	*	0,02	0,03
Hf	0,03	0,03	0,05
K (%)	0,06	0,05	0,03
La	0,07	0,06	0,11
Lu	0,01	0,01	0,02
Nd	0,6	0,2	2,1
Rb	1,4	1,2	2,5
Sb	0,03	0,02	*
Sc	0,004	0,003	0,007
Sm	0,004	0,002	0,007
Ta	0,05	0,04	0,06
Tb	0,01	0,01	0,02
Tm	0,006*	0,005	0,007
Th	0,03	0,02	0,05
U	0,06	0,09	0,05
Yb	0,02	0,03	0,06
Zn	1,1	0,8	1,8
Zr	8	5	29

* Valor não certificado no material de referência ou considerado como valor para informação.

Tabela 18. LQ em mg kg⁻¹, exceto para os especificados (%), dos elementos determinados por INAA com base em cada um dos materiais de referência utilizados.

Elemento	<i>BEN Basalt</i>	<i>Soil 5</i>	<i>BRP-1</i>
As	0,37	0,36	*
Ba	59	50	91
Br	*	0,343	*
Ca (%)	0,10	0,06	0,16
Ce	0,43	0,36	0,66
Co	0,10	0,07	0,14
Cr	1,12	0,79	1,40
Cs	0,15	0,16	0,11
Eu	0,04	0,03	0,06
Fe (%)	0,009	0,006	0,014
Gd	0,07	0,07	0,09
Hf	0,10	0,09	0,17
K (%)	0,19	0,17	0,10
La	0,24	0,19	0,36
Lu	0,03	0,04	0,05
Nd	1,9	0,8	6,9
Rb	4,6	4,0	8,4
Sb	0,09	0,05	*
Sc	0,015	0,011	0,025
Sm	0,013	0,007	0,022
Ta	0,15	0,13	0,21
Tb	0,05	0,05	0,07
Tm	0,02	0,02	0,03
Th	0,09	0,08	0,16
U	0,19	0,30	0,16
Yb	0,08	0,10	0,19
Zn	3,5	2,6	5,9
Zr	26	17	96

* Valor não certificado no material de referência ou considerado como valor para informação.

4.3.8 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO E MODELO DE IDADE

4.3.8.1 TAXA DE SEDIMENTAÇÃO USANDO O ^{210}Pb

A série de decaimento do radionuclídeo natural ^{238}U inclui a formação ^{222}Rn a partir do decaimento do ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1622$ anos). O ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,8$ dias) é um gás nobre que escapa dos solos e sedimentos para a atmosfera, e subsequentemente decai através de uma série de radionuclídeos de meia vida curta até se estabelecer como ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,26$ anos). Este isótopo tem tempo de residência na atmosfera calculado entre 9,5 dias e algumas semanas, sendo rapidamente removido por precipitação, depositando-se em lagos e nos oceanos, incorporando-se ao material particulado e aos sedimentos (FAURE, 1986; BERNARD e CHURCH, 1989). O ^{210}Pb originado desta forma é chamado de ^{210}Pb não suportado (GOLDBERG, 1963) e está estritamente conectado aos processos sedimentares. O ^{210}Pb suportado é aquele originado pelo decaimento do ^{226}Ra sem que haja escape de ^{222}Rn para a atmosfera, formando o ^{210}Pb *in situ*, nas próprias seções sedimentares (figura 11).

Figura 11. Ciclo hidrog geoquímico simplificado do ^{210}Pb , sendo o $^{210}\text{Pb}_s$ o ^{210}Pb suportado e $^{210}\text{Pb}_{xs}$ o ^{210}Pb não suportado (modificado de FERREIRA, 2014).

O cálculo da taxa de sedimentação (equação 23) é feito através da medida da diferença entre a concentração de atividade do ^{210}Pb não suportado e do ^{210}Pb

suportado que, por estar em equilíbrio com seus precursores na série do ^{238}U , pode ser determinado através da medida de algum dos nuclídeos pai, como o ^{226}Ra . Para este trabalho utilizou-se o método denominado “*Constant Initial Concentration*”, apresentado na equação 24 (APPLEBY; OLDFIELD, 1978; JOSHI; SHUKLA, 1991), cuja premissa descrita em Noller³ (2000 apud Cazzoli y Goya 2011), é que a concentração de atividade inicial do ^{210}Pb não suportado é constante e deve decair com a profundidade, e a taxa de sedimentação não é constante.

$$Ts = \frac{\lambda \times D}{\ln\left(\frac{C_0^{210}\text{Pb}}{C_z^{210}\text{Pb}}\right)} \quad (\text{equação 24})$$

Sendo:

Ts – taxa de sedimentação em cm ano^{-1} ;

λ – constante de decaimento radioativo do ^{210}Pb ($0,3108 \text{ ano}^{-1}$);

D – distância entre o topo do testemunho e a camada medida;

$C_0^{210}\text{Pb}$ – contagem do ^{210}Pb não suportado no topo do testemunho;

$C_z^{210}\text{Pb}$ – contagem do ^{210}Pb não suportado na camada medida do testemunho;

Smith (2001) defende a premissa de que “a geocronologia feita com base no ^{210}Pb deve ser validada utilizando-se ao menos um traçador independente, que resulte em uma inquestionável idade do horizonte estratigráfico, sendo que se ainda assim a validação for inconclusiva, um modelo mais apropriado de sedimentação deve ser formulado e aplicado à interpretação dos resultados”. Desta forma, neste estudo o marcador do máximo *fallout* ^{137}Cs foi utilizado como ferramenta para confirmar os resultados obtidos pelo método de datação com ^{210}Pb .

4.3.8.2 TAXA DE SEDIMENTAÇÃO UTILIZANDO O ^{137}Cs

O ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,17$ anos) é um radionuclídeo artificialmente produzido pela fissão do ^{235}U . Até a década de 40 não havia ^{137}Cs na atmosfera. A partir dos testes de armas nucleares, o ^{137}Cs e outros radionuclídeos artificiais foram produzidos, atingindo a estratosfera e distribuindo-se por todo o globo, e posteriormente depositando-se (*fallout* global). Tal deposição atingiu seu ápice entre os anos de 1963 e 1965, devido ao elevado número de testes nucleares feitos na atmosfera por diversos países, em vários pontos do globo terrestre. Este radionuclídeo tem pequeno tempo de residência nas águas devido à sua forte afinidade com material particulado e coloidal, tendendo a ter como destino final os sedimentos. Apesar do cálculo da taxa de sedimentação pela

³ NOLLER, J. S. *Lead-210 Geochronology*. In: NOLLER, J. S.; SOWERS, J. M.; LETTIS, W. R. (Eds). *Quaternary Geochronology: Methods and Applications*. Florida: American Geophysical Union, 2000, p. 115-120.

medida da concentração de atividade do ^{137}Cs ser simples, bastando referenciar a concentração de atividade máxima deste nuclídeo ao longo de uma coluna sedimentar ao ano de maior deposição (ROBBINS; EDGINGTON, 1975), este elemento pode difundir-se ao longo da coluna sedimentar através da água intersticial e percolar entre partículas já depositadas (LIGERO; BARRERA; CASAS-RUIZ, 2004) devido ao Cs ser um metal alcalino caracterizado por ser altamente reativo e solúvel em água, assim como o K e o Rb (FERREIRA, 2014).

4.3.8.3 DETERMINAÇÃO DOS RADIONUCLÍDEOS DE INTERESSE

A determinação dos radionuclídeos naturais e artificiais de interesse foi realizada nos sedimentos dos perfis sedimentares amostrados através da técnica de análise por espectrometria gama de alta resolução, no Laboratório de Espectrometria Gama do Instituto Oceanográfico da USP, sob coordenação do prof. Rubens Cesar Lopes Figueira. Trata-se de um método não destrutivo, através do qual vários radionuclídeos podem ser determinados simultaneamente em uma mesma amostra (IVANOVICH e HARMON, 1992). A técnica se baseia na interação da radiação gama emitida pela amostra com um detector (Ge hiperpuro) de maneira similar ao que acontece na análise por ativação com nêutrons, com a diferença de que neste caso a radiação natural da amostra está sendo determinada. Estes pulsos são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de espectros de energia. O espectro é interpretado por softwares de computação que localizam os picos de raios gama, determinam suas energias e calculam suas áreas, possibilitando a discriminação qualitativa e quantitativa dos radionuclídeos presentes na amostra.

4.3.8.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

A metodologia de análise de radioatividade utilizada neste trabalho baseou-se na desenvolvida por Figueira (2000) e Ferreira (2014). Resumidamente, cerca de 15 gramas das amostras dos sedimentos previamente liofilizados e macerados em moinhos de porcelana até a homogeneização do tamanho dos grãos foram acondicionadas em recipientes de polietileno com geometria própria para contagem em um espectrômetro gama (área de base de $21,7\text{ cm}^2$, altura de $1,1\text{ cm}$ e volume de $23,9\text{ cm}^3$) e seladas por um período de 30 dias para garantir o equilíbrio entre o ^{226}Ra e seus nuclídeos descendentes de meia vida curta (CANET e JACQUEMIN, 1990).

4.3.8.5 ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA GAMA

Após atingir o equilíbrio secular, as amostras foram analisadas no espectrômetro gama EG&G ORTEC®, modelo GMX25190P, com detector de cristal de Ge hiperpuro (HPGe). Este equipamento possui resolução média de 1,91 keV para o pico de 1332,35 keV de ^{60}Co , eletrônica acoplada (pré-amplificador, MCA, ADC) e software MAESTRO versão 6.08. O tempo de contagem para cada amostra foi de 70.000 segundos. Um recipiente vazio de polycarbonato, também selado, foi utilizado para determinar a radiação de fundo do detector (*background*). Devido a ocorrência de auto absorção, pela própria amostra, de raios γ de baixa energia (< 100 keV) emitidos, uma fonte pontual de ^{241}Am foi utilizada para determinar o fator de auto absorção de cada amostra através da comparação das áreas dos picos de 59,54 keV (correspondente ao radionuclídeo ^{241}Am) de um recipiente vazio acoplado à fonte de ^{241}Am com as amostras acopladas à mesma fonte.

Foram determinados os radionuclídeos ^{210}Pb e ^{226}Ra , da série natural do ^{238}U , e o radionuclídeo artificial ^{137}Cs . Na tabela 19 são apresentadas as energias utilizadas para os cálculos das concentrações dos referidos radionuclídeos.

Tabela 19. Energias de emissão utilizadas na determinação das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{137}Cs por espectrometria gama (modificado de IAEA, 1989).

Radionuclídeo	Nuclídeo filho	Energia (keV)
^{210}Pb	^{210}Pb	46,52
^{226}Ra	^{214}Bi	609,31
^{137}Cs	^{137}Cs	661,67

A determinação das concentrações de atividade dos nuclídeos foi realizada pela equação 25. O cálculo do fator de auto absorção das amostras foi efetuado pela equação 26.

$$a = \frac{(GA \times F) - BG}{t \cdot m \cdot \varepsilon} \quad \text{(equação 25)}$$

$$F = \frac{\ln\left(\frac{^{241}\text{Am}_{\text{amostra}}}{^{241}\text{Am}_{\text{BG}}}\right)}{\left(\frac{^{241}\text{Am}_{\text{amostra}}}{^{241}\text{Am}_{\text{BG}}} - 1\right)} \quad \text{(equação 26)}$$

Sendo:

a – concentração de atividade por unidade de massa de sedimento seco (em Bq kg⁻¹);

GA – área do pico de emissão γ (em contagens);

F – fator de auto absorção (utilizado aqui apenas para corrigir os picos do ^{210}Pb);

BG – *Background*, área referente à radiação de fundo do detector (em contagens);

t – tempo de contagem (em segundos);

m – massa da amostra de sedimento (em kg);

ε - eficiência de contagem do detector para o fotopico do nuclídeo calculado;

$^{241}\text{Am}_{\text{amostra}}$ – contagens de raios γ de 59,54 keV de energia da amostra de sedimento sob uma fonte de ^{241}Am ;

$^{241}\text{Am}_{\text{BG}}$ – contagens de raios γ de 59,54 keV de energia de um recipiente vazio de contagem sob irradiação de uma fonte de ^{241}Am .

4.3.8.5.1 Verificação da precisão e exatidão do método

O controle estatístico da qualidade das medições foi feito através da determinação das concentrações de atividade dos nuclídeos de interesse em três materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica: IAEA-326 (solo), IAEA-327 (solo) e IAEA-385 (sedimento). Após a determinação das concentrações de atividade radioativas em três amostras (trélicas) destes materiais, os valores obtidos são comparados aos reportados para cada um. Dessa forma, com base nos valores obtidos e nos desvios padrões das seis determinações, calculou-se a precisão do método através do DPR das leituras pela equação 27, e a sua exatidão, através do ER entre a média das leituras e o valor certificado, pela equação 28.

$$\text{DPR}_{\text{RI}} = \frac{\text{DP}_{\text{RI}}}{\text{C}_{\text{RI}}} \times 100 \quad (\text{equação 27})$$

Sendo:

DP_{RI} – desvio padrão relativo da concentração de atividade do radionuclídeo de interesse expresso em porcentagem;

DP_{RI} – desvio padrão obtido a partir das réplicas dos resultados de concentração de atividade do radionuclídeo de interesse no material de referência certificado;

C_{RI} – concentração de atividade média obtida para o radionuclídeo de interesse no material de referência.

$$\text{ER}_{\text{RI}} = \left| \frac{\text{C}_{\text{RI}} - \text{C}_{\text{RI ref}}}{\text{C}_{\text{RI ref}}} \right| \times 100 \quad (\text{equação 28})$$

Sendo:

ER_{RI} - erro relativo do radionuclídeo de interesse no material de referência certificado expresso em porcentagem;

C_{RI} – concentração de atividade obtida do radionuclídeo de interesse no material de referência;

C_{RI ref} – valor certificado da concentração de atividade do radionuclídeo de interesse no material de referência.

A tabela 20 apresenta o controle estatístico da qualidade do método. O método empregado neste trabalho apresentou alta precisão e exatidão, com desvios e erros inferiores a 10% (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001) para todos os núclídeos de interesse.

Tabela 20. Resultados das análises das concentrações de atividade dos radionuclídeos nos materiais de referência certificados, valores dos materiais de referência certificados, em Bq kg⁻¹, e respectivos DPR e ER, em porcentagem.

Nuclídeo	Material de referência	Atividade corrigida ^a certificada média	Atividade medida ^b	DPR	ER
²¹⁰ Pb	IAEA-326	38,40	39,79 ± 1,22	3,07	3,62
	IAEA-327	42,36	43,14 ± 1,33	3,08	1,84
	IAEA-385	25,07	25,16 ± 1,23	4,89	0,36
²²⁶ Ra	IAEA-326	32,45	30,55 ± 1,50	4,91	5,86
	IAEA-327	33,95	32,92 ± 1,54	4,68	3,03
	IAEA-385	22,59	20,96 ± 1,52	7,25	7,22
¹³⁷ Cs	IAEA-326	*	*	*	*
	IAEA-327	19,56	19,34 ± 1,11	5,74	1,12
	IAEA-385	26,09	26,66 ± 1,03	3,86	2,18

^a Corrigida devido ao decaimento dos radionuclídeos nos materiais de referência desde a data de certificação até o momento da análise, conforme a equação 25.

^b Valores de concentração de atividade: média ± desvio padrão da determinação (n = 6).

* Não é material de referência certificado para este nuclídeo.

Os valores de DPR e ER apresentaram-se baixos (< 10%) para todos os radionuclídeos de interesse.

4.3.8.5.2 Determinação da atividade mínima detectável

A concentração de atividade mínima detectável (CAMD) é a medida, em termos de atividade por unidade de massa, que o limite de detecção analítico apresenta incluindo os valores de tempo, eficiência e a massa de contagem utilizada no trabalho analítico. Em outras palavras, a CAMD para qualquer nuclídeo equivale à menor concentração de atividade detectada por um espectrômetro gama que pode ser determinada com 95% de confiança estatística (IAEA, 1989), e ela foi determinada conforme proposto por FIGUEIRA (2000). Os valores de CAMD são: 1,44 Bq kg⁻¹ para ²¹⁰Pb, 1,61 Bq kg⁻¹ para ²²⁶Ra e 0,28 Bq kg⁻¹ para ¹³⁷Cs. Todos os valores de concentração de atividade observados nas amostras deste trabalho estão acima das CAMDs calculadas.

4.4 TRATAMENTO DE DADOS

4.4.1 DETERMINAÇÃO DE FATORES DE ENRIQUECIMENTO ELEMENTARES

Fator de enriquecimento (FE) foi definido por Gresens (1967) como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, com base em um padrão geológico ou a valores de *background* regionais (equação 29). Este é um índice utilizado como ferramenta para avaliar a extensão da poluição por metais em ambientes sedimentares (SZEFER et al., 1998).

$$FE = \frac{\left(\frac{[Ei]}{[En]}\right)_{amostra}}{\left(\frac{[Ei]}{[En]}\right)_{p.geológ.}} \quad \text{(equação 29)}$$

Sendo:

FE – Fator de enriquecimento;

$[Ei]$ – concentração do elemento de interesse;

$[En]$ – concentração do elemento normalizador;

Valores apresentados pelo FE são interpretados de diferentes formas em diversos estudos. Enquanto Rubio, Nombela e Vilas (2000) consideram $FE > 1$ como o limite para sedimentos contaminados, Zhang e Liu (2002) consideram valores entre 0,5 e 1,5 como sendo totalmente provenientes do intemperismo crustal, e Andrews e Sutherland (2004) consideram que apenas fatores de enriquecimento acima de 2,0 representam uma contaminação moderada, assim como Qi et al. (2010), que consideram valores entre 0,5 e 2,0 como sedimentos não afetados por atividades antrópicas.

Reimann e de Caritat (2000) revisaram o conceito comum da utilização de FE como um meio de identificar a interferência humana nos ciclos globais dos elementos. Tais autores demonstraram que falhas na aplicação de fatores de enriquecimento incluem: (1) a composição variável das rochas reais (assembléias minerais heterogêneas) fazendo com que a crosta terrestre não seja um ponto de referência absoluto; (2) o fracionamento natural dos elementos que ocorre nos processos próximos à superfície, como o intemperismo, a pedogênese, a erosão, o transporte, entre outros; (3) a solubilidade diferenciada de minerais nos processos de extração utilizados em estudos ambientais; e (4) o desprezo comum pelos processos biogeoquímicos na distribuição dos elementos como observado na superfície terrestre.

Blaser et al.⁴ (2000 apud Reimann e de Caritat, 2005) argumentou que a utilização de valores de *background* regionais (por exemplo, uma camada profunda não afectada pela poluição) poderia ser uma base mais significativa para o cálculo dos EF do que os valores de média crustal. Segundo Reimann e de Caritat (2005), é necessário, ainda, ter cautela ao escolher valores de *background*, pois mesmo locais geograficamente próximos podem apresentar diferenças significativas em suas concentrações elementares normalizadas.

Para evitar interpretações inconclusivas, levando-se em consideração tanto valores comparáveis a nível mundial, que fornecessem uma ampla gama de valores para comparação, quanto a variabilidade do *background* regional, neste trabalho fez-se uso de dois tipos de fator de enriquecimento.

O primeiro FE calculado, denominado FE_{UCC}, utilizou como padrão geológico os dados elementares de composição da crosta continental superior, segundo apresentado por Wedepohl (1995).

O segundo fator de enriquecimento, denominado FE_{BG}, utilizou como padrão geológico os valores elementares obtidos pela média de 5 amostras da base do perfil sedimentar CAN05, obtido entre as estações 5 e Pedra do Tombo do presente estudo (latitude -24°45,245' e longitude -47°37,370'), no âmbito do projeto "O registro geológico da atividade antrópica no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape", coordenado pelo Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques.

Segundo Mahiques et al. (2013), tal testemunho exibiu claras indicações, através de características texturais, elementares, isotópicas (cronologia utilizando o ²¹⁰Pb) e de microfauna, que sua base era constituída por sedimentos basais depositados antes da abertura do canal artificial do Valo Grande.

Os dados de *background* regional (BG) utilizados neste trabalho foram publicados por Armelin e Saiki (2009), e Mahiques et al. (2009; 2013). Os elementos disponíveis para a realização deste FE foram: As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, U e Zn.

Os valores de FE_{BG} quando comparados aos valores de FE_{UCC} podem apontar se o enriquecimento obtido é oriundo de contaminação antrópica ou pode advir de diferenças na composição natural dos elementos para a região de estudo.

Por convenção, neste trabalho, se o valor do fator de enriquecimento se apresentar entre 0,5 e 1,5, se considera que os elementos são produtos do intemperismo crustal. Valores maiores que 1,5 podem indicar que há algum grau de contaminação antrópica, sendo que, quanto mais altos forem tais valores, maior o grau

⁴ BLASER, P. et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Science of the Total Environment*, v. 80, p. 249:257, 2000.

desta contaminação. Entretanto, como mencionado acima, os valores serão avaliados individualmente, levando-se em consideração as possíveis imprecisões relatadas por Reimann e de Caritat (2000).

As concentrações elementares sugeridas por Wedepohl (1995) para a crosta continental superior e as concentrações de BG obtidas dos trabalhos de Armelin e Saiki (2009) e Mahiques et al. (2009; 2013) estão tabeladas no apêndice H (tabela H1).

4.4.2 COMPARAÇÃO DE VALORES OBTIDOS COM VALORES GUIA

No Brasil não existe legislação específica que disponha sobre a qualidade dos sedimentos enquanto estes ainda compõem o ambiente natural, exceto a Resolução CONAMA nº 454 (BRASIL, 2012), que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional e sua posterior disposição. Desta forma, tem sido amplamente utilizado na literatura como guia de qualidade de sedimentos o *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2001), que estabelece dois limites nas concentrações elementares, com base nos efeitos de cada elemento para os organismos aquáticos: *Threshold Effect Level* (TEL), que representa concentrações elementares abaixo das quais não são esperados efeitos adversos sobre a biota, e *Probable Effect Level* (PEL), ou concentrações acima das quais são potencialmente esperados efeitos adversos sobre a biota. Os valores de TEL e PEL são diferentes para águas doces e salobras/salinas. Com relação aos elementos analisados, estão contemplados no guia o metaloide As e os metais Cd, Cr, Hg, Pb, e Zn. Os valores guia encontram-se tabelados no apêndice I (tabela I1).

4.4.3 NORMALIZAÇÃO DE ETR PELOS VALORES DA CROSTA CONTINENTAL SUPERIOR

Com o objetivo de eliminar o efeito em “zigue-zague” provocado pelas variações de abundância natural ao longo da série do lantânio em um diagrama concentração versus número atômico e facilitar a identificação de padrões de fracionamento entre os ETR, é necessário realizar uma normalização dos valores de concentração em uma amostra, ou seja, a concentração de cada ETR na amostra é dividida pela concentração do mesmo ETR em um padrão geológico.

Teores elementares em meteoritos condriticos foram largamente empregados como padrões geológicos para a normalização, devido a estes serem considerados amostras relativamente não fracionadas do sistema solar, datando da nucleossíntese original, e portanto representativos da composição do planeta Terra como um todo. A

alta variabilidade na composição de diferentes condritos ocasionou a adoção de um grande número de conjuntos de valores normalizados por diferentes grupos de pesquisadores. Ainda hoje diversos pesquisadores que estudam a distribuição de ETR e outros elementos traço em diversas matrizes continuam utilizando a normalização condritica, sendo adotados os valores propostos por Schmidt et al. (1963) e Haskin et al. (1966), para a “média dos condritos” (*Average Chondrites* - AC).

A confirmação de que os processos sedimentares homogenizam o fracionamento de diversos elementos, e principalmente dos ETR, que ocorre durante o magmatismo fez crescer o interesse na utilização de um padrão sedimentar constituído de uma compilação de sedimentos globais, que representasse melhor a composição da crosta que os condritos. Valores obtidos para essas rochas sedimentares eram nitidamente enriquecidos em ETRL quando comparados à distribuição de ETR em meteoritos condriticos, e presumivelmente para o planeta Terra como um todo, o que foi posteriormente atribuído a processos diferenciados que formaram e modificaram a crosta terrestre (GROMET et al., 1984), como detalhado no capítulo 1.

Padrões constituídos de compilatórios sedimentares comumente usados na normalização de ETR incluem: o *World Shale Average* (WSA), calculado por Piper (1974) com base nas análises de Haskin e Haskin (1964); o *North American Shale Composite* (NASC), confeccionado a pedido de Paul Gast, com base nos valores propostos por Gromet (1984); o *Upper Continental Crust* (UCC), representando a composição da crosta continental superior, com valores apresentados por Wedepohl, (1995); e o *Post Archaen Australian Shale* (PAAS) com valores propostos por McLennan (2001). O fato de tais padrões geológicos possuírem curvas normalizadas que são muito similares quanto ao conteúdo de ETR (figura 12), considerando-se que eles representam rochas sedimentares de diferentes idades geológicas que foram recolhidas ao redor do mundo, sob diferentes condições de intemperismo, transporte e deposição, e em diferentes ambientes geoquímicos, reflete uma coerência para este grupo de elementos químicos muito além do que se poderia esperar, considerando seus possíveis diferentes números de oxidação, raios iônicos cristalinos e diferentes propensões a formar complexos em solução com vários ligantes (PIPER; BAU, 2013).

Tabela 21. Composição em ETR de diversos padrões de rochas – WSA NASC, UCC, PAAS, e Condritos médios. Modificado de Piper e Bau, 2013. Concentrações em mg kg⁻¹.

Elemento	<i>World Shale Average</i>	<i>North American Shale Composite</i>	<i>Upper Continental Crust</i>	<i>Post Archean Australian Shale</i>	<i>Average Chondrites</i>
	(WSA)	(NASC)	(UCC)	(PAAS)	(AC)
La*	41,00	31,1	30	38,2	0,32
Ce*	83,00	66,7	64	79,6	0,90
Pr	10,10	7,70	7,1	8,83	0,13
Nd*	38,00	27,4	26	33,9	0,57
Sm*	7,50	5,59	4,5	5,55	0,21
Eu*	1,61	1,18	0,88	1,08	0,074
Gd*	6,35	4,90	3,8	4,66	0,31
Tb*	1,23	0,85	0,64	0,774	0,051
Dy	5,50	4,17	3,5	4,68	0,30
Ho	1,34	1,02	0,8	0,991	0,074
Er	3,75	2,84	2,3	2,85	0,21
Tm*	0,63	0,48	0,33	0,405	0,032
Yb*	3,53	3,06	2,2	2,82	0,18
Lu*	0,61	0,46	0,32	0,433	0,032

* - ETR determinados no presente estudo.

Segundo Piper e Bau (2013), o uso do padrão de condritos médios é mais adequado no estudo de rochas máficas e ultramáficas, que representam o extremo oposto das rochas félsicas dentre as rochas de fontes silicicláticas, e a continuidade do uso deste padrão para normalizar sedimentos marinhos e não marinhos possivelmente se dá mais para mascarar incertezas analíticas do que revelar semelhanças nos comportamentos dos ETR.

Pelo motivo de diferentes autores terem obtido valores discrepantes na determinação da composição elementar do NASC, a este padrão foi atribuída uma heterogeneidade indesejável, sendo os padrões geológicos mais utilizados atualmente na normalização de sedimentos e águas, marinhos e não marinhos, o UCC e o PAAS.

De forma geral, mais importante que a escolha do padrão geológico a ser usado é a relação entre os elementos das amostras a serem examinadas. Quanto aos ambientes sedimentares, principalmente marinhos e estuarinos, observa-se a utilização de todos os padrões citados, mesmo nos trabalhos mais recentes: com o PAAS - por exemplo, Nozaki et al. (2000), Munksgaard, Lim e Parry (2003), Kulaksiz e Bau (2007), Xu e Han (2009), Sanders et al. (2013), Haley et al. (2014), Chevis et al. (2015), Abbott et al. (2015), e Prajith, Rao e Kessarkar (2015), entre outros; com o UCC - por exemplo, Stummeyer, Marchig e Knabe (2002), Um et al. (2013), Liu et al. (2015), Um et al. (2015),

Silva, Figueiredo e Long (2016), entre outros; com o NASC - por exemplo, Borrego et al. (2004), Caccia e Millero (2007), Oliveira et al. (2007) e Hannigan, Dorval e Jones (2010); e condritos médios - por exemplo, Leybourne et al. (2000), Ravisankar et al. (2006), Oliveira et al. (2007), Marmolejo-Rodríguez et al. (2007) e Khadijeh et al. (2009).

Figura 12. Curvas contendo valores normalizados para ETR pelo padrão geológico UCC ($[ETR]_{UCC}$ representa o valor normalizado para cada ETR no diagrama), para os padrões geológicos apresentados na tabela 21. Modificado de Piper e Bau (2013).

Embora as concentrações absolutas de ETR em sedimentos mudem até duas ordens de grandeza entre os elementos da série, as concentrações relativas costumam ser similares.

Após testes de normalização das amostras utilizando o valor de todos os padrões geológicos mencionados, para este trabalho foi escolhido o uso dos valores sugeridos para a crosta continental superior (UCC), devido à: (1) apresentar concentrações elementares ligeiramente menores que os outros padrões sedimentares, tornando a visualização gráfica de possíveis dissimilaridades entre as amostras mais evidente; (2) possuir valores de referência para todos os elementos determinados (não apenas os ETR), permitindo também que seja feita a normalização destes; (3) ser um padrão com grande aceitabilidade e aplicação para uma grande diversidade de trabalhos, permitindo a comparação do presente estudo com outros realizados em diferentes partes do mundo.

Para representar o valor normalizado de um determinado ETR pelos valores sugeridos para a crosta continental superior (UCC) será utilizada a abreviação $[ETR]_{UCC}$. Valores de $[ETR]_{UCC}$ maiores que 1,00 indicam enriquecimento do ETR em relação aos

valores da crosta continental superior e valores menores que 1,00 indicam empobrecimento.

4.4.4 DETERMINAÇÃO DO SOMATÓRIO DE ETR

A determinação do somatório de ETR foi feita através da soma dos valores, em mg kg^{-1} , de La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb e Lu (equação 30). Devido ao método analítico empregado não determinar a concentração de todos os ETR, quando se fizer menção ao somatório de elementos terras raras, as referências serão os ETR contemplados neste estudo, e se utilizará a abreviação ΣETR^* . Também foram determinados valores de $[\Sigma\text{ETR}^*]_{\text{UCC}}$, utilizando a soma dos valores de cada ETR* nas amostras dividido pela soma dos valores sugeridos para a crosta continental superior para os mesmos ETR*.

$$[\Sigma\text{ETR}^*]_{\text{UCC}} = \frac{\Sigma\text{ETR}^*}{\Sigma\text{ETR}^*_{\text{UCC}}} \quad (\text{equação 30})$$

Sendo:

$\Sigma\text{ETR}^*_{\text{UCC}}$ - somatório dos teores sugeridos para os ETR La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu na crosta continental superior (UCC);

4.4.5 DETERMINAÇÃO DAS RAZÕES NORMALIZADAS LA/SM, LA/YB, SM/YB, SM/ND

As razões normalizadas de La/Sm, La/Yb, Sm/Yb e Sm/Nd foram calculadas segundo as equações 31, 32, 33 e 34, respectivamente:

$$[\text{La}/\text{Sm}]_{\text{UCC}} = \frac{[\text{La}]_{\text{UCC}}}{[\text{Sm}]_{\text{UCC}}} \quad (\text{equação 31})$$

$$[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{UCC}} = \frac{[\text{La}]_{\text{UCC}}}{[\text{Yb}]_{\text{UCC}}} \quad (\text{equação 32})$$

$$[\text{Sm}/\text{Yb}]_{\text{UCC}} = \frac{[\text{Sm}]_{\text{UCC}}}{[\text{Yb}]_{\text{UCC}}} \quad (\text{equação 33})$$

$$[\text{Sm}/\text{Nd}]_{\text{UCC}} = \frac{[\text{Sm}]_{\text{UCC}}}{[\text{Nd}]_{\text{UCC}}} \quad (\text{equação 34})$$

Sendo:

$[\text{La}/\text{Sm}]_{\text{UCC}}$ - razão La/Sm, normalizada pelos valores do UCC;

$[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{UCC}}$ - razão La/Yb, normalizada pelos valores do UCC;

$[\text{Sm}/\text{Yb}]_{\text{UCC}}$ - razão Sm/Yb, normalizada pelos valores do UCC;

$[\text{Sm}/\text{Nd}]_{\text{UCC}}$ - razão Sm/Nd, normalizada pelos valores do UCC;

$[\text{La}]_{\text{UCC}}$ - valor de La obtido na amostra normalizado pelo valor de La do UCC;

$[\text{Sm}]_{\text{UCC}}$ - valor de Sm obtido na amostra normalizado pelo valor de Sm do UCC;

$[Yb]_{UCC}$ - valor de Yb obtido na amostra normalizado pelo valor de Yb do UCC;
 $[Nd]_{UCC}$ - valor de Nd obtido na amostra normalizado pelo valor de Nd do UCC.

Tais razões são ferramentas para mensurar o fracionamento relativo individual entre os ETR que pode se desenvolver pelos processos de intemperismo e serem modificados em sistemas estuarinos (NESBITT, 1979; GOLDSTEIN; JACOBSEN, 1988; ANDERSSON et al., 2006; MA et al., 2007).

O La representa um ETRL que não está sujeito a alterações em função de mudanças nas condições redox, além de ter valores altamente precisos e exatos na sua determinação por INNA, como visto no capítulo anterior. Pelos mesmos motivos, o Sm representa o subgrupo dos ETRI. O subgrupo dos ETRP é representado pelo Yb que, além de possuir maior exatidão e precisão que o Lu pelo método empregado neste estudo, apresenta concentrações entre 6 e 8 vezes maior, permitindo resultados mais precisos na aplicação da razão normalizada.

Apesar de tanto o Sm quanto o Nd serem relativamente móveis durante o intemperismo, minerais carreadores de ETR e produtos de lixiviação diferenciada de constituintes minerais provocam a remoção de minerais menos suscetíveis, como o feldspato, provocando assim uma considerável mudança na razão Sm/Nd em função de sua dependência das fases residuais primárias e secundárias produzidas na transformação de rochas em solos (VIERS; WASSENBURG, 2004; BAU; ZAU, 2008; FENG, 2010) e sedimentos (PRAJITH; RAO; KESSARKAR, 2015).

4.4.5.1 DETERMINAÇÃO DAS ANOMALIAS DE CE E EU

Anomalias de Ce e Eu foram calculadas de acordo com as equações 35 e 36, propostas por Taylor e McLennan (1985):

$$[Ce/Ce^*]_{UCC} = \frac{3[Ce]_{UCC}}{2[La]_{UCC} + [Nd]_{UCC}} \quad \text{(equação 35)}$$

$$[Eu/Eu^*]_{UCC} = \frac{[Eu]_{UCC}}{\sqrt{[Sm]_{UCC} \times [Gd]_{UCC}}} \quad \text{(equação 36)}$$

Sendo:

Ce/Ce^* – anomalia de cério (cério obtido sobre cério esperado);

Eu/Eu^* – anomalia de európio (európio obtido sobre európio esperado);

4.4.6 MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON

Para mensurar a direção e o grau da relação linear entre duas variáveis aplicou-se a matriz de correlação de Pearson aos resultados quantitativos obtidos neste estudo,

seguindo as recomendações de Neter et al., 1996. Também foi calculado o valor de probabilidade de significância (p) dos resultados das correlações, ou seja, a medida estimada do grau em que este resultado é "verdadeiro" (HUBBARD, 2011). Um p de 0,05, por exemplo, indica que há 5% de probabilidade de que a relação entre as variáveis, encontrada na amostra, seja ocasionada por uma casualidade. Desta forma, quanto menor o valor de p menor é a probabilidade das relações observadas serem atribuídas ao acaso. Neste trabalho, para o teste de hipóteses, estabeleceu-se o nível de significância (α) de 0,05, ou seja, correlações com $p < 0,05$ foram tratadas como significantes, e estão destacados nas matrizes de correlação apresentadas, representando um intervalo de confiança de 95%. Coeficientes de correlação com $p < 0,001$, considerados significantes e fortes, também se encontram em destaque, e representam um intervalo de confiança de 99,9%. A normalidade dos dados, premissa para a análise de correlação de Pearson, foi testada pelo método de Shapiro-Wilk, para o conjunto das variáveis quantificadas. Para a execução dos testes e da matriz de correlação utilizou-se o software Dell Statística® versão 13.1.

4.4.7 DIAGRAMAS DE DISPERSÃO BIVARIADOS

Algumas vezes, em geoquímica, a força da associação definida pelos coeficientes de correlação é informação suficiente para extrair algumas conclusões. No entanto, geralmente é de grande utilidade verificar os padrões obtidos nas dispersões a fim de evidenciar semelhança ou diferença nos padrões de distribuição dos parâmetros avaliados (ROLLINGSON, 1993). Isso é possível através do uso de diagramas de dispersão bivariados, geralmente utilizando no eixo das abscissas (x) um parâmetro normalizador ou de referência para o parâmetro selecionado para o eixo das ordenadas (y). Cada ponto do gráfico é identificado, sobretudo aqueles que se destacam de uma posição previsível, possibilitando destacar comportamentos anômalos individuais. Nos diagramas bivariados apresentados neste trabalho, a salinidade e a clorofila foram os principais parâmetros normalizadores utilizados na caracterização da coluna de água. Com relação aos sedimentos, foram utilizados diversos elementos normalizadores, elementos sinalizadores e parâmetros texturais, permitindo a caracterização de possíveis enriquecimentos elementares e similaridades de comportamento geoquímico em cada amostra avaliada. Os gráficos de dispersão bivariada foram confeccionados através do software Dell Statística® versão 13.1.

4.4.8 ANÁLISES MULTIVARIADAS

Para auxiliar na interpretação das inter-relações entre as variáveis (parâmetros) e os objetos (amostras), utilizou-se diferentes métodos de análise multivariada, que se apresentam descritos a seguir.

4.4.8.1 REGRESSÃO MÚLTIPLA LINEAR

A análise de regressão múltipla linear é uma metodologia estatística de previsão de valores de uma ou mais variáveis de resposta (dependentes) através de um conjunto de variáveis explicativas (independentes). Tal procedimento pode ser utilizado também para avaliar efeitos das variáveis explicativas como previsoras das variáveis de resposta. Como variáveis explicativas foram escolhidos parâmetros que variam independentemente nos sedimentos. Na análise de regressão múltipla, as variáveis explicativas não podem ser redundantes (se auto correlacionarem), de forma que, quanto menor a tolerância de uma variável, mais redundante é sua contribuição para a regressão. O valor de tolerância de uma variável é definido como 1 menos o quadrado da correlação desta variável com as outras variáveis explicativas. Assim sendo, o valor de tolerância de cada variável explicativa foi verificado, e as variáveis explicatórias com valor menor que 0,20 (ou mais de 80% de redundância) não foram utilizadas. Para validar cada modelo de regressão múltipla foram realizados diversos testes estatísticos, que encontram-se descritos abaixo:

- Determinação da estatística F (ou teste F), com a finalidade de verificar se a relação funcional estabelecida entre a variável dependente e os efeitos combinados das variáveis independentes são relevantes, sendo que seu valor é determinado pelo quociente entre a variância explicada e a variância inexplorada.
- Determinação da significância individual (p) dos coeficientes da equação de regressão, visando verificar se o valor atribuído a cada coeficiente é significativamente diferente de zero.
- Verificação da normalidade na distribuição dos resíduos, através do teste de Shapiro-Wilk.
- Verificação de independência dos resíduos através do teste de Durbin-Watson e da plotagem dos resíduos; a violação da premissa da independência dos resíduos pode indicar dependência entre as variáveis independentes (autocorrelação), forte tendência entre as variáveis, ou deficiência de modelagem.

- Verificação de homocedasticidade, ou seja, os resíduos devem estar distribuídos ao longo da reta de regressão em todo o intervalo de observações, pressupondo variância constante.

4.4.8.2 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

A análise de agrupamento hierárquico, ou análise de clusters, é uma técnica usada para classificar objetos ou casos em grupos relativamente homogêneos chamados de agrupamentos ou conglomerados. Assim, os objetos em cada agrupamento tendem a ser semelhantes entre si mas diferentes de objetos em outros agrupamentos. A aglomeração hierárquica se caracteriza pelo estabelecimento de uma hierarquia ou estrutura em forma de árvore e interliga os objetos por suas associações, produzindo uma representação gráfica chamada de dendrograma. Neste trabalho optou-se por utilizar o método de Ward. Tal método consiste em um procedimento de agrupamento hierárquico no qual a medida de similaridade usada para juntar agrupamentos é calculada como a soma de quadrados entre os dois agrupamentos feita sobre todas as variáveis (HAIR JUNIOR et al., 2005). Os grupos formados em cada passo são resultantes de grupo solução com a menor soma de quadrados (SHARMA, 1996). Distâncias euclidianas foram utilizadas para a medição da dissimilaridade entre os grupos, agrupamentos e amostras. O software Dell Statística® versão 13.1 foi utilizado para gerar os dendrogramas utilizados nesta análise.

4.4.8.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais (ACP) é um método que tem por finalidade a redução quantitativa da dimensionalidade do conjunto de variáveis, a eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativas de apresentação da distribuição dos dados, a partir de combinações lineares das variáveis originais transformadas em coeficientes descorrelacionados. Neste trabalho a ACP foi obtida a partir dos dados padronizados das variáveis estudadas, utilizando o método “biplot” desenvolvido por Gabriel (1971), permitindo a observação simultânea de variáveis (vetores) e observações (pontos), possibilitando conclusões sobre o quanto uma variável interfere em outra, ou o quanto uma variável interfere em um objeto, ou ainda o quanto um objeto interfere em outro objeto. O software Dell Statística® versão 13.1 foi utilizado na ACP e na obtenção dos biplots padronizados.

4.5 MAPAS GRÁFICOS

Os mapas gráficos contendo a representação da distribuição geográfica espacial de diversos parâmetros analisados foram feitos através do software Surfer® versão 10.1. Mapas gráficos que compreendem círculos coloridos foram usados para apresentar valores de concentração, com a unidade referenciada em cada mapa. Mapas gráficos em escala de azul foram usados para representar fatores de enriquecimento com base na normalização tendo como referência a crosta continental superior (FE_{UCC}) e aqueles em escala de vermelho foram utilizados para representar fatores de enriquecimento com base na normalização tendo como referência o *background* regional (FE_{BG}), segundo os dados apresentados por Armelin e Saiki (2009), e Mahiques et al. (2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A campanha de amostragem, realizada no período de inverno, ocorreu entre os dias 11 e 19 de setembro de 2013, e como citado anteriormente, os pontos de coleta foram agrupados em setores considerando sobretudo a localização geográfica. Cada setor teve sua amostragem contemplada em um dia, como segue: **i)** rio Ribeira de Iguape, abrangendo as estações de R1 a R6, com amostragem realizada no dia 14; **ii)** mar adjacente à barra de Icapara, ao norte, abrangendo as estações MY1 a MY4, com amostragem realizada no dia 12; **iii)** mar Pequeno/Iguape abrangendo as estações de 1 a 5 e Pedra do Tombo, com amostragem realizada no dia 13; **iv)** mar de Cananéia/baía de Trapandé, abrangendo as estações de 6 a 12, com amostragem realizada no dia 16; **v)** canal do Arapirã, abrangendo as estações de 13 a 18, com amostragem realizada no dia 15 e **vi)** mar adjacente à barra de Cananéia, ao sul, abrangendo as estações de MC1 a MC5, com amostragem realizada no dia 17. Nos dias 18 e 19 de setembro foram coletados perfis sedimentares em quatro pontos na região sul do CELCI.

A apresentação dos resultados deste estudo está estruturada da seguinte forma: (5.1) “condições climatológicas e oceanográficas”; (5.2) “caracterização hidroquímica do CELCI no período amostral” e respectivos subitens; (5.3) “caracterização dos sedimentos de superfície” e seus subitens; (5.4) “caracterização dos perfis sedimentares” e seus subitens; e (5.5) “fosfogesso: um risco para o estuário?”. Cada uma destas cinco seções contém a apresentação dos resultados, a discussão dos mesmos e, quando se aplica, os tratamentos estatísticos que conduzirão às conclusões.

5.1 CONDIÇÕES CLIMATOLÓGICAS E OCEANOGRÁFICAS

Os valores observados para a temperatura média diária do ar ao longo do ano de 2013 (figura 13) variaram entre 8,5°C no dia 19 de julho, e 28°C no dia 17 de novembro. No período em que a campanha de amostragem foi realizada, as temperaturas variaram amplamente, de 14,5°C na manhã do dia 14 de setembro, a 31,3°C durante a tarde do dia 15 de setembro (figura 14) e foram, em média, ligeiramente superiores àsquelas observadas para o mesmo período nos anos anteriores.

Figura 13. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o ano de 2013 (BRASIL, 2015).

Figura 14. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o período amostral em setembro de 2013 (fonte: BRASIL, 2015).

A precipitação acumulada quinzenal durante o ano de 2013 é apresentada na figura 15. Nos meses de agosto e setembro foram observados os menores valores de precipitação acumulada, caracterizando o período de seca para a região, que ocorre no final do inverno. Ao longo do período de amostragem, houve precipitação apenas a partir do dia 17 de setembro (figura 16), quando se amostrou o mar adjacente ao sul do complexo. O valor total de precipitação para o mês de setembro foi de 195 mm, sendo que a segunda quinzena, concentrou 85% deste total (165 mm).

Figura 15. Precipitação acumulada quinzenal na região de Iguape durante o ano de 2013. (fonte: BRASIL, 2015).

Figura 16. Variação da precipitação em Iguape (SP) durante o período amostral, entre 10 e 19 de setembro de 2013 (BRASIL, 2015).

As curvas de maré durante o período da amostragem estão apresentadas na figura 17, com a identificação do momento de coleta de cada uma das estações. O período se mostra de transição de quadratura para sizígia. As estações R1, R3, R4, R6, MY3, 4A, 5, 8, 9, 10, 11, 18, MC2, MC3, MC4 e MC5 foram amostradas em condições de maré enchente, enquanto as estações R2, MY1, MY2, 7, 13, 14, 15 e 16 foram amostradas em condições de maré vazante. Em estufa de maré cheia foram amostradas as estações R3, R6, MY4, 1, 6, 12 e 17, e em estufa de maré vazante foi amostrada apenas a estação MC1. O momento de maré em que cada estação é amostrada pode ter grande importância nas condições hidroquímicas que suas águas apresentam. Como apontado por Chiozzini et al. (2010), as águas da região sul do CELCI sofrem uma grande variação nos valores de parâmetros hidrográficos e hidroquímicos devido a diluição de uma grande parte dos aportes fluviais com a água do mar adjacente, em

resposta ao aumento das marés, sendo que a região norte do sistema apresenta características predominantemente fluviais, sobretudo nas áreas próximas ao Valo Grande. Mudanças nos parâmetros hidrográficos e hidroquímicos são mais tênues na região sul do CELCI, embora também importantes.

Figura 17. Curvas de maré e respectivos horários de coleta da água no CELCI e mar adjacente, entre os dias 12 e 19 de setembro de 2013.

5.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DO CELCI NO PERÍODO AMOSTRAL

Foram coletadas amostras de água em 34 estações, em vários níveis (profundidades) de acordo com a profundidade total de cada estação. Os valores de coeficiente de extinção de luz, temperatura da água, oxigênio dissolvido, pH e turbidez foram determinados imediatamente ou logo após a amostragem. As filtrações que geraram o material para as determinações de nutrientes, material particulado em suspensão e material orgânico particulado em suspensão foram realizadas no laboratório da base “Dr. João de Paiva Carvalho”, do Instituto Oceanográfico da USP,

em Cananéia, algumas horas após as coletas. As determinações dos valores de material particulado em suspensão, material orgânico particulado em suspensão, nitrato dissolvido, nitrito dissolvido, N-amoniaco, carbono orgânico dissolvido, fósforo inorgânico dissolvido, clorofila, feopigmentos e salinidade foram realizadas alguns dias após a coleta, conforme descrito no capítulo 4.

O posicionamento geográfico preciso e a profundidade das estações amostradas no CELCI estão apresentados no apêndice A (tabela A1). Os dados de temperatura do ar, altura da maré, precipitação, coeficiente de extinção da luz, data e horário preciso da reversão das garrafas amostradoras estão apresentados no apêndice B (tabela B1).

Os valores dos parâmetros analisados contidos na figura 18, na figura 19, na figura 20 e na figura 21, para amostras de sub superfície e de fundo, estão apresentados no apêndice B (tabelas B2 e B3).

5.2.1 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS VALORES DOS PARÂMETROS HIDROQUÍMICOS AVALIADOS

5.2.1.1 COEFICIENTE DE EXTINÇÃO DA LUZ, TURBIDEZ, MPS E MOPS

A transparência da água é uma variável que depende principalmente da carga de partículas em suspensão e da intensidade da luz incidente. Estuários são ambientes que possuem naturalmente uma elevada quantidade de partículas suspensas, originadas principalmente por intemperismo continental, erosão costeira, ressuspensão de sedimentos pelas correntes de maré e processos biogeoquímicos costeiros (BIANCHI, 2007; FITZSIMONS et al., 2011). Segundo Tomazzi (1987), altos coeficientes de extinção de luz (K) indicam pequena penetrabilidade e maior turbidez, reduzindo a camada eufótica e consequentemente a produtividade primária, causando a diminuição dos teores de oxigênio dissolvido, aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), e por consequência afetando as condições redox do meio.

Os valores do coeficiente de extinção da luz, calculados com base na profundidade de desaparecimento do disco de Secchi, variaram entre 0,3 e 5,7 (figura 18 A).

Na região norte do CELCI, os maiores coeficientes foram observados nas estações 2, 3 e 5, no mar Pequeno, e os menores valores foram observados nas estações MY3 e MY4, as mais distantes da desembocadura da barra de Icapara, no mar adjacente.

Os maiores coeficientes de extinção de luz observados na região sul do CELCI ocorreram nas estações do mar adjacente à barra de Cananéia, principalmente nas regiões mais rasas e próximas da desembocadura, MC1, MC2, MC3 e MC4. As

estações 11, próxima à barra de Cananéia e 18, próxima à barra do Ararapira também apresentaram valores altos. Os menores valores foram observados nas estações 14, 15 e 16, no canal do Ararapira.

Os valores de turbidez obtidos variaram entre 0,87 e 22,90 UNT (figura 18 B). De forma geral houve grande concordância entre os coeficientes de extinção da luz e os valores de turbidez observados nos diferentes setores do CELCI.

Na região norte do sistema, a influência do transporte de material fino proporciona altos valores de turbidez no mar Pequeno, principalmente nas estações 2 (9,6 UNT), 3 (9,7 UNT), 4 (9,6 UNT na amostra de superfície e 10,5 na amostra de fundo), 4A (8,4 UNT nas águas de superfície e 11,9 junto às águas de fundo) e 5 (5,7 UNT para as águas de superfície e 7,5 para as águas amostradas junto ao fundo).

Em direção à região sul, no mar de Cananéia, os valores diminuem significativamente nas estações 6 (1,3 UNT na amostra de superfície e 1,5 na amostra de fundo), 8 (3,5 UNT na água superficial e 3,9 na amostra de fundo) e 9 (3,6 UNT na amostra de superfície e 4,8 UNT na amostra junto ao fundo) porém, com a aproximação da barra de Cananéia a turbidez volta a aumentar, com destaque para as estações 10 (8,8 UNT na amostra de superfície e 21,0 na amostra de fundo) e 11 (8,3 UNT nas águas de superfície e 19,7 nas águas de fundo), localizadas no mar de Cananéia e na baía de Trapandé, na porção próxima à barra de Cananéia. O mesmo acontece na estação 18, situada no canal de Ararapira, nas proximidades da barra do Ararapira, que apresenta valores de 8,0 e 16,3 UNT, para superfície e fundo, respectivamente. Os menores valores observados deste parâmetro neste estudo, foram encontrados nas estações 15 (0,9 UNT tanto na amostra de superfície quanto na de fundo) e 16 (1,6 UNT na água superficial e 1,3 na água de fundo) na porção intermediária canal do Ararapira, e na estação 6 (1,3 UNT na água amostrada na superfície e 1,5 UNT na amostra coletada junto ao fundo).

Valores altos obtidos tanto para a turbidez como para o coeficiente de extinção de luz em regiões distintas do sistema parecem estar associados a diferentes processos.

Na porção norte do sistema, tal cenário está possivelmente relacionado à Zona de Máxima Turbidez Estuarina (ZMTE). A existência da ZMTE nesta região do CELCI foi relatada por diversos autores (PISETTA, 2010; PISETTA; BARCELLOS; FURTADO, 2011; ESCHRIQUE, 2011; COELHO, 2011; BASTOS, 2014; SCIGLIANO, 2016) e é ocasionada pelo processo de represamento do material introduzido no estuário pelo Valo Grande, que floclula ao interagir com as águas salobras da região do mar Pequeno e é distribuído para outras partes do sistema, depositando-se nas regiões de menor energia hidrodinâmica. Valores similares de turbidez nas amostras de superfície e de

fundo das estações deste setor indicam que o material particulado em suspensão é de granulometria fina.

Nas estações 11 e 18, próximas às barras de Cananéia e do Ararapira respectivamente, altos valores de turbidez e coeficientes de extinção de luz estão possivelmente relacionados à ressuspensão de sedimentos ocasionada pela entrada de águas marinhas pelos fundos dos canais nos momentos de forte maré enchente em que estas amostras foram coletadas. Nas estações do mar adjacente à barra de Cananéia, os altos valores de K e turbidez podem estar relacionados à ocorrência de uma grande quantidade de bancos de areia móveis induzidos por processos erosivos e deposicionais atuantes nas regiões vizinhas à barra, como relatado por vários autores desde os trabalhos pioneiros de Besnard (1950) e Sadowsky (1952; 1954). Os valores de turbidez se apresentaram bem mais altos nas amostras coletadas no fundo destas estações do que naquelas coletadas na superfície, o que indica transporte de material de maior granulometria (areias).

Os valores de material particulado em suspensão variaram entre 4,5 e 112,7 mg L⁻¹ (figura 18 C), apresentando média de 34,3 e mediana de 31,3 mg L⁻¹. Observou-se que o material particulado na região norte apresenta valores baixos, porém é representado por uma fração particulada fina que aumenta a turbidez, como indicado anteriormente. Na região sul, os valores de MPS aumentam em alguns trechos, sobretudo nas amostras de fundo, em geral acompanhando os valores de turbidez, indicando novamente a ressuspensão de sedimentos desta região como causa da elevada turbidez e dos altos coeficientes de extinção de luz em momentos de maré enchente, principalmente sob condições de sizígia.

Os valores percentuais de material orgânico junto ao material particulado em suspensão, na amostragem de inverno, variaram de 19% , na estação 18 a 3 metros de profundidade, a 67% na amostra obtida na superfície da estação 4A, no interior do canal do Valo Grande (figura 18 D). Observou-se que as porcentagens relativas de MOPS observadas na região norte foram bastante superiores às da região sul e no mar adjacente ao sul do sistema, porém a qualidade desta matéria orgânica não está discriminada, podendo conter mais detritos orgânicos do que organismos vivos na sua constituição.

Figura 18. Distribuição do coeficiente de extinção da luz **(A)**; da turbidez, em UNT **(B)**; do material particulado em suspensão, em mg L⁻¹ **(C)**; e da porcentagem relativa de matéria orgânica no material particulado em suspensão **(D)**, nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

5.2.1.2 TEMPERATURA, SALINIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Segundo Chester (1990), a temperatura em ambientes marinhos e costeiros constitui-se num importante parâmetro ambiental que pode atuar na solubilidade de gases dissolvidos, na velocidade de várias reações biogeoquímicas, agindo também na decomposição da matéria orgânica, cuja desagregação e degradação pode influenciar em processos de complexação de muitos oligoelementos (principalmente metais). Um ecossistema aquático se torna termicamente estratificado quando ocorrem diferenças de temperatura que podem gerar camadas de água de diferentes densidades, promovendo uma barreira física que impede que as mesmas se misturem, podendo haver diferenciação física, química e biológica entre os estratos ou camadas.

Na região norte da área de estudo as maiores temperaturas foram observadas nas águas do rio Ribeira, onde os valores compreenderam o intervalo entre 23,50 e 25,10°C, apresentando média de 23,92°C. As águas do mar Pequeno também apresentaram valores altos de temperatura, sobretudo nas estações 1 (23,60°C) e 2 (24,20°C), mais rasas e próximas à barra de Icapara. A média de temperatura para este setor foi de 23,07°C.

As águas do mar adjacente à barra de Icapara apresentaram grande estratificação térmica, com os valores das águas de superfície variando entre 21,35 e 22,55°C e as águas de fundo atingindo temperatura mínima de 17,58°C na estação mais externa. A média da temperatura neste setor do estuário foi de 20,28°C.

Na região sul da área de estudo também observou-se estratificação térmica nas estações do mar adjacente à barra de Cananéia, porém com menor intensidade que as observadas na região norte, principalmente devido a menor temperatura das águas de superfície, que apresentaram valores entre 20,11 e 19,62°C. É digno de nota que as estações do mar adjacente à barra de Icapara foram amostradas num período de maré cheia e as estações do mar adjacente à barra de Cananéia foram amostradas no início da enchente (MC1) até o momento de inflexão da curva de maré (MC5). Também cabe ressaltar que, devido à maior profundidade na barra de Cananéia e das estações adjacentes no interior do estuário, os processos de mistura são mais eficientes nesta área. No mar de Cananéia, apenas a estação 11 apresentou leve estratificação térmica, com valor de temperatura de superfície e de fundo de 20,51 e 19,02°C, respectivamente. O setor apresentou valor máximo de temperatura de 22,60 e média foi de 21,72°C. No canal do Arapira, as temperaturas observadas variaram entre 20,58 e 24,20°C, com valor médio de 22,77°C. As estações 13 e 14, na porção do canal próxima à baía de Trapandé apresentaram leve estratificação térmica.

Analisando-se a distribuição deste parâmetro ao longo do estuário, observa-se homogeneidade térmica vertical na coluna de água da maior parte dos pontos amostrados, com uma pequena estratificação entre as estações 11 e 14, que se acentua no mar adjacente, tanto ao norte quanto ao sul do sistema. Os valores de temperatura observados estiveram entre 17,58 e 25,10°C (figura 19 A), apresentando média de 21,71°C e mediana de 22,40°C. Os menores valores foram observados nas amostras de fundo das estações externas, e também nas amostras de fundo das estações 11 e 18, devido provavelmente à proximidade destas com as desembocaduras da barra de Cananéia e da barra do Ararapira, respectivamente, e também ao momento de maré na ocasião da amostragem, que proporcionava a entrada das águas da plataforma adjacente, mais frias, pelo fundo.

A salinidade em um estuário é governada pela interação entre diversos processos, de forma que os mais importantes são: evaporação, precipitação e o fluxo de água doce dos rios (MURCK; SKINNER, 1999; BIANCHI, 2007).

Os valores de salinidade observados no CELCI durante a amostragem variaram entre 0,04 e 32,24 (figura 19 B), apresentando nos diferentes setores águas doces ($< 0,5$), salobras ($> 0,5$ e < 30) e salinas (> 30), segundo os limites estabelecidos pela classificação CONAMA Resolução nº357 (BRASIL, 2005), e evidenciaram uma divisão bem definida entre as duas porções estuarinas: norte e sul. O valor de salinidade 0,04 foi o mais baixo, observado em todas as estações realizadas no rio Ribeira de Iguape e também nas estações 4A e 4 (superfície e fundo), localizadas no canal do Valo Grande e no mar Pequeno imediatamente à frente da desembocadura deste, respectivamente. No momento da coleta destas duas estações a maré apresentava-se praticamente cheia (1,0 m), e não houve evidências de interação de águas marinhas com as águas despejadas pelo Valo Grande. No mar Pequeno, as estações 3 e 2 foram as únicas que apresentaram salinidade maiores que 0,1, com valores de 1,82 e 3,74, respectivamente. O mar adjacente à barra de Icapara apresentou estratificação halina das águas, com os valores das amostras de fundo sempre se apresentando maiores que 30, e as amostras de superfície das estações mais próximas à barra (MY1 e MY2) apresentando valores em torno de 18, em uma região onde se observou claramente a saída das águas amarronzadas, de origem fluvial, do interior do estuário.

Em direção ao sul do complexo, a estação 6 apresentou elevação da salinidade (11,88 na amostra de superfície e 14,26 na amostra de fundo), progredindo em direção à Cananéia e junto à barra de Cananéia, onde valores de águas salinas (~ 30) foram observados. No canal do Ararapira os valores se apresentaram entre 23,98 e 31,00, com média de 27,10, sendo que os menores valores foram obtidos na estação 15 e os maiores valores foram observados nas estações 17 e 18. As estações no setor do mar

adjacente à barra de Cananéia mostraram valores mais estáveis, em torno de 30, praticamente não havendo estratificação halina.

A média deste parâmetro, considerando-se todo o sistema, foi de 20,57 e a mediana foi de 25,95. A salinidade, de forma geral, apresentou-se maior na região sul do CELCI devido à menor influência do aporte de água doce oriunda do Rio Ribeira de Iguape, que desagua na região norte da área de estudo, através do Valo Grande. Apesar dos diferentes períodos de maré em que as estações foram realizadas nos diversos setores do estuário, observou-se uma diminuta estratificação vertical termohalina, exceto para as estações do mar adjacente à barra de Cananéia e do mar adjacente à barra de Icapara.

O oxigênio dissolvido é um dos gases mais importantes para o ecossistema aquático, tanto por ser vital aos organismos aeróbios no processo de respiração quanto na participação em uma diversidade de processos biogeoquímicos (CHESTER, 1990). A redução dos teores de oxigênio dissolvido nos ecossistemas aquáticos pode ocorrer devido a processos de consumo pela decomposição de matéria orgânica, oxidação de sulfetos, processos de nitrificação, através da respiração dos organismos aquáticos e na oxidação de íons metálicos polivalentes, como por exemplo, o ferro e o manganês, sendo um parâmetro muito importante na determinação das condições de oxirredução do meio, condicionando a especiação química e a biodisponibilidade de metais traço, inclusive nos processos diagenéticos.

A distribuição de oxigênio dissolvido no CELCI se deu principalmente em função de sua saturação, que varia de acordo com a temperatura e a salinidade nos diferentes pontos amostrados. De forma geral, as águas doces do rio Ribeira e do mar Pequeno, na região norte da área de estudo, mostraram, não apenas concentrações maiores que as águas salobras e salinas da região sul, como também uma maior variabilidade de valores (figura 19 C).

No rio Ribeira, os teores de oxigênio variaram de 8,16 mg L⁻¹ a 8,54 mg L⁻¹, com valor médio de 8,38 mg L⁻¹. Os valores de saturação de oxigênio dissolvido se apresentaram entre 96 e 102%, com média de 99%.

Nas estações localizadas no mar Pequeno, a amostra de superfície da estação 5 apresentou o maior valor de oxigênio dissolvido obtido nesse trabalho: 9,24 mg L⁻¹. Esse setor do estuário também mostrou o menor teor de OD: 6,86 mg L⁻¹, na superfície da estação 3, onde também ocorreu a menor saturação de oxigênio dissolvido: 81% (figura 19 D). Este é um fato importante por indicar que é nesta região ocorre a ZMTE, que limita a penetração de luz solar afetando diretamente a produção primária. As estações “vizinhas” possuem concentrações de MOPS maiores ou iguais à estação 3, e não apresentam baixos valores de saturação deste importante gás, o que indica que

nesta região, apesar das altas porcentagens relativas de MOPS que demandam oxigênio dissolvido para a sua degradação, o efeito da ZMTE pode exercer papel importante na alteração das condições redox do meio.

Bastos (2014) observou durante o mês de agosto de 2012 o teor de oxigênio de $1,63 \text{ mg L}^{-1}$ (20% de saturação) nas proximidades da estação 3 deste estudo (ZMTE), valor considerado hipóxico para o meio marinho (GRAY; SHIU-SUN; OR, 2002; HELLY; LEVIN, 2004, KEMP et al., 2009). É importante salientar que a concentração de material particulado em suspensão dentro da ZMTE e sua posição “axial” irão mudar de acordo com os ciclos de maré e a variabilidade sazonal dos fluxos fluviais (FITZSIMONS, 2011), o que também pode gerar uma variação no local onde se observa os menores valores de saturação de oxigênio dissolvido no estuário. Como observado por Braga (1995) em coletas realizadas no estuário em 1992, por Berbel (2008) em estudos realizados na região sul do CELCI em 2005 e 2006, e por Eschrique (2011) em amostragens realizadas em 2008 e 2009, durante os períodos de inverno os teores de oxigênio dissolvido costumam ser maiores que aqueles observados durante o período de verão. Isso sugere que a redução da capacidade de retenção do OD devido às maiores temperaturas que ocorrem durante o verão se sobrepõem ao aumento de capacidade de fotossíntese devido à ocorrência de maior fotoperíodo nesta época. Como também trata-se de um período de maior descarga do Valo Grande e uma provável maior área da ZMTE, é possível que valores de OD considerados hipóxicos aconteçam com maior frequência nessa região do estuário neste período sazonal.

O maior valor de saturação de oxigênio foi observado nas águas de superfície da estação 2 (110%), sendo que a média de 99% para este parâmetro neste setor mostra que, de forma geral, as águas apresentam saturação bastante elevada.

Ainda na região norte do sistema, as águas do mar adjacente à barra de Icapara apresentaram teores variando de $7,44$ a $7,70 \text{ mg L}^{-1}$, com média de $7,52 \text{ mg L}^{-1}$, e porcentagens de saturação entre 97 e 102%, com média de 99%. Houve uma leve tendência de aumento na saturação deste gás nas estações mais distantes da barra.

Na região sul do sistema, as águas do mar de Cananéia e da baía de Trapandê apresentaram concentrações de oxigênio dissolvido entre $7,29$ e $8,03 \text{ mg L}^{-1}$, de forma que o menor valor foi observado nas águas de superfície da estação 11 e o maior valor foi observado na amostra de superfície da estação 6. O menor valor de saturação de oxigênio dissolvido para este setor do estuário ocorreu na amostra de fundo da estação 11 (94%) e o maior valor foi obtido na amostra de superfície da estação 9.

No canal do Ararapira, os teores variaram de $6,86$ a $7,79 \text{ mg L}^{-1}$, com o menor valor sendo obtido nas águas de fundo da estação 15, na porção meandrante do canal, que também apresentaram o menor valor de saturação de OD para este setor (94%), e

o maior valor sendo observado nas águas marinhas de fundo que adentravam pela estação 18 no momento da coleta. O maior valor de saturação de oxigênio dissolvido foi observado na região que liga o canal do Ararapira à baía de Trapandé, nas águas superficiais da estação 13 (106%).

As estações localizadas no mar adjacente à barra de Cananéia apresentaram valores de OD variando de 7,01 a 7,84 mg L⁻¹, com valor médio de 7,31 mg L⁻¹. Os valores de saturação de oxigênio para estas águas apresentaram maiores valores na amostra de superfície da estação MC1 e a 5 metros de profundidade na estação MC5 (102%), com redução nas estações intermediárias, atingindo um valor mínimo de 90% nas amostras de fundo da estação MC2.

Considerando-se toda a área de estudo, as saturações de OD mostraram valores entre 81 e 110% classificando o estuário como subsaturado a supersaturado neste gás. Entretanto, com exceção das amostras de fundo da estação 15, MC2 e MC3, e da amostra superficial da estação 3, onde ocorre a ZMTE, o estuário se classifica como saturado a supersaturado. Segundo Scavia e Bricker (2006), valores de OD entre 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ tendem a favorecerem condições de stress biológico, entretanto não foram observados valores de OD abaixo de 5,0 mg L⁻¹ neste trabalho.

Figura 19. Distribuição valores de temperatura, em °C **(A)**; salinidade **(B)**; oxigênio dissolvido, em mg L⁻¹ **(C)**; e % de saturação de oxigênio dissolvido **(D)**, nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

5.2.1.3 PH, NITRATO, NITRITO E N-AMONIAL

O pH pode ser considerado uma das variáveis mais importantes para a caracterização dos ambientes aquáticos, ao mesmo tempo em que pode ser uma das variáveis mais difíceis de interpretar, devido ao grande número de fatores que podem influenciá-lo, sendo que valores de pH das águas estuarinas, além de sofrerem variações induzidas pelas marés, também podem variar em resposta à atividade fotossintética/respiração de organismos. Além disso, o pH é um dos principais fatores determinantes no coeficiente de distribuição (partição) de metais e outros oligoelementos entre as fases dissolvida e particulada. Enquanto valores de pH alcalinos favorecem a adsorção de metais e metalóides a colóides e argilominerais, valores de pH ácidos propiciam a permanência de metais na sua forma iônica dissolvida (JENNE; LUOMA, 1977; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Os valores de pH (figura 20 A) mostraram-se alcalinos em todos os pontos amostrados neste estudo, variando de 7,19, na estação R5, a 8,18, na amostra coletada a 10 metros de profundidade na estação MY3, no mar adjacente à barra de Icapara. Valores em torno de 8,0 no mar de Cananéia e junto à barra do Ararapira mostram a maior influência de água salina na área sul, enquanto os menores valores de pH indicam a maior fragilidade do sistema na região norte. Na plataforma, os valores são mais estáveis e dentro do esperado para águas marinhas. Há destaque para a ampla variação dos valores e as características alcalinas apresentadas nas águas do rio Ribeira. A estação R6 atingiu o valor de pH de 7,82, bastante incomum para águas doces. Eschrique (2011), durante o inverno de 2009 observou valores constantemente alcalinos (7,32 a 8,01) ao longo do complexo, mesmo nas águas doces do rio Ribeira e do mar Pequeno, como observado neste trabalho. Entretanto, durante o verão, a autora observou valores de pH em torno de 6,70, levemente ácidos e os relacionou ao maior índice de pluviosidade e descarga do canal do Valo Grande.

O nitrogênio é um importante elemento para a formação da matéria orgânica viva devido ao seu papel central na formação dos aminoácidos, ácidos nucleicos, açúcares aminados e proteínas. Todo ser vivo tem uma constituição em mais de 50% de proteínas, assim, para a produção primária marinha, a assimilação de formas nitrogenadas é vital, sobretudo as inorgânicas: N-amoniaco, nitrato e nitrito (LIBES, 2009). O equilíbrio entre as formas nitrogenadas, acoplado a outros parâmetros de interesse ambiental, pode ser um importante indicador das condições hidroquímicas de um sistema, pois para um ambiente considerado "sadio", a forma nitrogenada mais oxidada (nitrato) é a mais estável e está presente em maior quantidade. Assim, o desequilíbrio entre as formas N-amoniaco, nitrito e nitrato, acoplado às informações

ambientais, pode ser utilizado no diagnóstico ambiental, bem como, direcionar quando estas mudanças são frutos de processos naturais ou antrópicos (CHIOZZINI et al. 2008; CHIOZZINI et al., 2011; BRAGA; CHIOZZINI, 2012).

Considerando as formas nitrogenadas observadas neste estudo, o nitrato dissolvido foi o mais abundante, com teores variando amplamente (figura 20 B), com o valor máximo de $15,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ sendo obtido na estação R1, e o valor mínimo de $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ sendo obtido na estação 6, tanto na amostra de superfície quanto na amostra de fundo. Os valores mais altos foram obtidos na região norte da área de estudo, mais precisamente nos setores do rio Ribeira e mar Pequeno, mostrando uma forte redução dos teores em direção à região sul. Ainda na região norte, no mar adjacente à barra de Icapara, as amostras de sub superfície mostraram valores altos, sobretudo nas estações MY1 e MY2, influenciadas pela pluma constituída da mistura das águas doces do Valo Grande com as águas salobras encontradas na região da desembocadura norte do sistema, enquanto as águas de fundo apresentaram valores bastante baixos, típicos das águas marinhas da plataforma adjacente.

Na região sul da área de estudo, a parte interna do estuário apresentou valores de nitrato dissolvido sempre abaixo de $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$. Um leve aumento nos teores deste nutriente foram observados nas amostras de fundo das estações 10 e 11, e também nas estações do mar adjacente à barra de Cananéia.

As concentrações de nitrito variaram entre $0,02$ e $0,35 \mu\text{mol L}^{-1}$ (figura 20 C), mostrando valores maiores na região norte do complexo, mais precisamente nas águas do rio Ribeira e nas estações mais próximas à desembocadura do Valo Grande para o estuário. As estações do mar adjacente à barra de Cananéia ou sob forte influência desta (estações 10 e 11) também apresentaram valores altos de nitrito, sobretudo nas amostras de fundo. A remobilização de sedimentos devido às fortes correntes de fundo que ocorrem nos momentos de maré enchente nesta região pode ter contribuído para a liberação desta forma nitrogenada intermediária para a coluna de água.

Os teores de N-amoniaco variaram entre $0,02$ e $3,21 \mu\text{mol L}^{-1}$ (figura 20 D) sendo que os maiores valores foram observados nas estações realizadas no rio Ribeira de Iguape e no mar Pequeno (3, 4 e 4A). Os menores valores deste nutriente ocorreram no canal do Ararapira e no mar de Cananéia, atingindo o valor mínimo de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra de fundo da estação 8.

Com relação ao nitrogênio inorgânico dissolvido (NID), constituído pela soma dos teores de nitrato, nitrito e N-amoniaco, os valores variaram de $0,20$ a $17,01 \mu\text{mol L}^{-1}$. O menor valor foi observado na amostra de fundo (5 m) da estação 8, e o maior valor foi apresentado pela amostra de fundo (3 m) da estação 4, em frente ao Valo Grande. O nitrato se mostrou a fração dominante nas estações da região norte da área de estudo.

Nos setores dessa região o nitrato representou as seguintes porcentagens do NID: 89% para as estações do rio Ribeira de Iguape, 91% para as estações do mar Pequeno, e 74% para as estações do mar adjacente à barra de Icapara. Na região sul da área de estudo, o nitrato ainda se mostrou a fração majoritária nos conteúdos de NID do setor mar adjacente à barra de Cananéia, compondo 57% das formas nitrogenadas inorgânicas. O nitrito, apesar de mais abundante quanto a sua concentração total na região norte, mostrou baixas porcentagens relativas nos três setores que a compõe, com frações variando de 2% nas estações do rio Ribeira e do mar Pequeno a 5% no mar adjacente à barra de Icapara. Na região sul, a fração do NID constituída pelo nitrito variou de 11% no mar de Cananéia e no canal do Ararapira a 16% no mar adjacente à barra de Cananéia. O N-amoniacoal foi a forma nitrogenada inorgânica mais abundante nos setores canal do Ararapira e mar de Cananéia, correspondendo a 60% e 48% dos teores das formas inorgânicas nitrogenadas, respectivamente.

Barrera-Alba et al. (2009) encontraram valores de NID na região norte do sistema inferiores aos apresentados no presente estudo. Dados apresentados por CETESB (2015) indicam um aumento das concentrações de amônio, tanto no rio Ribeira de Iguape como nos seus principais tributários, no ano de 2014 em comparação com a média dos 4 anos anteriores. Ainda segundo CETESB (2015), todos os principais afluentes do rio Ribeira de Iguape apresentaram uma redução nos teores de OD comparando-se tais épocas. Tais indícios apontam para o aumento na descarga de formas nitrogenadas intermediárias ou orgânicas ao longo da bacia do rio Ribeira, o que pode refletir também no aumento do NID na região estuarina, com o nitrato dominando os teores deste parâmetro após a nitrificação das formas nitrogenadas ao longo do trajeto até o Valo Grande.

Figura 20. Distribuição dos teores de pH **(A)** e fósforo inorgânico dissolvido **(B)**, nitrito dissolvido **(C)** e N-amoniacoal **(D)** nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

5.2.1.4 CARBONO ORGÂNICO E FÓSFORO INORGÂNICO DISSOLVIDOS, CLOROFILA-*a* E FEOPIGMENTOS

O aporte de carbono orgânico dos rios para o oceano através dos estuários é um importante componente da reserva global deste elemento. Estuários são locais de intensa transformação da matéria orgânica (BAUER; BIANCHI, 2011), sendo que o zooplâncton e as bactérias heterotróficas mediam a decomposição e reciclagem da matéria orgânica particulada em moléculas de carbono orgânico dissolvido, geralmente de baixo peso molecular. Como visto no capítulo 1, o material orgânico dissolvido é um importante material na formação de flóculos coloidais que adsorvem diversas espécies químicas, e podem afundar se depositando nos sedimentos de fundo bem como ser lixiviados, retornando para a coluna de água na forma dissolvida (KEPLAY, 1994).

Os valores de carbono orgânico variaram, considerando todo o estuário, de 84 a 230 $\mu\text{mol L}^{-1}$. De forma geral, a região norte do CELCI apresentou valores mais baixos que a região sul. O menor valor foi obtido na estação 3, local onde ocorre a ZMTE. O maior valor foi observado na amostra de fundo da estação 6, de forma que valores acima de 170 $\mu\text{mol L}^{-1}$ também foram observados nas estações 15 e 16.

Embora as origens da matéria orgânica dissolvida não sejam amplamente detalhadas, o fitoplâncton pode servir como a fonte dominante deste material. Fitoplâncton crescendo ativamente secreta matéria orgânica dissolvida (BIDDANDA; BENNER, 1997). A composição polisacarídica de fitoplâncton exsudado se assemelha à fração de peso molecular elevado de matéria orgânica dissolvida. Matéria orgânica dissolvida fitoplanctonica também é liberada durante o pastejo do zooplâncton (STROM et al., 1997).

O fósforo é um elemento essencial à formação da matéria orgânica pois integra estruturas do esqueleto e atua na conversão de energia em todo e qualquer sistema biológico, participando de processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, tais como armazenamento de energia (formação de uma fração essencial da molécula de ATP) e estruturação da membrana celular através dos fosfolipídeos, sendo que a sua disponibilidade para o meio marinho é considerada um dos principais fatores controladores da produção primária e de eutrofização (MOTURI; RAWAT; SUBRAMANIAN, 2005), sendo que o fósforo inorgânico dissolvido está prontamente disponível para assimilação pelo fitoplâncton, sendo também removido da fase dissolvida por processos abióticos como precipitação química com alumínio, ferro e cálcio. A presença de fósforo no ambiente marinho pode ocorrer naturalmente ou ser induzida por atividades humanas, sendo que cerca de 90% do fornecimento deste elemento ocorre através do aporte continental (ROSENBERG et al., 1990). A principal fonte natural do elemento para o meio marinho é o processo de intemperismo crustal,

enquanto principais fontes antrópicas são constituídas por esgotos domésticos que possuem detergentes, dejetos humanos e fertilizantes (AGUIAR; BRAGA, 2007; BERBEL, 2008).

Os valores de fósforo inorgânico dissolvido variaram entre 0,08 e 6,38 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (figura 21 B), com média de 2,11 e mediana de 0,58 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O maior teor deste nutriente foi observado na superfície da estação 4A, no Valo Grande. De um modo geral, valores bastante altos foram encontrados na região norte do sistema, sobretudo nas proximidades do Valo Grande e nas amostras coletadas no rio Ribeira de Iguape. Os menores valores foram obtidos nas estações do canal do Ararapira, principalmente nas intermediárias 15 e 16. Como se pode observar, as águas de superfície apresentaram uma maior concentração deste nutriente, o que provavelmente está relacionado ao maior aporte via água doce, ou seja, uma maior contribuição continental. O fósforo inorgânico introduzido na região norte do sistema, na forma dissolvida, tem suas concentrações drasticamente reduzidas na região sul do Complexo, enquanto em direção à barra norte (Icapara) há uma redução mais discreta nos valores. As águas estuarinas salobras e salinas apresentaram valores baixos deste nutriente (sempre abaixo de 1,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Um estudo conduzido por Barrera-Alba et al. (2009) avaliou, entre outros parâmetros, valores de PID obtidos em três estações na região norte do Complexo, contemplando um período de menor pluviosidade (seco - julho de 2005) e o período de maior pluviosidade (chuvoso - janeiro de 2006). No que concerne à estação realizada no canal do Valo Grande, valores médios de PID de 24,7 e 7,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram observados para o período seco e o período chuvoso, respectivamente. Com relação à estação realizada pelos referidos autores nas proximidades da estação 3 deste estudo, os valores de PID médios foram de 24,2 e 5,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o período seco e o período chuvoso, respectivamente. A terceira estação, realizada nas proximidades da estação 1 deste estudo, mostrou valores médios de 4,8 e 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o período seco e o período chuvoso, respectivamente. Os altos valores observados por Barrera-Alba et al. (op. cit.) no período de menor pluviosidade não se repetiram em trabalhos realizados posteriormente na mesma região, também contemplando períodos secos e chuvosos, (ESCHRIQUE, 2011; COELHO, 2011; BASTOS, 2014; AGOSTINHO, 2015; SCIGLIANO, 2016), que mostraram concentrações de PID duas ou três vezes menores, além de uma variabilidade bem inferior aos apresentados pelo referido autor entre as duas estações sazonais.

Em seu relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo em 2014, CETESB (2015) mostrou que os níveis de PID mostram tendência decrescente no rio Ribeira de Iguape, quando os valores obtidos entre os anos de 2009 e 2013 são

comparados ao valor médio obtido no ano de 2014 ($7,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) nas três estações realizadas no referido rio.

Ainda segundo dados publicados por CETESB (2015), com relação aos conteúdos de PID observados no ano de 2014 nos principais afluentes que compõem a bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape, observa-se que os rios Betari ($1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), Guaraú ($1,3 \mu\text{mol L}^{-1}$), Jacupiranguinha ($2,6 \mu\text{mol L}^{-1}$), Juquiá ($1,9 \mu\text{mol L}^{-1}$), Pariquer-Açu ($7,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), e Ribeira ($2,9 \mu\text{mol L}^{-1}$) apresentam valores menores que os encontrados na porção do rio Ribeira de Iguape próxima ao Valo Grande. O rio Jacupiranga, entretanto, apresenta altíssimas concentrações deste nutriente, sendo que o valor observado em 2014 atingiu $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. Tal tributário drena as cidades de Cajati e Jacupiranga, sendo que a primeira abriga uma planta industrial de fertilizantes fosfatados operada pela Vale Fertilizantes S. A., que pode estar contribuindo fortemente para a elevação dos valores de PID para o rio Jacupiranga e consequentemente o rio Ribeira de Iguape. Tal enriquecimento pode ser reforçado em períodos de estiagem, onde os corpos hídricos tem menos água para diluir o lançamento de efluentes de qualquer natureza.

Os teores de PID observados na região norte do CELCI neste estudo, mais concordantes com aqueles apresentados por Eschrique (2011), Coelho (2011), Bastos (2014), Agostinho (2015) e Scigliano (2016) ainda são, entretanto, considerados bastante elevados. Berbel, Fávaro e Braga (2015) obtiveram valores de PID semelhantes aos observados na porção norte do CELCI, variando entre $0,83$ e $8,30 \mu\text{mol L}^{-1}$, para o sistema estuarino de Santos, que recebe aportes de plantas industriais de produção de fertilizantes, indústrias petroquímicas e metalúrgicas, esgoto doméstico, além de descargas oriundas de atividades portuárias.

A clorofila-a, pigmento fisiologicamente mais importante presente em todos os grupos de vegetais, pode atuar como um bom indicador da biomassa fitoplanctônica presente nas águas naturais (CARMOUZE, 1994) respondendo às disponibilidades em nutrientes e micronutrientes.

Os teores de clorofila-a, conforme apresentados pela figura 21 C, foram mais altos na região sul da área de estudo. No setor do mar adjacente à barra de Cananéia o valor médio foi de $1,68 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto nos setores mar de Cananéia e canal do Ararapira as médias foram de $2,16$ e $2,55 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Na região norte da área de estudo todos os setores apresentaram valores médios abaixo de $2,00 \mu\text{g L}^{-1}$, com médias variando de $1,84 \mu\text{g L}^{-1}$ nas amostras obtidas no rio Ribeira, a $1,98 \mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras obtidas no setor mar adjacente à barra de Icapara. Segundo a classificação proposta por Scavia e Bricker (2006) e apresentada na tabela 22, todos os valores de clorofila-a observados neste estudo apresentam-se baixos.

Tabela 22. Classificação do corpo hídrico de acordo com os teores de clorofila-a, segundo Scavia e Bricker (2006).

Condições	Concentração de clorofila-a
Hipertrófico	$> 60 \mu\text{g L}^{-1}$
Alto	$20 - 60 \mu\text{g L}^{-1}$
Médio	$5 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$
Baixo	$0 - 5 \mu\text{g L}^{-1}$

Braga (1995) mostrou em um estudo conduzido no estuário em 1992, época em que o canal do Valo Grande encontrava-se fechado, que os valores de clorofila-a na porção próxima à cidade de Cananéia chegaram a $11,43 \mu\text{g L}^{-1}$ no verão, e $11,32 \mu\text{g L}^{-1}$ no inverno, constatando, uma diferença insignificante nas médias entre os períodos sazonais nesta região do estuário, sob as condições mais salinas apresentadas em consequência do fechamento do canal.

Estudos conduzidos por Aguiar (2005), Perretti (2006) e Berbel (2008), contemplando a avaliação dos teores de clorofila-a no mar de Cananéia, na baía de Trapandé e no mar de Cubatão (região sul do Complexo), identificaram valores baixos e médios durante o período de inverno segundo classificação de Scavia e Bricker (2006), qualificando o ambiente estuarino como eutrófico segundo a classificação de Bricker et al. (1999). Durante o período de verão, Aguiar (2005) e Berbel (2008) encontraram valores classificados como altos, principalmente nos setores mais internos, na porção norte do mar de Cananéia e no mar de Cubatão. Ambas autoras relacionaram tais valores à maior disponibilidade de nutrientes no período de verão devido à maior pluviosidade e consequente aumento da descarga dos corpos hídricos continentais para o interior do estuário, além do aumento da temperatura e da maior intensidade e período de luz nesta estação sazonal.

Coelho (2011), em um estudo que compreendeu tanto a região norte quanto a região sul do CELCI (com exceção dos setores de mar adjacente), observou maiores valores de clorofila-a na região sul da área de estudo, tanto no período de inverno como no período de verão, e evidenciou que nesta região a maior transparência das águas permite uma maior capacidade de produção primária fitoplanctônica.

Bastos (2014) observou comportamento diferenciado na distribuição de clorofila-a no CELCI durante o inverno de 2012 em seu estudo, quando valores maiores deste parâmetro foram observados na região norte na estação 3 e na estação 1, na barra de Icapara. Durante o verão de 2013, a autora observou que os teores de clorofila-a foram maiores na região sul da área de estudo, com valores máximos observados nas estações 11 e 16. Bastos (2014) verificou ainda, assim como Aguiar (2005), Berbel,

(2008), Coelho (2011) e Eschrique (2011), que os teores de clorofila-a aumentam bastante no verão, atingindo um valor máximo de 25,71 $\mu\text{g L}^{-1}$. A nomenclatura das estações do estudo realizado por Bastos são idênticas às do presente trabalho, devido ambos estarem inseridos no mesmo projeto de pesquisa (FEBIOGEOQUIM), entretanto, assim como Coelho (2011), Bastos (*op cit.*) não estudou as estações no mar adjacente ao estuário.

Este trabalho apresentou valores de clorofila-a inferiores aos demais trabalhos mencionados.

Figura 21. Distribuição valores de COD **(A)** e PID **(B)**, em $\mu\text{mol L}^{-1}$; clorofila-a **(C)** e feopigmentos **(D)**, em $\mu\text{g L}^{-1}$, nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

A tabela 23 mostra os limites dos parâmetros avaliados considerando a coluna de água como um todo. De forma geral, os valores nas águas de fundo mostram temperaturas relativamente menores, sobretudo na região sul do sistema e nas estações de mar aberto. A salinidade nas estações do rio Ribeira nas estações do mar Pequeno/Iguape mostra teores muito baixos, com pouca diferença entre as águas da coluna e as específicas de fundo. As águas do mar de Cananéia e do canal do Ararapira estiveram ligeiramente mais salinas nas amostras de fundo, assim como as amostras do mar adjacente à barra de Cananéia, efeito que ganha maior proporção nas águas do mar adjacente à barra de Icapara, devido ao maior aporte de águas oriundas do Valo Grande saindo pela superfície do estuário para o mar. Quanto à turbidez, as águas de fundo, de um modo geral, mostraram maiores valores, com exceção de algumas estações de mar. Os valores de pH na região norte foram menores que 8,00 nos setores rio Ribeira e no mar Pequeno, e na região sul foram sempre maiores que 8,00, havendo tênue diferença entre os valores da coluna e os valores de fundo, geralmente superiores. Os valores de OD foram, de forma geral, altos. Valores ligeiramente menores foram observados em regiões específicas, como já descrito, e principalmente na região onde se acredita ocorrer a ZMTE, mas sem nenhuma indicação de hipoxia. As concentrações de fosfato foram muito maiores na região norte, assim como os teores de nitrato, sendo que a partir de Cananéia os valores se tornam menores e com pouca diferença de valor entre as águas de superfície e de fundo. Níveis de COD mostraram-se menores na região norte, e mais altos nas estações que apresentaram maior transparência e menores valores de nutrientes. Valores de clorofila-a foram, de forma geral, concordantes com os valores de COD. Surpreendentemente, os valores de MPS foram muito maiores na região sul. A % MOPS presente no sistema mostra maior fração na região norte e a diferença entre coluna e fundo não são significativas. Assim, é possível observar uma caracterização hidrológica distinta entre a região norte e sul, sujeita aos diferentes aportes terrestres e antrópicos, qualidade e quantidade de material, processos hidrodinâmicos a que estão submetidos os diferentes setores do sistema, e também aos processos biogeoquímicos atuantes.

Com a finalidade de avaliar o grau de associação das variáveis determinadas na coluna de água do CELCI, fez-se uso da matriz de coeficientes de correlação de Pearson (Tabela 24)

Tabela 23. Estatística descritiva - intervalo (máximo e mínimo), média e mediana de cada parâmetro analisado considerando toda a coluna de água nos diferentes setores do CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

Sector	n.		K	Turbidez (UNT)	MPS (mg L ⁻¹)	% MOPS	T (°C)	Sal.	OD (mg L ⁻¹)	% sat. OD	pH	Nitrato (μmol L ⁻¹)	Nitrito (μmol L ⁻¹)	N- amoniacoal (μmol L ⁻¹)	COD (μmol L ⁻¹)	PID (μmol L ⁻¹)	Cl-a (μg L ⁻¹)	Feopig. (μg L ⁻¹)
Rio Ribeira	6	Máximo:	1,7	10,0	10,1	58,1	25,10	0,41	8,54	102	7,82	15,72	0,25	2,30	108	6,26	2,5	2,9
		Mínimo:	1,1	4,9	5,4	36,6	23,50	0,04	8,16	96	7,19	13,88	0,22	0,75	84	5,73	1,0	1,2
		Média:	1,5	6,8	6,8	46,9	23,92	0,10	8,38	99	7,40	14,53	0,23	1,24	98	6,02	1,8	2,2
		Mediana:	1,5	6,4	6,3	48,5	23,6	0,04	8,41	99	7,27	14,40	0,23	1,14	99	6,03	1,9	2,3
Mar adjacente à barra de Icapara (norte)	8	Máximo:	1,4	4,5	46,0	66,7	22,55	35,24	7,70	102	8,18	6,55	0,23	1,32	132	1,22	2,5	2,8
		Mínimo:	0,5	2,3	26,4	32,6	17,58	17,79	7,44	97	7,86	0,35	0,04	0,11	103	0,18	1,1	1,3
		Média:	0,8	3,4	40,8	43,4	20,28	29,92	7,52	99	8,05	2,13	0,14	0,57	115	0,55	2,0	2,2
		Mediana:	0,9	3,5	45,4	39,9	20,70	32,59	7,46	100	8,09	1,16	0,13	0,48	115	0,37	2,1	2,2
Mar Pequeno e Iguape	9	Máximo:	2,1	11,9	17,8	66,7	24,20	3,75	9,24	110	7,76	14,59	0,22	3,21	129	6,38	2,2	3,5
		Mínimo:	1,1	5,2	4,5	32,6	22,51	0,04	6,86	81	7,44	5,86	0,14	0,15	84	3,35	1,8	1,7
		Média:	1,5	8,7	9,3	43,4	23,07	0,65	8,47	99	7,57	11,42	0,19	1,39	115	5,31	2,0	2,4
		Mediana:	1,5	9,6	7,2	39,9	22,89	0,04	8,89	104	7,56	11,26	0,17	1,10	116	5,33	1,9	2,2
Mar de Cananéia e baía de Trapandé	16	Máximo:	1,7	46,0	78,0	35,6	22,6	30,58	8,03	100	8,10	0,85	0,24	0,94	230	1,25	3,1	3,5
		Mínimo:	0,7	4,5	5,9	20,3	19,02	11,89	7,29	94	7,54	0,09	0,02	0,02	117	0,35	0,6	0,6
		Média:	1,0	20,4	41,2	24,7	21,72	24,42	7,50	98	7,96	0,27	0,07	0,32	155	0,69	2,2	2,5
		Mediana:	0,9	21,2	42,4	23,4	22,25	24,61	7,43	99	7,99	0,20	0,05	0,28	153	0,62	2,1	2,7
Canal do Ararapira	14	Máximo:	1,7	78,0	112,7	26,9	24,20	31,00	7,79	106	8,14	0,22	0,08	0,93	182	0,49	3,3	3,5
		Mínimo:	0,3	4,5	19,3	19,1	20,58	23,98	6,86	94	7,64	0,11	0,03	0,05	102	0,08	1,8	1,0
		Média:	0,6	23,4	37,4	23	22,77	27,1	7,46	101	7,96	0,16	0,06	0,43	145	0,30	2,5	2,3
		Mediana:	0,5	10,1	29,5	22,7	22,85	26,23	7,61	103	8,01	0,15	0,06	0,33	149	0,34	2,5	2,4
Mar adjacente à barra de Cananéia (sul)	18	Máximo:	5,7	22,9	112,7	26,2	20,11	31,42	7,84	102	8,14	1,18	0,35	0,60	131	0,66	2,5	2,0
		Mínimo:	0,9	1,4	4,5	20,4	17,94	29,21	7,01	90	8,01	0,18	0,04	0,13	98	0,40	1,2	1,0
		Média:	2,0	8,6	30,7	23,9	19,03	30,56	7,31	94	8,06	0,72	0,18	0,30	114	0,54	1,7	1,5
		Mediana:	2,8	7,3	26,4	23,9	19,12	30,80	7,30	94	8,05	0,77	0,19	0,27	114	0,52	1,5	1,4

Tabela 24. Matriz de coeficientes de correlação de Pearson (r) para as variáveis determinadas nas amostras de coluna d'água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

	K	Turbidez	MPS	% MOPS	Temp.	Salin.	OD	% sat. OD	pH	Nitrato	Nitrito	N-Amon.	COD	PID	Clorof. a	Feopig.
K	1,00															
Turbidez	0,64	1,00														
MPS	0,34	0,42	1,00													
% MOPS	0,07	0,10	-0,61	1,00												
Temp.	-0,40	-0,22	-0,55	0,48	1,00											
Salin.	0,05	-0,06	0,68	-0,87*	-0,67	1,00										
OD	-0,09	-0,05	-0,53	0,65	0,43	-0,73	1,00									
% sat. OD	-0,31	-0,31	-0,17	-0,01	0,34	-0,06	0,61	1,00								
pH	0,11	0,05	0,67	-0,84*	-0,65	0,89*	-0,58	-0,01	1,00							
Nitrato	0,06	0,18	-0,57	0,87*	0,46	-0,90*	0,68	0,01	-0,79*	1,00						
Nitrito	0,56	0,52	-0,05	0,42	-0,08	-0,34	0,17	-0,31	-0,27	0,55	1,00					
N-Amon.	0,05	0,17	-0,39	0,71	0,38	-0,70	0,47	-0,03	-0,58	0,77*	0,41	1,00				
COD	-0,31	-0,29	-0,05	-0,23	0,32	0,12	-0,22	0,09	-0,06	-0,42	-0,53	-0,20	1,00			
PID	0,06	0,18	-0,61	0,91*	0,46	-0,92*	0,72	0,03	-0,80*	0,98*	0,49	0,77*	-0,37	1,00		
Clorof. a	-0,22	-0,16	-0,08	-0,03	0,45	-0,05	-0,12	0,11	-0,16	-0,11	-0,30	-0,08	0,49	-0,11	1,00	
Feopig.	-0,35	-0,34	-0,40	0,18	0,53	-0,37	0,21	0,14	-0,37	0,11	-0,32	0,03	0,41	0,14	0,60	1,00

Correlações marcadas em vermelho: nível de significância $p < 0,05$.

Correlações marcadas em vermelho, com asterisco: nível de significância $p < 0,001$.

De acordo com a análise da matriz dos coeficientes de correlação de Pearson, o parâmetro que apresentou a maior quantidade de correlações significativas foi a temperatura. Apesar da quantidade de ocorrências significativas, não se obteve coeficientes de correlação fortes ($p < 0,001$) entre tal parâmetro e os demais.

A salinidade, por sua vez, foi o parâmetro que exibiu a maior quantidade de coeficientes de correlação significativos e fortes com as demais variáveis, sendo que correlações positivas deste parâmetro ocorreram com pH e MPS, e coeficientes de correlação negativos se apresentaram para os parâmetros PID, nitrato, %MOPS, OD, N-amoniaco, temperatura, feopigmentos e nitrito.

O fato dos nutrientes PID e nitrato apresentarem coeficientes de correlação negativos significativos fortes com a salinidade ($r=-0,92$ e $-0,90$, respectivamente) sugere que a descarga de altos teores destes nutrientes, dos corpos hídricos continentais para o estuário, com destacada influência do Valo Grande neste processo, e a diluição de tais parâmetros pela diluição com água marinha ao longo do sistema estuarino regem, embora não expliquem completamente, a distribuição de tais nutrientes. O fato de PID e nitrato exibirem entre si um coeficiente de correlação positivo bastante alto ($r=0,98$) indica que a origem e os processos de adição e remoção destes nutrientes na área de estudo é muito similar. Ambos os nutrientes apresentam correlações negativas não significativas com a clorofila-a e correlações positivas não significativas com os feopigmentos, o que denota que os processos biológicos, apesar de terem importância incontável, provavelmente não predominam na distribuição dos teores de PID e nitrato, considerando-se todo o CELCI.

As formas nitrogenadas intermediárias inorgânicas, N-amoniaco e nitrito, apresentaram correlações significativas negativas com a salinidade ($r=-0,70$ e $-0,34$, respectivamente), mostrando que apesar de também sofrerem diluição ao longo do estuário com o aumento no gradiente de salinidade, também sofrem importantes contribuições na distribuição de seus valores em função de sua interação com outros parâmetros. Tanto o N-amoniaco como o nitrito apresentam correlação positiva com a % de MOPS ($r=0,71$ e $0,42$, respectivamente), o que sugere que processos de degradação de partículas orgânicas suspensas estão ocorrendo. O nitrito ainda apresentou coeficiente de correlação negativo significativo com a % de saturação de OD ($r=-0,31$), o que pode contribuir com o entendimento acima exposto, além de correlação positiva significativa com o coeficiente de desaparecimento do disco de secchi ($r=0,56$) e com a turbidez ($r=0,52$), o que sugere que esta forma nitrogenada inorgânica também é disponibilizada para a coluna d'água, sobretudo nas estações onde a forte hidrodinâmica promove processos de ressuspensão de sedimentos arenosos, como foi observado nas estações próximas às barras.

No que concerne a % MOPS, esta obteve correlações negativas significativas fortes com a salinidade ($r=-0,87$) e pH ($r=-0,84$), e coeficientes de correlação positivos significativos

fortes com os nutrientes fosfato ($r=0,91$) e nitrato ($0,87$). Correlações não significativas foram obtidas para clorofila-*a*, feopigmentos e % de saturação de OD, indicando que os valores de MOPS não são influenciados significativamente pela produção primária e tão pouco por níveis relevantes de consumo de OD.

O COD não exibe correlações significativas com a salinidade, entretanto apresenta correlações positivas significativas com a clorofila-*a* ($r=0,49$) e os feopigmentos ($r=0,41$), o que sustenta a hipótese de que o COD apresenta distribuição relacionada ao pastejo do zooplâncton, com excreção de carbono orgânico particulado e dissolvido. Coeficientes de correlação significativos negativos deste parâmetro tanto com os nutrientes inorgânicos como com a turbidez e o K (tabela 24) indicam que o principal processo que modifica as concentrações de COD ocorrem no interior do estuário e de forma mais acentuada na região sul da área de estudo.

A % de saturação de OD apresentou coeficientes de correlação positivos significativos apenas com os parâmetros temperatura ($r=0,34$) e OD ($r=0,61$) e negativos com os parâmetros K ($r=-0,31$) e turbidez ($r=-0,42$), numa evidência de maiores valores de saturação nas estações sob influência de águas mais doces, além da influência da ZMTE no menor valor observado.

A figura 22 apresenta os diagramas de dispersão dos parâmetros turbidez, MPS, %MOPS, temperatura, OD e % de saturação de OD, em função da salinidade. Observou-se a ocorrência de um grande gradiente para a maioria dos parâmetros acima referidos nas estações localizadas no mar adjacente à barra de Icapara, onde as amostras de superfície e mais próximas à barra apresentam valores similares às amostras do mar Pequeno, sofrendo uma forte alteração conforme há o afastamento da região de intercomunicação em direção ao mar adjacente, onde as amostras se assemelham àquelas observadas no mar adjacente à barra de Cananéia.

Destaca-se, novamente, que os valores de turbidez mais elevados não estiveram associados à ZMTE, mas às regiões mais suscetíveis à remobilização dos sedimentos de fundo em função dos fluxos ocasionados pelas correntes de maré (figura 22 A). A ZMTE é marcada pelo baixo valor de % de saturação de OD, que ocorre na estação 3, como destacado na figura 22 E e na figura 22 F.

Figura 22. Diagramas de dispersão, em função da salinidade, para turbidez (A), MPS (B), % MOPS (C), temperatura (D), OD (E) e % de saturação de OD (F) nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

A figura 23 retrata os diagramas de dispersão dos parâmetros pH, nitrato, nitrito, N-amoniacoal, COD e PID, em função da concentrações de salinidade. Consta-se que as estações 6, 15 e 16 apresentam, tanto nas amostras de superfície quanto nas de fundo, valores de pH inferiores aos esperados pela regressão da reta de tendência, enquanto a amostra de fundo da estação MY1 apresenta valor acima do expectável (figura 23 A).

Tanto o nitrato (figura 23 B) quanto o PID (figura 23 F) mostram distribuições não conservativas, que sugerem remoção destes nutrientes com o aumento da salinidade. A dispersão dos teores de nitrito (figura 23 C) e COD (figura 23 E) mostram uma maior amplitude na região sul que na região norte, enquanto o N-amoniaco mostra uma dispersão maior na região norte (figura 23 D).

Enquanto a estação 6 apresenta valores abaixo dos esperados pela regressão da reta de tendência para os nutrientes nitrogenados inorgânicos e o PID, esta também mostra altos valores de COD. É possível observar comportamento similar para as estações 15 e 16, no entanto, com menor intensidade. Essas três estações são as mesmas que apresentam os menores valores de coeficiente de extinção da luz, turbidez, além de valores de pH abaixo da reta de tendência. As variações nos valores de pH podem estar relacionadas com os processos de decomposição e atividades fotossintéticas. Enquanto a assimilação do CO_2 pela produção primária eleva os valores do pH, intensos processos de decomposição de matéria orgânica exudada/excretada e respiração liberam CO_2 , com consequente formação de ácidos carbônicos e íons de hidrogênio, o que resulta na redução do pH.

Figura 23. Diagramas de dispersão, em função da salinidade, para pH (A), nitrato (B), nitrito (C), N-amoniaco (D), COD (E) e PID (F) nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

A figura 24 exibe a variação dos teores de clorofila-a e feopigmentos em função da variação nos teores de salinidade. Apesar do baixo valor de coeficiente de correlação com a salinidade, observa-se valores de clorofila-a acima da reta de tendência e fora do intervalo de 95% de confiança na maioria das estações dos setores mar de Cananéia/baía de Trapandé e canal do Ararapira (figura 24 A). Nestas estações há baixo coeficiente de

extinção de luz e, apesar da baixa disponibilidade de nutrientes como um todo, o aumento da importância da fração do N-amoniacal dentre as formas nitrogenadas inorgânicas evidencia que os processos biogeoquímicos estão mais atuantes nestes setores. Concentrações abaixo da reta de tendência e do intervalo de confiança ocorrem para as estações de mar adjacente, tanto ao norte quando ao sul.

Os feopigmentos, que apresentaram coeficiente de correlação negativo significativo com a salinidade, mostraram comportamento similar à clorofila-a, contudo, as estações do mar adjacente ao norte mais próximas da intercomunicação do estuário exibiram valores acima dos expectados pela regressão da reta de tendência e pelo intervalo de confiança da distribuição dos dados (figura 24 B).

Figura 24. Diagramas de dispersão, em função da salinidade, para clorofila-a **(A)** e feopigmentos **(B)**, nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

A figura 25 apresenta a distribuição dos nutrientes inorgânicos nitrato, N-amoniacal e PID, além do COD, em função dos teores de clorofila. Observa-se que a alta disponibilidade de nutrientes não gera altos teores de clorofila na região norte da área de estudo, o que deve estar condicionado aos altos valores de coeficientes de extinção de luz provocados pelas águas mais turvas do rio Ribeira de Iguape que adentram a região através do Valo Grande e interagem com as águas salobras do mar Pequeno, provocando ainda processos de floculação e coagulação estuarina.

Figura 25. Diagramas de dispersão, em função da clorofila-a, para os nutrientes nitrato **(A)**, N-amoniacoal **(B)**, COD **(C)** e PID **(D)**, nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

A figura 26 mostra a distribuição dos nutrientes inorgânicos nitrato, N-amoniacoal e PID, além do COD, em função dos níveis de % de MOPS. Os coeficientes de correlação positivos significativos fortes com o nitrato e o PID indicam que a principal fonte de MOPS para o estuário é a mesma dos referidos nutrientes, ou seja, aporte através do canal do Valo Grande. O coeficiente de correlação não significativo com o COD indica que este não é gerado majoritariamente pela decomposição da MOPS que adentra o sistema pelo Valo Grande, o que sustenta a hipótese do COD estar relacionado à processos de pastejo que ocorrem no interior do estuário.

Figura 26. Diagramas de dispersão, em função da porcentagem de matéria orgânica particulada em suspensão, para os nutrientes nitrato (A), N-amoniacoal (B), COD (C) e PID (D), nas amostras da coluna de água coletadas no CELCI e mar adjacente, em setembro de 2013.

Utilizando-se os dados padronizados para cada parâmetro determinado em amostras das colunas de água coletadas no CELCI em setembro de 2013, realizou-se a análise de agrupamento hierárquico, utilizando o método de Ward, de forma a produzir um dendrograma de agrupamento das amostras avaliadas neste estudo. A figura 27 exhibe o dendrograma no qual as amostras se dividem, basicamente, em três grupos.

O grupo A é composto pelas amostras do mar adjacente à barra de Cananéia, as amostras obtidas nas estações mais afastadas do mar adjacente à barra de Icapara (MY3 e MY4, além da amostra de fundo da estação MY2), além daquelas obtidas nas estações internas mais submetidas à influência das águas marinhas (10, 11, 12-fundo, 17, 18). O grupo A se divide em dois subgrupos. O subgrupo A1 é constituído por aquelas estações do mar adjacente mais distantes da costa (MC5, MC4, MC3-fundo, MY4, MY3 e MY2-fundo), além da estação 17 e da amostra de fundo da estação 12. O subgrupo A2 é constituído por estações do mar adjacente de Cananéia mais próximas à barra (MC1, MC2, MC3 – superfície e meio), além das estações 10, 11 e 18.

Grande dissimilaridade é observada para o grupo C, que se acopla aos grupos A e B a uma distância euclidiana de 70,6. Os grupos A e B se acoplam a uma distância euclidiana de 42,9, enquanto os subgrupos A1 e B1 se acoplam a uma distância de 21,8.

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para verificar de que forma os parâmetros avaliados influenciam na variabilidade dos valores apresentados pelas amostras, reduzindo a quantidade de variáveis a componentes que as melhor representassem.

As duas componentes principais (CPs) que resultaram na maior explicabilidade da variância dos dados estão plotadas na figura 28. A combinação destas duas CPs representa 66,06% da variância dos resultados, de forma que a CP1, responsável por 42,65% da variância total, encontra-se no eixo das abscissas (domínio), e a CP2, que representa 23,41% da variância total, encontra-se no eixo das ordenadas (imagem).

Figura 28. Análise de Componentes Principais obtida para a coluna de água do CELCI e mar adjacente.

A tabela 25 apresenta os coeficientes de correlação dos parâmetros determinados nas amostras de coluna de água e as cinco componentes principais extraídas. Destas cinco,

as quatro primeiras são significativas com relação à variabilidade total dos dados, sendo que a quinta possui significância desconhecida. Não existe um critério consensual para definir a quantidade de componentes que devem ser extraídas. Neste trabalho utilizou-se o critério de Kaiser, que sugere que devem ser extraídos apenas as componentes com valor de *eigenvalue* acima de um. A quinta componente, portanto, apesar de apresentar coeficiente de correlação significativo com a variável N-amoniacoal, não é adequada para a avaliação da distribuição dos resultados.

Das 16 variáveis analisadas, 10 apresentam coeficientes de correlação significativos com a CP1, sendo que sete destas apresentam correlações fortes ($p < 0,001$). São elas: salinidade ($r=0,97$), PID ($r=-0,96$), nitrato ($r=-0,95$), % MOPS ($r=-0,92$), pH ($r=0,89$), OD ($r=-0,78$), MPS ($r=0,75$) e N-amoniacoal. As variáveis que apresentam correlação positiva são as que apresentaram maiores valores associados às características de águas salinas, enquanto as que apresentaram coeficientes de correlação negativos são aquelas que exibiram valores maiores associados às águas doces oriundas do rio Ribeira de Iguape. Além dos referidos parâmetros, associações importantes também foram observadas para temperatura ($r=-0,64$) e nitrito ($r=-0,40$).

Com relação à CP2, 9 das variáveis apresentam coeficientes de correlação significativos com a referida componente principal. Correlações fortes ($p < 0,001$) são observadas para o K ($r=0,74$), nitrito, ($r=0,73$), turbidez ($r=0,70$), COD ($r=-0,70$) e feopigmentos ($r=-0,70$). Verifica-se que as variáveis que apresentam correlação positiva com a referida componente são aquelas que apresentam maiores valores relacionados à baixa transparência da água, que como visto anteriormente é proporcionada por processos de ressuspensão de sedimentos em áreas sob forte hidrodinâmica, principalmente em ocasiões de maré enchente, e também pela ZMTE. Os parâmetros que apresentam coeficientes de correlação significativos, negativos e fortes estão possivelmente associados à indicação de maior PP e pastejo do zooplâncton, sendo que outros parâmetros que apresentam coeficientes de correlação significativos negativos para com a CP2 também estão relacionados a este processo: temperatura ($r=-0,58$), Cla ($r=-0,61$) e % de saturação de OD ($r=0,43$).

Em relação à CP3, 5 das variáveis exibiram coeficientes de correlação significativos com a referida componente principal, sendo que nenhuma destas correlações apresentou-se forte ($p < 0,001$). Coeficientes de correlação significativos positivos foram observados para % sat OD ($r=0,66$) e OD ($r=0,45$), enquanto coeficientes negativos foram apresentados por clorofila-a ($r=-0,55$), feopigmentos e ($r=-0,37$) e turbidez ($r=-0,35$).

Tabela 25. Porcentagem da variância explicada no plano de cada uma das cinco componentes principais significativas extraídas, e correlação dos parâmetros determinados com cada uma das componentes, na Análise de Componentes Principais das amostras de coluna de água do CELCI.

Variável	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
variância expl.	42,65%	23,41%	9,33%	6,50%	3,81%
eigenvalue	6,85	3,74	1,49	1,04	0,86
K	0,07	0,74*	-0,25	-0,37	-0,29
Turbidez	0,00	0,70*	-0,35	-0,45	0,19
MPS	0,75*	0,35	-0,08	-0,31	0,25
% MOPS	-0,92*	0,11	-0,09	0,04	-0,03
Temp.	-0,64	-0,58	-0,13	-0,13	0,20
Salinidade	0,97*	0,04	0,08	0,02	0,04
OD	-0,78*	-0,06	0,45	-0,34	-0,11
% sat. OD	-0,18	-0,43	0,66	-0,56	0,08
pH	0,89*	0,13	0,18	-0,09	0,04
Nitrato	-0,95*	0,24	0,00	0,02	0,03
Nitrito	-0,40	0,73*	-0,17	-0,02	-0,11
N-amon.	-0,73*	0,20	-0,13	0,11	0,47
COD	0,22	-0,70*	-0,34	-0,07	0,17
PID	-0,96*	0,20	0,01	0,01	0,00
Cla	0,04	-0,61	-0,55	-0,35	-0,02
Feopig.	-0,24	-0,70*	-0,37	-0,12	-0,32

Correlações marcadas em vermelho: nível de significância $p < 0,05$.

Correlações marcadas em vermelho, com asterisco: nível de significância $p < 0,001$.

Para a região norte do sistema, como é verificado na tabela 26, praticamente todas as amostras apresentam escores negativos com relação à PC1, sendo que as exceções são as amostras de fundo das estações MY1 e MY2, além das estações MY3 e MY4. Escores negativos também foram observados, em referência à CP2, para as amostras que possuem maior influência de águas marinhas. Para a CP3, a estação 3, onde ocorre a ZMTE, mostrou o menor escore (-2,70), sendo que escores positivos acima de 1,00 foram observados na estação R6 (1,72), MY3 (1,06 na superfície e 1,54 no fundo), MY4 (1,33 na superfície e 1,59 no fundo), 2 (1,52), e na superfície da estação 5 (1,62).

Tabela 26. Escores (coordenadas) de cada amostra da coluna de água da região norte do CELCI, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais.

Amostra	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
R1(0m)	-5,39	0,35	0,07	0,45	-0,80
R2(0m)	-5,33	0,14	-0,64	0,18	-0,88
R3(0m)	-4,78	0,87	-0,49	0,67	0,37
R4(0m)	-6,08	0,48	0,19	-0,37	-0,11
R5(0m)	-4,62	1,21	0,96	-0,72	-0,60
R6(0m)	-4,79	1,52	1,72	0,96	0,44
MY1(0m)	-0,16	-0,02	-0,61	0,19	-0,14
MY1(5m)	0,84	-0,65	-0,43	0,02	-0,68
MY2(0m)	-0,26	-0,05	-0,11	0,17	0,37
MY2(8m)	1,86	0,02	0,81	0,40	-0,71
MY3(0m)	1,12	-0,22	1,06	0,12	0,52
MY3(10m)	2,39	-0,21	1,54	0,12	-0,12
MY4(0m)	1,32	-0,73	1,33	0,57	0,14
MY4(10m)	2,18	-0,61	1,59	0,80	-0,88
1(0m)	-3,18	-1,57	0,82	-1,36	-1,51
2(0m)	-3,61	-0,61	1,52	-2,38	-0,62
3(0m)	-2,34	1,59	-2,70	2,85	-1,00
4(0m)	-4,83	0,78	-0,12	-0,09	0,50
4(3m)	-4,92	1,21	-0,17	0,28	1,29
4A(0m)	-6,34	1,41	-1,00	1,36	1,66
4A(5m)	-4,96	1,56	-0,67	0,66	1,10
5(0m)	-4,73	-0,04	1,62	-1,60	-0,43
5(5m)	-3,75	-0,14	0,95	-1,63	-1,19

A tabela 27 mostra os escores registrados para as componentes principais extraídas para as amostras da região sul da área de estudo. Com relação à CP1, todas as amostras apresentaram escores positivos, com exceção da amostra de superfície da estação 6, que apresenta a salinidade mais baixa dentre as amostradas na região sul do complexo. Apenas as amostras do mar adjacente à barra de Cananéia ou àquelas sob forte influência das águas salinas externas (estações 10, 11 e 18, além da amostra de fundo da estação 12) apresentaram escores positivos com relação à CP2. Os mais baixos escores apresentados para esta CP estão relacionados provavelmente a águas mais produtivas. Para a CP3 os maiores e também os menores escores foram apresentados pelas estações externas, sendo -3,06 na estação MC1 a 5 metros, e 2,79 na estação MC5 a 5 metros.

Tabela 27. Escores (coordenadas) de cada amostra da coluna de água da região sul do CELCI, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais.

Amostra	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
6(0m)	-1,04	-2,91	-0,26	0,46	-1,26
6(5m)	0,05	-3,27	-1,44	0,73	0,18
7(0m)	0,81	-1,58	-0,88	-0,49	0,30
7(5m)	0,71	-1,73	-0,24	0,32	1,47
7(8m)	0,86	-1,19	0,24	0,20	1,48
8(0m)	0,40	-2,21	-0,71	-0,34	-0,49
8(5m)	1,02	-2,32	-1,37	-0,32	-0,63
9(0m)	0,85	-2,20	-0,60	0,10	-0,46
9(5m)	0,82	-2,09	0,07	-0,46	-0,36
10(0m)	1,65	0,11	0,20	-0,26	0,39
10(5m)	1,99	1,38	-1,01	-1,11	0,99
11(0m)	1,78	0,98	-0,34	0,00	-0,08
11(5m)	2,17	2,75	-1,21	-0,91	0,36
12(0m)	1,44	-1,02	-0,27	-0,32	0,13
12(5m)	1,83	-1,55	-0,91	-1,15	-0,17
12(8m)	1,68	1,63	1,55	1,01	1,83
13(0m)	0,44	-3,30	-0,20	-1,24	-0,15
13(5m)	0,91	-2,48	-0,82	-0,50	0,17
13(8m)	1,09	-2,10	-0,92	0,22	-0,26
14(0m)	0,60	-2,97	0,13	-0,89	0,39
14(5m)	0,46	-1,75	0,83	-0,27	0,96
15(0m)	0,73	-3,18	-2,21	0,77	0,39
15(5m)	0,89	-2,86	-2,19	1,12	0,73
16(0m)	0,75	-2,77	-1,12	0,96	-0,16
16(5m)	0,96	-2,95	-1,00	0,73	0,03
17(0m)	1,42	-0,87	1,89	-0,43	0,69
17(5m)	1,45	-0,66	2,01	-0,16	0,59
17(8m)	1,39	-1,18	1,54	-0,35	-0,22
18(0m)	2,34	1,58	1,21	-1,42	1,76
18(5m)	1,83	1,35	0,85	-1,78	1,11
MC1(0m)	1,37	2,76	-1,02	-2,66	-0,71
MC1(5m)	2,09	4,00	-3,06	-2,40	-0,27
MC2(0m)	1,50	3,48	-0,72	0,01	-0,01
MC2(5m)	1,59	3,75	-1,67	0,23	-0,78
MC2(8m)	2,94	3,28	-1,84	-0,61	-0,03
MC3(0m)	1,61	2,05	-0,46	0,58	-0,01
MC3(5m)	2,15	2,46	-0,83	0,47	-0,10
MC3(10m)	1,86	1,53	1,15	1,10	-1,27
MC4(0m)	1,32	2,95	-0,43	0,81	-0,60
MC4(5m)	1,69	2,00	0,69	0,68	-0,79
MC4(10m)	1,82	1,19	1,12	0,87	-1,60
MC5(0m)	1,38	1,36	1,42	1,14	-0,02
MC5(5m)	1,73	0,35	2,79	0,51	-0,05
MC5(10m)	2,03	0,88	1,54	1,84	-0,65
MC5(15m)	2,18	1,21	1,72	1,90	-0,25

Assim, em um sistema contíguo como o estudado, destaca-se uma grande diversidade de processos físicos e biogeoquímicos que atuam nos seus diferentes

segmentos. Evidencia-se uma grande dessemelhança nas águas das regiões norte e sul do CELCI .

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE

Os sedimentos de superfície de fundo foram amostrados logo após a coleta de água, em cada uma das 34 estações ao longo do CELCI, conforme descrito no capítulo 4.

5.3.1 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE

A composição das frações granulométricas está apresentada no apêndice C (tabela C1), e os respectivos parâmetros estatísticos texturais estão relacionados no apêndice D (tabela D1).

Com base na escala granulométrica de Wentworth, considerando-se todo o sistema, a soma das frações arenosas compõe, em média, 82,7% das amostras, com destaque para os teores de areia fina (42,3%), seguidos por areia média (20,1%), areia muito fina (17,8%) e areia grossa (2,4%). As médias dos valores observados de silte e argila foram de 13,5 e 3,8%, respectivamente.

Apenas 27% das amostras de sedimentos de superfície coletadas neste estudo apresentaram conteúdo de silte + argila acima de 20%, e apenas 9% das amostras apresentaram valores deste parâmetro que superaram os 50%.

As frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados estão apresentadas na (figura 29).

Figura 29. Porcentagem relativa das frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados nos diversos setores do CELCI, em setembro de 2013.

Além das frações granulométricas, parâmetros estatísticos de Folk e Ward (1957), indicam que o diâmetro médio dos grãos variou de 1,48 a 6,98 ϕ com média de 3,03 ϕ (figura 30). O desvio padrão gráfico inclusivo esteve entre 0,40 e 2,27 ϕ , com média em 1,09 ϕ . O grau de seleção dos sedimentos seguiu a seguinte ordem: moderadamente selecionados (35%), pobremente selecionados (35%), muito pobremente selecionados (18%) e bem selecionados (12%).

Figura 30. Diâmetro médio, em ϕ , das amostras de sedimentos de superfície coletados ao longo do CELCI e no mar adjacente.

A predominância de sedimentos arenosos foi observada em praticamente todo o CELCI, inclusive nas estações do rio Ribeira, do mar adjacente à barra de Icapara e do mar adjacente à barra de Cananéia. Alterações neste padrão foram observadas apenas em algumas áreas ao longo dos canais.

Amostras coletadas no rio Ribeira apresentaram constituição predominante de areias finas e médias, com teores de silte + argila abaixo de 10%, sendo que apenas a amostra R6, coletada em uma reentrância da margem do rio próxima ao canal do Valo Grande, onde há uma zona de baixa energia, apresentou conteúdo de silte + argila alto (78,2%).

Os sedimentos amostrados no mar Pequeno também se caracterizaram por dominância nos teores de areias finas e médias, com exceção da estação 2, que apresentou considerável conteúdo de silte + argila (45,5%) e da estação Pedra do Tombo, com conteúdo de silte + argila de 99,9%. Trata-se de uma zona de baixa energia hidrodinâmica e consequentemente uma região adequada para a deposição de sedimentos finos. Segundo Tessler e Souza (1998), que determinaram com precisão a região do encontro das marés que adentram o sistema pelas barras ao sul e ao norte (Cananéia e Icapara, respectivamente) como visto no capítulo 3, os sedimentos finos depositados na região do “tombo das águas” são oriundos especificamente das águas do rio Ribeira que adentram o estuário através do Valo Grande.

No mar de Cananéia as amostras mostraram leve incremento na fração fina, sobretudo nas estações 7 e 8, na região próxima à cidade de Cananéia, onde segundo Tessler e Souza (1998) ocorre um afunilamento do canal, principalmente junto às ilhas do Boqueirão, na foz do córrego do Jardim, onde o canal principal de circulação meandra

aproximando-se da Ilha Comprida e da Ilha de Cananéia, possibilitando a existência de regiões mais rasas e de circulação menos intensa.

No caso do setor mais ao sul do sistema, as amostras coletadas no canal do Ararapira apresentaram concentrações de silte + argila maiores na região que liga este canal à baía de Trapandé, principalmente na estação 13, com 50% de seu conteúdo na fração < 63 μm . Esta estação provavelmente recebe importante influência em seus sedimentos dos cursos fluviais do complexo serrano próximo, representado pelos rios Itapitanguí, das Minas e Taquarí. As estações 15 e 16, que se localizam na parte meandrante e mais confinada do canal, apresentam conteúdo de silte + argila de 46,5 e 29,1%, respectivamente. Nesta região há a desembocadura de pequenos rios em ambas as margens do canal, e também se trata de uma região de convergência das marés que adentram pela barra de Cananéia e pela barra de Icapara, ocasionando uma zona de baixa energia e consequente deposição de sedimentos finos, de maneira similar ao que ocorre na região da Pedra do Tombo.

As estações localizadas no mar adjacente à barra de Icapara apresentam, de forma geral, maior teor de sedimentos finos que as estações localizadas no mar adjacente à barra de Cananéia, embora os sedimentos sejam compostos majoritariamente de areia muito fina e areia fina nos dois setores. Uma quantidade maior de silte + argila na estação MC2 (18,8%) ao sul, e nas estações MY2 (20,1%) e MY3 (18,9%) ao norte, indicam que estes pontos recebam e retenham parte dos sedimentos que são exportados do estuário. Os sedimentos das estações MC1 e MY1 apresentam conteúdo de silte + argila irrelevantes, provavelmente devido as suas localizações em regiões próximas às barras, onde estão presentes altas energias hidrodinâmicas. Ambos apresentam em sua composição mais de 50% de areias muito finas e o restante de seus conteúdos texturais é de areias finas. A distribuição dos teores da soma das frações argila e silte, ao longo do CELCI, está apresentada na figura 31.

Figura 31. Distribuição dos teores de argila **(A)** e da fração silte + argila **(B)** observados nas amostras de sedimento de superfície coletadas no CELCI e na plataforma adjacente às barras de Cananéia e Icapara.

Os sedimentos da estação 1, localizada junto à barra de Icapara, da estação 10, localizada junto à barra de Cananéia, das estações 17 e 18, na porção sul do canal do Ararapira, e da estação MC4, no mar adjacente à barra de Cananéia, apresentaram ausência de fração < 63 μm . No CELCI, correntes mais fortes foram registradas durante a maré vazante nas regiões das barras do sistema (MIYAO; NISHIHARA; SARTI, 1986). Segundo Barcellos (2005), tais correntes de maré dificultam a deposição de sedimentos mais finos nas proximidades destas barras, sendo inclusive capazes de erodir o fundo e as margens do local, o que explica a ausência de sedimentos finos nestas regiões. As estações 4A e 5, localizadas no Valo Grande e a 4,0 km da desembocadura do canal em direção a sudoeste, respectivamente, também mostraram ausência de sedimentos finos. Com relação à estação 4A, a ocorrência de sedimento onde não esteve presente a fração fina pode indicar que os processos erosivos nas margens dos canais continuam ocorrendo. Tessler e Souza (1998) observaram que na região da estação 5 os sedimentos passam a apresentar predominância de características pelíticas, sendo que, nas proximidades da Pedra do Tombo, misturas equivalentes de sedimentos grossos e finos são encontradas ao lado de sedimentos arenosos, configurando a existência de variações nos fluxos de energia. Tramonte et al. (2016) obteve valores bastante heterogêneos quanto a proporção de sedimentos finos nas amostras coletadas na região onde se situa a estação 5 deste estudo, além de também observar a ausência da fração silte + argila em frente à desembocadura do Valo Grande, no mar Pequeno.

Sedimentos bimodais foram observados apenas nas estações R6, 2, 7, 8, 13 e MC2, sendo que destas, a estação R6 apresentou-se aproximadamente simétrica, prevalecendo a fração silto-argilosa, e nas demais se sobressaem as frações arenosas, com simetria

positiva ou muito positiva. Para este conjunto de 6 amostras, os teores de silte médio superaram os valores de silte grosso.

A composição textural sedimentos superficiais coletados ao longo do CELCI reflete as forçantes ambientais com importante participação da maré, dos processos erosivos, de transporte e deposição de material, originados por processos naturais ou antrópicos. A entrada para o estuário de materiais oriundos do rio Ribeira de Iguape através do Valo Grande e sua interação com as águas marinhas resulta em importante aporte de sedimentos finos em suspensão, que podem se depositar em regiões específicas do estuário, com maior importância na região norte da área de estudo, nas proximidades e a nordeste do “tombo das águas”, podendo também ser exportados do complexo através de suas intercomunicações com o mar adjacente.

5.3.2 MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO BIODETRÍTICO

Os valores de matéria orgânica observados nos sedimentos superficiais do CELCI variaram de 0,05 a 12,07%, sendo que o menor valor foi observado na estação 1, junto à barra de Icapara, e o maior valor foi observado na estação Pedra do Tombo (figura 32 A). De forma geral, observou-se que apenas 29% das amostras apresentaram valores de matéria orgânica acima de 2% e apenas 12% das amostras apresentaram valores acima de 5%. Os teores de silte + argila nas amostras, aparentemente, foram determinantes para a distribuição dos valores de matéria orgânica. As menores concentrações foram encontradas nas estações onde foi observado pouco ou nenhum material na fração granulométrica < 63 µm, como ocorreu nas estações R3, 1, 5 e 10, e os maiores valores foram observados nas estações R6, Pedra do Tombo e 13, onde a fração pelítica se fez mais importante.

Os teores de carbonato biodetrítico (figura 32 B) variaram amplamente. Considerando-se todo o sistema, 65% das amostras apresentaram teores acima de 2%. Os menores valores foram observados nas estações R1 e R3, situadas no interior do rio Ribeira de Iguape (0,10 e 0,15%, respectivamente) e os valores mais elevados foram observados nas estações 15 e 16, situadas na parte central do canal do Ararapira (11,98 e 10,15% respectivamente). De forma geral, a região interna ao norte do sistema apresentou os teores mais baixos de carbonato biodetrítico, e os valores deste parâmetro também apresentam certo grau de associação com a fração fina dos sedimentos, o que pode ser relativamente explicado por maior transporte e desgaste por atrito dos carbonatos em regiões arenosas, em áreas submetidas a uma maior hidrodinâmica de correntes, implicando numa menor retenção e preservação deste material. Todas as amostras foram consideradas litoclásticas segundo a classificação proposta por Larssoneur, Bouyse e Auffret (1982), ou seja, apresentaram valores de carbonato inferiores a 30%. O canal do Ararapira, sobretudo as estações 15 e

16, apresentaram valores de carbonato biodetrítico mais elevados. Neste canal são encontrados diversos sambaquis submersos, principalmente em sua porção central, próxima a estas estações.

Figura 32. Distribuição dos teores de matéria orgânica **(A)**, e carbonato biodetrítico **(B)** ao longo do CELCI e no mar adjacente à barra de Cananéia e à barra de Icapara.

5.3.3 GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE

A composição dos sedimentos de superfície reflete a composição da matriz original do local, bem como, a ação de processos de deposição, ressuspensão, dissolução, precipitação, migração vertical entre outros, que ajudam a compreender os processos hidrodinâmicos e biogeoquímicos nos diferentes setores de estudo. Algumas diferenças entre os setores, mostradas pelos sedimentos de superfície, já foram apontadas pela granulometria, teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico. Neste segmento do trabalho serão evidenciados alguns aspectos ambientais considerando-se a associação das variáveis estudadas nos sedimentos de superfície do CELCI.

Segundo Schropp (1988), a interpretação dos valores de metais avaliados em sedimentos é dificultada pelo fato de que a concentração absoluta é afetada por uma grande variedade de fatores, incluindo mineralogia dos sedimentos, granulometria, teor de matéria orgânica, além de fatores como o enriquecimento antrópico.

Para avaliar o aumento da concentração natural de metais traço, metalóides e oligoelementos pouco solúveis, é necessária a normalização dos resultados, ou seja, uma compensação dos efeitos causados pela irregularidade do tamanho das partículas e a composição mineralógica dos sedimentos (SCHROPP, 1988; WINDOM et al., 1989; SUMMERS et al., 1996; ANGELIDIS e ALOUPI, 2000; GREEN-RUIZ e PÁEZ-OSUNA, 2001, VALDÉS et al., 2005).

A ferramenta proposta por Schropp (1988) e Windom et al. (1989) para interpretação dos dados é baseada na relação natural, relativamente constante, entre os metais e o alumínio, devido ao fato dos alumino-silicatos serem os principais constituintes da fração fina dos sedimentos, com a qual os metais traço e metaloides geralmente estão associados.

Segundo Aloupi e Angelidis (2001) a normalização geoquímica tem como objetivo verificar a existência de uma correlação linear entre o elemento normalizador e outros elementos constituintes dos sedimentos, o que vai sugerir que a concentração do metal (ou metaloide) varie proporcionalmente, ou não, com a concentração do elemento normalizador, como também, busca verificar a existência de uma correlação linear entre a concentração do elemento normalizador e o percentual da fração fina dos sedimentos, o que permitirá o uso de sua concentração como um substituto da variabilidade granulométrica dos sedimentos.

Vários constituintes elementares dos sedimentos tais como alumínio, escândio, ferro, rubídio, Cs e Co têm sido usados como elementos normalizadores, uma vez que as suas concentrações de origem natural tendem a ser uniformes, além de serem abundantes no material fino (ALOUPI; ANGELIDIS, 2001; ANGELIDIS; ALOUPI, 2000; GREEN-RUIZ e PÁEZ-OSUANA, 2001; MATTHAI e BIRCH, 2001; ACEVEDO-FIGUEROA; JIMENEZ; RODRIGUEZ-SIERRA, 2006; GOMES et al., 2009).

Com a finalidade de verificar o grau de associação entre as variáveis estudadas, além de facilitar a escolha do elemento normalizador a ser utilizado neste estudo, fez-se uso da matriz de coeficientes de correlação de Pearson (tabela 28). O coeficiente de correlação de Pearson dos elementos geralmente utilizados como normalizadores com os teores da fração de silte + argila foram: Al ($r=0,95$), Cs ($r=0,94$), Sc ($r=0,93$), Fe ($r=0,93$), Rb ($r=0,91$) e Co ($r=0,89$), todos com nível de significância $p < 0,001$. Para tais elementos também foram aplicados diagramas de dispersão em função da porcentagem da fração silte + argila (figura 33) para verificar diferenças nos padrões de distribuição de tais elementos nos diversos setores do Complexo.

Tabela 28. Matriz de coeficientes de correlação de Pearson (r) para as variáveis determinadas nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hg	Hf	K	La	Lu	Nd	P _{Total}	P _{Inorg.}	P _{Org.}	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Tm	Th	U	Yb	Zn	Zr	Argila	Silte	Silte + Arg.	Mat. Org.	Carbon. Biotet.	
Al	1,00																																								
As	0,91*	1,00																																							
Ba	0,64	0,48	1,00																																						
Br	0,54	0,67	0,05	1,00																																					
Ca	0,63	0,66	0,34	0,41	1,00																																				
Cd	0,84*	0,71*	0,70*	0,22	0,41	1,00																																			
Ce	0,80*	0,77*	0,56	0,38	0,92*	0,70*	1,00																																		
Co	0,86*	0,81*	0,71*	0,25	0,66	0,91*	0,86*	1,00																																	
Cr	0,78*	0,77*	0,52	0,43	0,93*	0,62	0,97*	0,82*	1,00																																
Cs	0,93*	0,87*	0,56	0,46	0,59	0,89*	0,79*	0,91*	0,73*	1,00																															
Eu	0,91*	0,88*	0,65	0,44	0,81*	0,82*	0,95*	0,94*	0,91*	0,92*	1,00																														
Fe	0,92*	0,86*	0,62	0,40	0,71*	0,89*	0,89*	0,97*	0,83*	0,97*	0,97*	1,00																													
Gd	0,71*	0,71	0,50	0,41	0,94*	0,54	0,97*	0,75*	0,96*	0,68	0,88*	0,79*	1,00																												
Hg	0,86*	0,79*	0,71*	0,27	0,54	0,96*	0,79*	0,96*	0,72*	0,92*	0,90*	0,93*	0,66	1,00																											
Hf	0,13	0,20	0,00	0,24	0,78*	-0,12	0,57	0,14	0,62	0,02	0,34	0,17	0,69*	0,02	1,00																										
K	0,71*	0,59	0,93*	0,22	0,40	0,63	0,57	0,67	0,55	0,60	0,68	0,63	0,53	0,66	0,05	1,00																									
La	0,78*	0,75*	0,57	0,36	0,92*	0,69	1,00*	0,86*	0,97*	0,76*	0,94*	0,87*	0,97*	0,78*	0,59	0,57	1,00																								
Lu	0,51	0,55	0,36	0,35	0,90*	0,34	0,85*	0,55	0,88*	0,41	0,70*	0,55	0,91*	0,46	0,86*	0,39	0,87*	1,00																							
Nd	0,64	0,64	0,47	0,36	0,91*	0,45	0,91*	0,66	0,92*	0,53	0,79*	0,67	0,95*	0,55	0,74*	0,50	0,92*	0,93*	1,00																						
P _{Total}	0,80*	0,70*	0,50	0,35	0,52	0,81*	0,71*	0,83*	0,63	0,93*	0,82*	0,91*	0,60	0,82*	-0,03	0,53	0,68	0,29	0,41	1,00																					
P _{Inorg.}	0,76*	0,65	0,48	0,28	0,49	0,80*	0,68	0,81*	0,59	0,92*	0,80*	0,89*	0,57	0,80*	-0,06	0,50	0,65	0,25	0,37	0,99*	1,00																				
P _{Org.}	0,81*	0,80*	0,52	0,67	0,60	0,65	0,67	0,71*	0,69*	0,77*	0,76*	0,78*	0,63	0,68	0,19	0,59	0,67	0,42	0,55	0,76*	0,68	1,00																			
Pb	0,77*	0,68	0,65	0,14	0,48	0,94*	0,73*	0,95*	0,65	0,87*	0,83*	0,91*	0,57	0,93*	-0,07	0,56	0,72*	0,33	0,46	0,85*	0,84*	0,66	1,00																		
Rb	0,92*	0,87*	0,79*	0,39	0,57	0,89*	0,79*	0,93*	0,75*	0,91*	0,92*	0,92*	0,68	0,92*	0,03	0,81*	0,78*	0,47	0,59	0,80*	0,77*	0,76*	0,86*	1,00																	
Sb	0,83*	0,76*	0,62	0,25	0,62	0,91*	0,82*	0,96*	0,75*	0,92*	0,91*	0,96*	0,70*	0,94*	0,08	0,59	0,81*	0,46	0,56	0,90*	0,89*	0,71*	0,96*	0,89*	1,00																
Sc	0,93*	0,88*	0,61	0,41	0,71*	0,90*	0,88*	0,96*	0,84*	0,98*	0,97*	0,99*	0,78*	0,94*	0,17	0,62	0,87*	0,56	0,67	0,89*	0,87*	0,78*	0,90*	0,93*	0,95*	1,00															
Sm	0,79*	0,76*	0,51	0,45	0,94*	0,61	0,98*	0,79*	0,96*	0,74*	0,92*	0,83*	0,98*	0,70*	0,64	0,56	0,98*	0,89*	0,94*	0,65	0,62	0,68	0,62	0,73*	0,74*	0,83*	1,00														
Ta	0,64	0,58	0,45	0,26	0,90*	0,55	0,92*	0,72*	0,88*	0,61	0,81*	0,74*	0,89*	0,62	0,68	0,42	0,92*	0,87*	0,87*	0,54	0,52	0,51	0,58	0,60	0,67	0,73	0,91*	1,00													
Tb	0,79*	0,76*	0,53	0,45	0,86*	0,64	0,93*	0,75*	0,90*	0,74*	0,89*	0,80*	0,92*	0,71*	0,59	0,58	0,93*	0,87*	0,87*	0,62	0,59	0,63	0,58	0,74*	0,71*	0,81*	0,95*	0,85*	1,00												
Tm	0,66	0,64	0,60	0,37	0,64	0,55	0,68	0,66	0,70*	0,54	0,68	0,61	0,66	0,63	0,40	0,60	0,70*	0,62	0,67	0,41	0,35	0,66	0,54	0,69	0,58	0,62	0,70*	0,59	0,67	1,00											
Th	0,71*	0,70*	0,48	0,38	0,93*	0,57	0,97*	0,76*	0,96*	0,67	0,88*	0,79*	0,98*	0,67	0,69	0,50	0,97*	0,92*	0,95*	0,59	0,56	0,59	0,59	0,68	0,70*	0,78*	0,98*	0,94*	0,92*	0,65	1,00										
U	0,77*	0,68	0,43	0,57	0,76*	0,66	0,84*	0,70*	0,81*	0,76*	0,81*	0,79*	0,80*	0,71*	0,45	0,46	0,82*	0,67	0,70*	0,70*	0,67	0,69	0,61	0,67	0,71*	0,79*	0,84*	0,76*	0,79*	0,53	0,80*	1,00									
Yb	0,63	0,63	0,44	0,36	0,94*	0,47	0,93*	0,67	0,93*	0,57	0,82*	0,70	0,96*	0,58	0,78*	0,47	0,94*	0,97*	0,95*	0,48	0,45	0,53	0,48	0,59	0,62	0,69	0,96*	0,91*	0,93	0,66	0,97*	0,76*	1,00								
Zn	0,88*	0,79*	0,68	0,25	0,60	0,95*	0,83*	0,98*	0,76*	0,94*	0,92*	0,97*	0,69*	0,96*	0,06	0,63	0,82*	0,46	0,59	0,88*	0,86*	0,72*	0,97*	0,93*	0,97*	0,97*	0,75*	0,69	0,72*	0,61	0,71*	0,72*	0,61	1,00							
Zr	0,26	0																																							

Correlações marcadas em vermelho: nível de significância p < 0,05.
Correlações marcadas em vermelho, com asterisco: nível de significância p < 0,001.

alcalino; (4) mostrou grande precisão e exatidão nos valores determinados para todos os materiais de referência analisados.

Além dos elementos apontados como possíveis normalizadores, vários outros elementos apresentaram fortes correlações com os teores de silte + argila, destacando-se com níveis de significância (p) menores que 0,001 os elementos Zn ($r=0,91$), Hg ($r=0,91$), Cd ($r=0,89$), Eu ($r=0,89$), Sb ($r=0,88$), P ($r=0,87$), As ($r=0,87$), Pb ($r=0,85$), Ce ($r=0,74$), La ($r=0,72$), U ($r=0,72$) e Cr ($r=0,71$).

Com o objetivo de verificar com qual fração granulométrica cada um dos elementos determinados possui maior associação, realizou-se uma matriz de coeficientes de correlação de Pearson entre tais elementos e cada uma das 46 frações granulométricas determinadas pelo método de difratometria a laser (tabela 29).

Os elementos que apresentaram os maiores valores de coeficiente de correlação com a argila, silte muito fino e silte fino, foram: Cd, Co, Cs, Eu, Fe, Hg, P, Pb, Sb, Sc, U e Zn. Os elementos que apresentaram maiores coeficientes de correlação com o silte médio e o silte grosso foram: Ba, Br, Ca, Ce, Cr, Gd, Hf, K, La, Lu, Nd, Rb, Sm, Ta, Tb, Tm, Th, Yb, Zr. As areias apresentaram coeficientes de correlação positivos significativos apenas com os elementos Nd ($r=0,40$) e o Br ($r=0,34$), ambos com a parcela mais grossa da fração de areia grossa, de granulometria entre 841 e 1000 μm . Tais correlações, apesar de serem significativas, são consideradas fracas.

Os elementos Al, As e Rb mostraram coeficientes de correlação similares para as diversas frações de silte fino, silte médio e as primeiras frações de silte grosso, embora também tenham mostrado fortes correlações com os conteúdos de argila e correlações negativas com as frações arenosas.

Alguns elementos apresentam associações que se diferenciam grandemente das demais. O elemento Hf, por exemplo, apresenta correlações significativas apenas no intervalo entre as parcelas granulométricas de 44,2 μm a 88,4 μm . O Zr, num comportamento bastante semelhante, apresenta correlações significativas positivas com a parcela granulométrica entre 44,2 μm e 88,4 μm , e correlações negativas fracas no intervalo entre 177 e 420 μm . Para ambos os elementos, a correlação mais positiva ocorreu na parcela mais grossa da fração silte grosso (56,6 a 62,5 μm).

Tabela 29. Matriz de coeficientes de correlação de Pearson entre elementos e frações granulométricas (intervalo de ¼ de φ), obtida para os sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

Classificação	(μm)	φ	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hg	Hf	K	La	Lu	Nd	P total	P inorg.	P org.	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Tm	Th	U	Yb	Zn	Zr
Argila	< - 0,345	11,50 - >	0,66	0,58	0,57	0,04	0,43	0,90	0,67	0,90	0,58	0,80	0,76	0,84	0,50	0,89	-0,08	0,47	0,66	0,29	0,38	0,80	0,80	0,54	0,98	0,79	0,93	0,84	0,54	0,53	0,51	0,47	0,53	0,56	0,43	0,93	0,05
	0,345 - 0,410	11,25 - 11,50	0,72	0,60	0,65	0,11	0,35	0,84	0,58	0,84	0,53	0,76	0,71	0,79	0,46	0,84	-0,13	0,56	0,58	0,22	0,37	0,75	0,73	0,64	0,88	0,78	0,84	0,78	0,50	0,43	0,46	0,61	0,44	0,47	0,38	0,85	0,04
	0,410 - 0,489	11,00 - 11,25	0,83	0,72	0,63	0,24	0,36	0,87	0,60	0,86	0,56	0,83	0,76	0,83	0,48	0,87	-0,15	0,59	0,59	0,24	0,38	0,79	0,77	0,71	0,86	0,83	0,84	0,83	0,54	0,43	0,52	0,60	0,46	0,50	0,39	0,87	0,02
	0,489 - 0,580	10,75 - 11,00	0,90	0,81	0,62	0,43	0,42	0,85	0,64	0,85	0,63	0,87	0,79	0,86	0,53	0,87	-0,09	0,61	0,63	0,30	0,43	0,78	0,74	0,78	0,82	0,87	0,82	0,86	0,59	0,47	0,57	0,63	0,52	0,64	0,43	0,87	0,09
	0,580 - 0,690	10,50 - 10,75	0,91	0,85	0,58	0,47	0,46	0,84	0,66	0,85	0,64	0,89	0,81	0,88	0,55	0,86	-0,05	0,60	0,64	0,33	0,46	0,80	0,76	0,82	0,81	0,86	0,83	0,88	0,62	0,48	0,61	0,61	0,54	0,66	0,46	0,87	0,16
	0,690 - 0,821	10,25 - 10,50	0,91	0,83	0,59	0,46	0,44	0,86	0,65	0,84	0,63	0,90	0,80	0,88	0,54	0,87	-0,08	0,61	0,63	0,30	0,43	0,83	0,79	0,83	0,82	0,87	0,84	0,88	0,60	0,47	0,60	0,59	0,52	0,67	0,44	0,87	0,13
	0,821 - 0,976	10,00 - 10,25	0,91	0,82	0,58	0,47	0,43	0,86	0,64	0,84	0,62	0,90	0,80	0,88	0,53	0,86	-0,09	0,59	0,62	0,28	0,41	0,85	0,81	0,83	0,83	0,86	0,84	0,88	0,60	0,47	0,59	0,56	0,52	0,68	0,43	0,87	0,11
	0,976 - 1,161	9,75 - 10,00	0,90	0,81	0,57	0,47	0,43	0,86	0,64	0,83	0,61	0,91	0,79	0,89	0,52	0,86	-0,11	0,58	0,62	0,26	0,40	0,86	0,83	0,83	0,84	0,86	0,85	0,88	0,59	0,46	0,58	0,55	0,51	0,69	0,42	0,87	0,10
	1,161 - 1,381	9,50 - 9,75	0,90	0,79	0,56	0,47	0,42	0,86	0,63	0,83	0,60	0,91	0,79	0,88	0,51	0,85	-0,12	0,57	0,61	0,25	0,38	0,88	0,84	0,83	0,84	0,85	0,85	0,88	0,58	0,46	0,57	0,53	0,50	0,69	0,41	0,87	0,08
	1,381 - 1,642	9,25 - 9,50	0,89	0,79	0,55	0,47	0,41	0,86	0,63	0,82	0,60	0,91	0,78	0,88	0,50	0,85	-0,12	0,56	0,60	0,24	0,37	0,88	0,85	0,83	0,84	0,84	0,85	0,87	0,58	0,45	0,56	0,52	0,50	0,69	0,40	0,87	0,07
	1,642 - 1,953	9,00 - 9,25	0,88	0,78	0,54	0,47	0,41	0,86	0,62	0,82	0,59	0,91	0,78	0,88	0,50	0,84	-0,13	0,55	0,60	0,23	0,37	0,89	0,86	0,83	0,84	0,84	0,85	0,87	0,57	0,45	0,56	0,51	0,49	0,69	0,39	0,87	0,07
	1,953 - 2,322	8,75 - 9,00	0,88	0,78	0,54	0,47	0,41	0,85	0,62	0,82	0,59	0,91	0,78	0,88	0,50	0,84	-0,13	0,55	0,60	0,23	0,37	0,89	0,86	0,83	0,84	0,84	0,85	0,87	0,57	0,45	0,55	0,51	0,49	0,69	0,39	0,87	0,07
	2,322 - 2,762	8,50 - 8,75	0,88	0,78	0,54	0,47	0,41	0,85	0,62	0,82	0,59	0,91	0,78	0,88	0,50	0,84	-0,13	0,55	0,60	0,23	0,37	0,89	0,85	0,84	0,84	0,84	0,85	0,87	0,57	0,45	0,55	0,51	0,49	0,69	0,39	0,87	0,07
	2,762 - 3,285	8,25 - 8,50	0,88	0,78	0,54	0,46	0,41	0,85	0,62	0,82	0,59	0,90	0,78	0,88	0,49	0,84	-0,13	0,55	0,60	0,23	0,37	0,89	0,85	0,84	0,84	0,84	0,85	0,87	0,57	0,45	0,55	0,51	0,49	0,68	0,39	0,87	0,07
	3,285 - 3,905	8,00 - 8,25	0,88	0,78	0,54	0,46	0,41	0,85	0,62	0,82	0,59	0,91	0,78	0,88	0,50	0,84	-0,13	0,55	0,60	0,23	0,37	0,89	0,86	0,84	0,84	0,84	0,85	0,87	0,57	0,45	0,55	0,51	0,49	0,68	0,39	0,87	0,07
Silte muito fino	3,905 - 4,646	7,75 - 8,00	0,88	0,78	0,54	0,45	0,42	0,86	0,63	0,83	0,59	0,91	0,78	0,88	0,50	0,84	-0,13	0,55	0,60	0,23	0,37	0,89	0,86	0,84	0,85	0,84	0,86	0,87	0,58	0,46	0,56	0,51	0,50	0,68	0,40	0,88	0,07
	4,646 - 5,525	7,50 - 7,75	0,88	0,78	0,55	0,44	0,42	0,86	0,63	0,83	0,60	0,91	0,79	0,89	0,51	0,85	-0,12	0,55	0,61	0,24	0,38	0,90	0,87	0,83	0,86	0,84	0,86	0,88	0,58	0,46	0,57	0,51	0,50	0,68	0,40	0,88	0,07
	5,250 - 6,570	7,25 - 7,50	0,88	0,78	0,55	0,43	0,43	0,87	0,65	0,84	0,61	0,92	0,80	0,90	0,52	0,86	-0,12	0,56	0,62	0,25	0,39	0,91	0,88	0,83	0,86	0,85	0,87	0,89	0,59	0,47	0,58	0,52	0,52	0,68	0,41	0,89	0,08
	6,57 - 7,80	7,00 - 7,25	0,89	0,79	0,56	0,43	0,45	0,87	0,66	0,85	0,63	0,93	0,81	0,91	0,54	0,86	-0,10	0,56	0,64	0,27	0,41	0,91	0,88	0,83	0,87	0,86	0,88	0,90	0,61	0,49	0,59	0,53	0,53	0,69	0,43	0,90	0,09
Silte fino	7,80 - 9,30	6,75 - 7,00	0,90	0,80	0,57	0,44	0,48	0,87	0,68	0,86	0,65	0,93	0,83	0,92	0,56	0,87	-0,07	0,58	0,66	0,30	0,44	0,91	0,88	0,84	0,87	0,87	0,88	0,91	0,63	0,51	0,62	0,55	0,56	0,70	0,46	0,90	0,11
	9,30 - 11,06	6,50 - 6,75	0,91	0,82	0,57	0,46	0,50	0,87	0,70	0,87	0,68	0,94	0,84	0,92	0,59	0,88	-0,04	0,59	0,68	0,33	0,47	0,90	0,87	0,85	0,86	0,88	0,88	0,92	0,66	0,53	0,64	0,58	0,58	0,71	0,49	0,90	0,14
	11,06 - 13,10	6,25 - 6,50	0,93	0,85	0,58	0,48	0,53	0,87	0,72	0,88	0,70	0,94	0,86	0,93	0,62	0,88	-0,01	0,60	0,70	0,37	0,50	0,89	0,85	0,86	0,85	0,89	0,88	0,92	0,68	0,55	0,67	0,61	0,61	0,72	0,52	0,90	0,17
	13,10 - 15,60	6,00 - 6,25	0,94	0,87	0,59	0,50	0,55	0,87	0,73	0,88	0,72	0,93	0,87	0,93	0,63	0,89	0,01	0,61	0,72	0,40	0,53	0,86	0,82	0,86	0,84	0,90	0,87	0,93	0,70	0,56	0,69	0,63	0,63	0,72	0,54	0,90	0,19
Silte médio	15,60 - 18,60	5,75 - 6,00	0,95	0,89	0,60	0,50	0,56	0,87	0,75	0,89	0,74	0,93	0,88	0,92	0,65	0,90	0,03	0,63	0,74	0,44	0,56	0,83	0,79	0,85	0,83	0,91	0,86	0,93	0,71	0,58	0,71	0,66	0,65	0,71	0,56	0,90	0,21
	18,60 - 22,10	5,50 - 5,75	0,95	0,90	0,62	0,48																															

Os valores negativos observados entre as diversas frações granulométricas arenosas e os elementos mostram que estas frações proporcionam um efeito de diluição sobre os elementos determinados neste estudo. Entretanto, a ampla variação de tais coeficientes mostra que o efeito diluidor ocorre de maneira diferente para cada um dos elementos.

Com a finalidade de estruturar a apresentação, dada a grande quantidade de dados contida no presente estudo, os elementos foram separados em subitens: fósforo total e suas frações orgânica e inorgânica; metaloides arsênio e antimônio (Sb); metais traço, cálcio e ferro; e elementos terras raras. Os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} destes elementos encontram-se no apêndice F (tabelas F1 e F2, respectivamente).

5.3.3.1 FÓSFORO TOTAL E SUAS FRAÇÕES ORGÂNICA E INORGÂNICA

O fósforo é um elemento siderófilo, com baixa mobilidade. Suas principais associações metalogenéticas são com a apatita associada com ETR e Nb em algumas rochas ígneas alcalinas, e fosforitas sedimentares são freqüentemente enriquecidas com urânio. Entre os possíveis minerais hospedeiros deste elemento estão a olivina, as granadas, as piroxenas, as anfíbolas, as micas e os feldspatos. Embora a mobilidade do fósforo seja baixa em todo o tipo de condições, o íon fosfato é muito móvel, principalmente em pH neutro e ácido (REIMANN; de CARITAT, 1998; LOPES JR., 2007).

Os sedimentos estuarinos são considerados eficientes retentores de fósforo (WANG; TAN; LAN, 1997; WU; TAM; WONG, 2008), tanto por processos biológicos como a assimilação pelo fitoplâncton, quanto por processos abióticos como a precipitação química com alumínio, ferro e cálcio (BERBEL, 2008). Embora os mecanismos de retenção não sejam conhecidos em sua plenitude, há evidências suficientes de que este elemento pode registrar tendências espaciais e temporais de atividades antrópicas (BORGES et al., 2009).

As concentrações de fosforo total nos sedimentos superficiais do CELCI variaram de 16,0 mg kg⁻¹ (estação 17) a 1.669,7 mg kg⁻¹ (estação Pedra do Tombo) sendo que, além desta, as estações que apresentaram maiores conteúdos em P total foram: R6 (601,1 mg kg⁻¹); 7 e 13 (355,7 e 301,1 mg kg⁻¹, respectivamente); e na estação 15 (365,9 mg kg⁻¹). No mar adjacente, as estações MY2 ao norte e MC2 ao sul mostraram maiores valores de P total (220,1 e 237,7 mg kg⁻¹, respectivamente).

No caso do fósforo orgânico, mais uma vez a estação Pedra do Tombo é o local que apresentou maior valor desta variável (170,2 mg kg⁻¹). Outras estações que mostraram altos valores de P org. foram: R6 (103,1 mg kg⁻¹), 13 (138,3 mg kg⁻¹), MY4 (77,4 mg kg⁻¹) e MC2 (94,5 mg kg⁻¹). A figura 34 mostra a distribuição do P total e de suas frações inorgânica e orgânica no sistema em estudo.

Figura 34. Distribuição dos teores de P total (A), P inorg. (B) e P org. (C), observados nos sedimentos superficiais coletados no CELCI, em setembro de 2013.

Em comparação a outros trabalhos executados no CELCI, o valor máximo de concentração de P total obtido neste estudo supera os observados por Barcellos et al. (2005) e Berbel (2008), mas é menor que o valor encontrado por Coelho (2011) nas proximidades da estação 5 do presente trabalho. As características texturais observadas por Coelho (op. cit.) na amostra que apresentou as maiores concentrações de P total são muito similares às observadas neste estudo na amostra “Pedra do Tombo”, que se localiza ligeiramente mais ao sul que a estação realizada pela referida autora, apresentando 71% de silte e 29% de argila, com constituição de 15% de matéria orgânica.

No que concerne valores máximos de P total reportados em outras regiões, como por exemplo Cazati (2010) para a baía de Paranaguá, Eschrique (2007) para o estuário do rio Jaguaribe, Teodoro et al. (2010) para o canal de São Sebastião, além de Monbet et al.

(2007) para o canal Hinchinbrook e as baías Missionary e Rockingham na Austrália, Meng et al. (2015) para o estuário Changjiang, e Zhuang et al. (2014), para a baía de Laizhou, ambos na China, todos apresentaram valores máximos menores que o observado neste trabalho (tabela 30), apesar de algumas das áreas estudadas serem caracterizadas como ambientes sob forte influência antrópica.

Com relação a teores naturais de fósforo nos sedimentos estuarinos, não há um critério claro para classificar os níveis acima dos quais se considera que este nutriente encontra-se enriquecido por ação antrópica. Enquanto a resolução CONAMA nº 454 (BRASIL, 2012), considera a concentração de 2000 mg kg^{-1} como um valor de alerta, ou seja, valor acima do qual representa possibilidade de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição, Baturin (2003) sugere que concentrações de P total maiores que 700 mg kg^{-1} indicam interferência antrópica. Zhang et al. (2008) sugere que sedimentos com conteúdos de P menores que 500 mg kg^{-1} mostram-se não poluídos, sendo que aqueles que apresentam valores entre 500 e 1300 mg kg^{-1} indicam poluição moderada, enquanto valores acima de 1300 mg kg^{-1} podem ser considerados poluídos.

No que concerne a concentração de fósforo e suas formas orgânica e inorgânica nos sedimentos marinhos e fluviais, embora o termo “poluídos” seja amplamente utilizado na bibliografia, este não se mostra o mais adequado para tratar o tema, dado que tal elemento não é considerado um poluente. Apesar deste fato, os conteúdos em P podem ser usados como indicadores de atividades antrópicas, sobretudo quando sua fração inorgânica apresenta níveis elevados (OGRINC; FAGANELI, 2006; TEODORO et al., 2010;). Segundo Aston e Hewitt (1977), a dominância da fração inorgânica de P pode estar associada ao uso de fertilizantes e à descarga de esgoto não tratado, contendo polifosfatos e ortofosfatos.

No presente estudo, apenas as estações R6 e Pedra do Tombo apresentaram teores de P maiores que 500 mg kg^{-1} , sendo que seus conteúdos em P inorg. representaram 83 e 90% do total deste nutriente, respectivamente.

Apenas o valor máximo obtido por Coelho (2011), acima referido, também na região norte do CELCI, e o teor máximo apresentado por Berbel, Fávaro e Braga (2015), no Sistema Estuarino de Santos-São Vicente e baía de Santos, superaram o limite superior observado neste estudo. O Sistema Santos-São Vicente já foi considerado um dos estuários mais poluídos do mundo devido à liberação de resíduos não tratados por diversas empresas situadas no pólo industrial de Cubatão (MARTINS et al., 2011), e ainda hoje é uma região de alta complexidade no que se refere à interação de condicionantes naturais e antrópicas, que recebe influências simultâneas de indústrias de fertilizantes, atividades portuárias, resíduos domésticos e de esgotos (BERBEL; FÁVARO; BRAGA, 2015).

Tabela 30. Intervalos (máximo e mínimo), em mg kg⁻¹, nos teores de fósforo e suas frações orgânica e inorgânica em diferentes estudos e regiões do Brasil e do mundo.

Região estudada	P total		P inorg.		P org.		Método analítico	Referência
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.		
Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape - SP	16	1670	13	1500	0	170	ASPILA - extração P total e inorg.	<u>Este trabalho</u>
Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape - SP	44	935	26	638	16	470	ASPILA - extração P total e inorg.	Barcellos et al. (2005)
Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape - SP (mar de Cananéia, mar de Cubatão e baía de Trapandé)	42	452	32	213	10	239	SEDEX - extração sequencial (5 etapas)	Berbel (2008)
Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape - SP	63	2049	59	2051	0	1174	ASPILA - extração P total e inorg.	Coelho (2011)
Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape - SP	42	1112	41	710	1	430	ASPILA - extração P total e inorg.	Scigliano (2016)
Sistema estuarino de Santos-São Vicente e baía de Santos - SP	111	2297	101	1812	10	346	SEDEX - extração sequencial (5 etapas)	Berbel; Fávoro; Braga (2015)
Araçá e Saco da Capela, canal de São Sebastião -SP	334	926	309	849	3	111	LEGG e BLACK - extração P total e inorg.	Teodoro et al. (2010)
Baía de Paranaguá - PR	19	1049	15	630	0	737	ASPILA - extração P total e inorg.	Cazati (2010)
Estuário do rio Jaguaribe - CE	14	202	-	-	-	-	ASPILA - extração P total e inorg.	Eschrique (2007)
Canal Hinchinbrook, baía Missionary e baía Rockingham - AUSTRÁLIA	347	415	118	286	130	257	SEDEX - extração sequencial (5 etapas)	Monbet et al. (2007)
Estuário Changjiang - CHINA	465	663	230	505	25	132	SEDEX - extração sequencial (5 etapas)	Meng et al. (2014)
Baía de Laizhou – CHINA	316	582	257	639	19	91	SEDEX - extração sequencial (5 etapas)	Zhuang et al. (2014)

* Trabalhos que apresentavam valores de concentração em $\mu\text{mol g}^{-1}$ tiveram tal unidade convertida para mg kg⁻¹ para compor esta tabela.

Perscrutando a fração de P org. que constitui o P total, verificou-se que 14 das 34 amostras (41%) apresentaram mais de 30% de P na fração orgânica, sendo que destas apenas três estão na região norte (R1, MY3 e MY4), sendo duas no mar adjacente à barra de Icapara, e 11 estão na região sul da área de estudo (6, 7, 8, 11 a 14, 16, MC2, MC3 e MC4), sendo três no mar adjacente à barra de Cananéia. Observa-se o aumento da importância da fração orgânica de fósforo nos sedimentos amostrados em direção à região ao sul e também no mar adjacente ao norte e ao sul do Complexo, como mostra a figura 35.

Figura 35. Distribuição das porcentagens de P org. observados nos sedimentos superficiais coletados no CELCI, em setembro de 2013.

Considerando-se a fração de P org. das estações realizadas no rio Ribeira, no mar adjacente à barra de Icapara, dos pontos de 1 a 10 no mar Pequeno e mar de Cananéia, e do mar adjacente à barra de Cananéia, verifica-se concordância ($r=0,65$; $p < 0,05$) no aumento dos teores desta fração com o aumento da distância de cada ponto amostrado para o canal do Valo Grande (figura 36 A).

Verifica-se na figura 36 que, com exceção da estação Pedra do Tombo, os pontos que apresentam sedimentos superficiais enriquecidos em P inorg. são aqueles compostos por uma granulometria mais grosseira, ou seja, submetidos a uma maior intensidade de correntes (MY1, 3, 10, MC1 e MC5).

Desta forma, além da distância do canal do Valo Grande, também as condições deposicionais são fatores que influenciam fortemente na distribuição das formas de P no CELCI.

Figura 36. Diagramas de dispersão entre % de P org. (A) e seu “espelho”, % de P inorg. (B), em função da distância das estações para o canal do Valo Grande.

Através dos diagramas de dispersão entre os teores de P total, P inorg. e P org. contra a fração silte + argila dos sedimentos (figura 37 A, B e C, respectivamente), é possível verificar que suas distribuições são relacionadas à granulometria dos sedimentos, além de que há um grande enriquecimento nos teores de P total na estação Pedra do Tombo, que possui o maior conteúdo de sedimentos finos dentre as amostras coletadas. Cerca de 90% do fósforo obtido na referida estação se apresenta na forma inorgânica. Nas proximidades da estação Pedra do Tombo ocorre a deposição de sedimentos finos, formados majoritariamente por minerais secundários, que adsorvem elementos, removendo-os das águas para os sedimentos estuarinos.

A similaridade entre os diagramas das figura 37 A e figura 37 B mostram que, apesar de processos biogeoquímicos associados estarem atuando na transformação do fósforo que adentra o sistema, a forma inorgânica domina a distribuição deste importante elemento, representando 78% de todo o fósforo contido nas amostras de sedimentos de superfície apreciados neste estudo.

Considerando-se separadamente a região norte e sul do CELCI, os sedimentos da região norte possuem, em média, uma fração inorgânica que corresponde a 84% do total deste nutriente enquanto na região sul tal valor é de 69%.

Apesar do forte coeficiente de correlação do P org. com a fração silte + argila (figura 37 C), a dominância das formas inorgânicas de fósforo geram um coeficiente de correlação não significativo entre os parâmetros % de P org. e a fração fina dos sedimentos. No entanto, considerando-se a reta de tendência e o intervalo de confiança de 95%, constata-se que as estações MY3, MY4, 7, 8, 11, 13, 16, MC2, MC3 e MC4 encontram-se enriquecidas em % P org. com relação às demais (figura 37 D).

Figura 37. Diagramas de dispersão entre P total **(A)**, P inorg. **(B)**, P org. **(C)** e % P org. **(D)** em função dos teores da fração silte + argila nos sedimentos superficiais amostrados no CELCI.

Os diferentes, porém fortes coeficientes de correlação entre o P total e suas frações com os elementos maiores Fe e Al, conduzem à ideia de que a adsorção aos colóides e minerais de argila é um dos principais mecanismos de integração do fósforo aos sedimentos da área de estudo, mas também pode governar a sua liberação dos sedimentos para as águas.

O fósforo total e o inorgânico apresentam maiores coeficientes de correlação com o ferro (figura 38 A e B, com $r=0,91$ e $0,88$, respectivamente) do que com o alumínio (figura 38 D e E, com $r=0,80$ e $0,76$ respectivamente), enquanto o fósforo orgânico apresenta coeficientes de correlação e distribuição das amostras no plano dos diagramas de dispersão praticamente idênticos com ambos os metais (figura 38 C e F).

Figura 38. Diagramas de dispersão de P total (A), P inorg. (B) e P org. (C) em função da concentração de ferro; e P total (D), P inorg. (E) e P org. (F) em função da concentração de alumínio, nos sedimentos superficiais amostrados no CELCI.

A liberação de fósforo dos sedimentos estuarinos é um processo importante e comum que varia espacialmente e temporalmente. (SANTISCHI, 1995; BIANCHI, 2007). Com relação ao papel do ferro nesta liberação, tradicionalmente, as trocas de fósforo na interface sedimento/água são regidas pela interação entre estes dois elementos, sendo que a redução de oxi-hidróxidos de ferro em condições anaeróbias provoca a solubilização do Fe e ocorre a liberação do P inorg. O fato do ciclo hidrogeoquímico do fósforo estar mais relacionado ao

ferro do que ao alumínio explica a variabilidade dos coeficientes de correlação entre tais elementos e as frações orgânica e inorgânica de fósforo.

Os mais fortes coeficientes de correlação do P inorg. ocorreram com Cs ($r=0,93$), Pb ($r=0,92$), Fe ($r=0,91$), Sb ($r=0,90$) e Sc ($r=0,89$) enquanto os maiores coeficientes de correlação do P org. ocorreram com Al ($r=0,85$), As, Fe e Sb ($r=0,81$ para os três elementos).

Com relação ao P total, foi calculado apenas o FE_{UCC} devido ao fato de não ter sido encontrado na literatura um valor de *background* regional que contemplasse os elementos P e Al em sedimentos que datassem de antes da abertura do canal do Valo Grande.

Os valores do FE_{UCC} variaram de 0,14 a 2,42, sendo que o maior valor foi observado na estação Pedra do Tombo e o menor na estação 17. Além da estação Pedra do Tombo, apenas outras duas estações apresentaram FE_{UCC} maior que 1,00: R2 (1,09) e R6 (1,02). A média dos valores de FE_{UCC} para o P total, considerando-se todas as estações foi de 0,54 e a mediana de 0,43 (figura 39).

Figura 39. Fator de enriquecimento calculado utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para o P total obtido nas amostras de sedimento de superfície do CELCI e mar adjacente.

Um estudo conduzido por Scigliano (2016) mostrou que os elevados teores de PID que adentram o CELCI através do Valo Grande sofrem retenção ainda na região norte do sistema, onde encontram condições que favorecem sua incorporação ao MPS já nas zonas de baixa salinidade, principalmente onde ocorre a ZMTE. Scigliano (op. cit.) observou ainda que os processos de adsorção e retenção de fósforo no CELCI são eficientes mesmo nos períodos em que as concentrações de PID se elevam, o que geralmente ocorre no inverno.

Os resultados observados no presente trabalho mostram que a adsorção às partículas finas relatadas por Scigliano (2016) são seguidas por floculação e coagulação estuarinas, acarretando na incorporação deste material aos sedimentos de regiões onde a

hidrodinâmica é reduzida o suficiente para permitir a sua deposição, especialmente na região do tombo das águas.

A alta concentração de PID descarregada no CELCI pelas águas do rio Ribeira de Iguaçu através do Valo Grande promove um grande enriquecimento deste nutriente nos sedimentos obtidos na estação Pedra do Tombo, o que pode ser observado tanto pela alta concentração, superior à obtida em muitas regiões consideradas poluídas, quanto pela grande preponderância da forma inorgânica, além do alto valor de FE_{UCC} observado para este elemento.

5.3.3.2 METALOIDES ARSÊNIO E ANTIMÔNIO

O arsênio é um elemento traço crustal calcófilo (possui afinidade pelo enxofre), presente na natureza tanto na forma elementar como na forma de composto, sendo esta última a mais abundante. O principal mineral de As é a arsenopirita ($FeAsS$), sendo que entre os possíveis minerais hospedeiros deste elemento encontram-se: feldspatos, magnetita, ilmenita, pirita, galena e apatita (REIMANN; de CARITAT, 1998; LOPES JR., 2007). Apresenta mobilidade média no ambiente oxidante, se tornando praticamente imóvel no ambiente redutor.

O antimônio também é um elemento traço crustal calcófilo, sendo a sua forma metálica a mais estável, ocorrendo na natureza, entretanto, principalmente no estado de oxidação Sb^{+3} . Seus minerais típicos são a antimonita (Sb_2S_3), a tetraedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), sendo que os possíveis minerais hospedeiros deste elemento são: ilmenita, olivina de magnésio, galena, blenda e pirita (REIMANN; de CARITAT, 1998). Possui mobilidade menor que a do arsênio tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, sendo que no ambiente redutor é praticamente imóvel. Nos sedimentos de corrente do Vale do Ribeira este elemento encontra-se associado aos sulfetos das minas Perau e do Rocha (LOPES JR., 2007).

Os metaloides As e Sb apresentaram coeficientes de correlação positivos e fortes com a fração silte + argila (tabela 28, com $r=0,87$ e $r=0,88$, respectivamente).

No caso do As, seus valores mais altos ocorreram nas estações Pedra do Tombo e R6 (ambas com e $10,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e 15 ($9,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Tais valores superaram os valores sugeridos para TEL ($5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimentos sob água doce e $7,24 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimentos sob água salobra/salina), mas não atingem o valor de PEL. As estações 7 e 13 (ambas com $7,0 \text{ mg kg}^{-1}$), além da estação 8 ($5,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e as estações do mar adjacente à barra de Icapara MY2 ($5,7 \text{ mg kg}^{-1}$), MY3 ($5,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e MY4 ($6,7 \text{ mg kg}^{-1}$) também exibiram valores relativamente altos. Os menores valores foram observados nas estações 17 ($0,65 \text{ mg kg}^{-1}$) e 18 ($0,87 \text{ mg kg}^{-1}$). A concentração média para este parâmetro foi de $3,25 \text{ mg kg}^{-1}$.

Quanto ao Sb, houve uma tendência similar, ou seja, as mesmas estações internas do sistema citadas para As apresentaram altos valores para o Sb, sendo Pedra do Tombo ($1,47 \text{ mg kg}^{-1}$), R6 ($1,31 \text{ mg kg}^{-1}$), MC2 ($0,50 \text{ mg kg}^{-1}$), 15 ($0,40 \text{ mg kg}^{-1}$) e 2 ($0,39 \text{ mg kg}^{-1}$) as estações que apresentaram as maiores concentrações para o referido elemento, e as estações 17 (0,07) e MC3 (0,09) as que apresentaram os menores teores. O nível médio para tal parâmetro, considerando-se as amostras de sedimentos de superfície apreciadas neste estudo, foi de $0,27 \text{ mg kg}^{-1}$.

Estes dois metaloides apresentaram elevados coeficientes de correlação com o P, outro elemento grupo 15, e suas formas orgânica e inorgânica. Entretanto, enquanto o As possui maior coeficiente de correlação com P org. ($r=0,81$) ante o P inorg. ($r=0,65$), o Sb se correlaciona melhor com o P inorg. ($r=0,88$) ante o P org. ($r=0,76$) (tabela 28).

A figura 40 apresenta os diagramas de dispersão dos metaloides As e Sb em função do elemento normalizador Al, para os sedimentos de superfície amostrados na área de estudo no presente trabalho. Observa-se, com relação ao As (figura 40 A), que a maioria das estações externas, além das estações 7 e 15, apresentam níveis acima da reta de tendência e do intervalo de confiança, enquanto a maioria das estações do rio Ribeira, além das estações 2 e Pedra da Tombo se apresentam abaixo. Em referência ao Sb (figura 40 B), as estações R6, Pedra do Tombo e MC2 apresentam-se acima da reta de tendência e do intervalo de confiança, enquanto as estações R4, 4A, 7, 8, 13, 14, 15 e MY3, encontram-se abaixo desta.

Figura 40. Diagramas de dispersão dos elementos arsênio **(A)** e antimônio **(B)** com o elemento normalizador Al, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

Os valores de FE_{UCC} para o arsênio variaram de 1,42 a 9,65, sendo o menor valor obtido na estação 4A e o maior na estação MC3 (figura 41 A). Valores de FE_{UCC} elevados também foram obtidos nas estações MY4 (9,01), MY2 (8,40), MC1 (7,96), MY3 (7,66) e MY1

(7,07), todas no mar adjacente às barras de Icapara e de Cananéia. O valor médio observado, considerando-se todas as estações, foi de 5,36 e a mediana apresentada foi de 5,59.

Os valores de FE_{UCC} para o antimônio variaram entre 1,61 e 7,38 (figura 41 B). As estações R6 e Pedra do Tombo apresentaram os maiores valores (7,38 e 7,08, respectivamente), enquanto o menor valor foi observado na estação 10. Valores de FE_{UCC} elevados também foram observados nas amostras MC2 (5,02), MY3 (3,83) e MY4 (3,31), nos setores externos do CELCI. O fator de enriquecimento médio apresentado para o Sb, considerando-se os valores da crosta continental superior, foi de 2,87, e a mediana de 2,49.

Amorim (2012) observou valores de FE_{UCC} variando entre 0,5 e 12,7 para o arsênio e entre 1,1 e 4,7 para o antimônio em sedimentos amostrados no mar de Cananéia, no mar de Cubatão e na baía de Trapandé. Tais valores são similares aos aqui reportados para o arsênio, porém inferiores aos encontrados para o Sb, o que provavelmente se deve à sua área de estudo se restringir à região sul do presente trabalho, de forma que as estações que apresentaram aqui seus maiores FE_{UCC} para tal elemento se situam na região norte da área de estudo. Tal autor não realizou, porém, comparação com os dados de *background* da região e também não atribuiu tais anomalias a nenhum processo natural ou antropogênico.

Figura 41. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o AI como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os metaloides arsênio (A) e antimônio (B) nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI.

Os valores de FE_{BG} para o arsênio variaram de 0,17 a 1,19 (figura 42 A), o que indica que os altos valores apresentados pelo referido elemento para o FE_{UCC} refletem um enriquecimento natural deste nos sedimentos da área de estudo. Os valores mais altos se

apresentaram nas estações do mar adjacente à barra de Icapara e do mar adjacente à barra de Cananéia.

O Sb apresentou valores de FE_{BG} entre 0,77 e 3,52 (figura 42 B). Valores acima de 3,00 foram observados nas estações R6 (3,52) e Pedra do tombo (3,38). O valor médio obtido na região norte da área de estudo (1,56) foi superior ao obtido para a região sul (1,20). A estação MC2, no mar adjacente à barra de Cananéia também mostrou valor de FE_{BG} elevado (2,40). A comparação dos valores FE_{UCC} e FE_{BG} para este elemento indica que há um enriquecimento natural em relação aos valores da crosta continental superior, entretanto também há um enriquecimento considerável com relação ao *background* regional nas estações R6 e Pedra do Tombo.

Figura 42. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de *background* (FE_{BG}), para os metaloides arsênio (A) e antimônio (B) nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI.

Por se tratar de um elemento calcófilo, o antimônio se apresenta associado aos sulfetos das minas Perau e do Rocha nos sedimentos de corrente do Vale do Ribeira (LOPES JR., 2007). Tal autor também observou valores anômalos em diversos tributários do rio Ribeira, desde o lado paranaense do Vale, o que atribuiu a sulfetos associados aos calcários que são explorados na região, ou ainda a alguma mineralização não conhecida.

5.3.3.3 METAIS TRAÇO, ALUMÍNIO, CÁLCIO E FERRO

O alumínio, escolhido como elemento normalizador no presente estudo, é um metal litófilo de mobilidade extremamente baixa em qualquer meio e pH, sendo que seu halo de dispersão, tanto nos solos quanto nos sedimentos, não se afasta muito da fonte que lhe deu origem (REIMANN; de CARITAT, 1998).

Os teores de Al observados nos sedimentos de superfície do CELCI variaram de 1,23 a 8,02%. O maior teor foi obtido na estação Pedra do Tombo, seguido pelas estações R6 (6,86%), 15 (6,45%) e 13 (5,24%). A estação 18 apresentou o menor teor de Al. A concentração média apresentada por este metal foi de 3,25%. Da figura 43 à figura 47 o Al é utilizado como normalizador da distribuição dos metais traço contemplados neste trabalho, através de diagramas de dispersão.

O bário é um elemento litófilo com baixa mobilidade no ambiente oxidante, em qualquer pH, sendo praticamente imóvel no meio redutor, sendo normalmente encontrado em associações com outros elementos litófilos, em feldspatos potássicos de rochas ígneas e com chumbo e zinco em depósitos de barita (REIMANN; de CARITAT, 1998). Lopes Jr. (2007) encontrou na Bacia do Ribeira forte enriquecimento deste elemento em sedimentos da sub-bacia que envolve a área da mina do Perau, que retrata a mineralização de barita lá existente. Tal autor observou que outras sub-bacias enriquecidas provavelmente refletem mineralizações de Ba associadas a rochas graníticas ricas em feldspato potássico.

Os maiores valores de Ba foram observados nas estações R6 (777 mg kg⁻¹), R2 (521 mg kg⁻¹), R3 (512 mg kg⁻¹), 2 (504 mg kg⁻¹), Pedra do Tombo (502 mg kg⁻¹) e R4 (483 mg kg⁻¹). O menor valor foi apresentado na estação 17 (111 mg kg⁻¹). A média para tal variável foi de 311 mg kg⁻¹. O diagrama de dispersão deste elemento em função do alumínio encontra-se apresentado na figura 43 A. O bário apresentou seus melhores coeficientes de correlação com o K ($r=0,93$) e o Rb ($r=0,79$). Devido a se apresentar enriquecido no setor rio Ribeira, este foi o único elemento avaliado nos sedimentos de superfície do CELCI que apresentou coeficiente de correlação significativo com a salinidade ($r=-0,40$).

O cálcio é um elemento principal na crosta terrestre, possuindo mobilidade elevada, sendo que suas principais barreiras geoquímicas estão associadas à sua adsorção e sua incorporação pela matéria orgânica (REIMANN; de CARITAT, 1998). Seus minerais mais comuns são a calcita (CaCO₃), a dolomita (CaMg(CO₃)₂), o gesso (CaSO₄ · 4H₂O), a fluorita (CaF₂) e muitos minerais primários, como por exemplo as plagioclases. Carbonatos, feldspatos, anfíbulas e piroxênias são os principais minerais hospedeiros deste elemento. Possui mobilidade elevada e suas principais barreiras geoquímicas estão relacionadas com sua incorporação em matéria orgânica e sua adsorção (REIMANN; de CARITAT, 1998)

Os níveis de Ca variaram entre 0,24 e 2,29%, sendo que o maior valor foi observado na estação MC2 e o menor na estação 18. As estações MY3 (1,84%), Pedra do Tombo (1,83%) e MY2 (1,73%) também apresentaram valores relativamente altos para este elemento. A concentração média, considerando-se toda a área de estudo, foi de 0,81%. O cálcio apresentou coeficiente de correlação não significativo com o carbonato ($r=0,26$), o que sugere que sua distribuição está mais relacionada com a constituição mineral dos sedimentos de superfície. Tal elemento apresentou coeficientes de correlação significativos,

positivos e fortes para todos os ETR* e também para o Th e o Cr ($r > 0,90$ para todos os elementos citados), o que apoia a hipótese acima colocada. O diagrama de dispersão deste elemento em função do alumínio encontra-se apresentado na figura 43 B. As estações do mar adjacente às barras de Cananéia e de Icapara apresentam-se destacadamente acima da reta de regressão.

Figura 43. Diagramas de dispersão de bário **(A)** e cálcio **(B)**, com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

O cádmio é elemento traço crustal calcófilo que pode substituir isomorficamente o Ca^{+2} e Mn^{+2} , possuindo mobilidade média em ambientes oxidantes e muito baixa em ambientes redutores, sendo que sua solubilidade aumenta muito em ambientes com baixos valores de pH (REIMANN; de CARITAT, 1998).

No presente trabalho, para os sedimentos de superfície, foram observados valores de Cd variando de 0,5 a 155,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. O maior valor foi observado na estação R6, sendo que alto teor também foi exibido na estação Pedra do Tombo (136,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$). O menor valor avaliado ocorreu nas estações 18 e MC4. A concentração média para este metal foi de 21,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. As concentrações apresentadas por este elemento não atingem o valor de TEL (600 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para sedimentos sob águas doces e 700 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para sedimentos sob águas salobras/salinas). Os maiores coeficientes de correlação deste elemento ocorreram para o mercúrio ($r=0,96$), o zinco ($r=0,95$) e o chumbo ($r=0,94$). A figura 44 A apresenta o diagrama de dispersão de Cd em função alumínio, no qual as estações R4, Pedra do Tombo e R6 destacam-se acima da reta de regressão.

O cobalto, elemento siderófilo, possui mobilidade média em ambiente oxidante e muito baixa a imóvel em ambiente redutor. Em meio ácido sua mobilidade é alta e com isso seu halo de dispersão pode se estender por grandes distâncias a partir da sua fonte de origem. Em meio neutro ou alcalino, entretanto, o cobalto passa a ter mobilidade muito baixa.

Alguns tipos de rocha, como os granitos e arenitos, se destacam pelos níveis bastante baixos deste metal. (LOPES JR., 2007).

Neste estudo, os níveis de Co nos sedimentos de superfície do CELCI variaram de 0,52 a 21,55 mg kg⁻¹. O maior valor foi observado na estação R6, sendo que a Pedra do Tombo apresentou um valor de 18,54 mg kg⁻¹, e todas as demais estações apresentaram valores inferiores a 8 mg kg⁻¹. O menor valor ocorreu na estação 17. A concentração média observada foi de 4,34 mg kg⁻¹. Seus melhores coeficientes de correlação ocorreram para os elementos zinco ($r=0,98$), ferro ($r=0,97$), escândio e antimônio ($r=0,96$ para ambos). A figura 44 B exibe o diagrama de dispesão do elemento Co em função dos valores de alumínio.

O cromo é um elemento litófilo, cujos principais minerais são a cromita (FeCr₂O₄) e crocoita (PbCrO₄). É praticamente imóvel em ambientes oxidantes e redutores, e meios ácidos, neutros ou alcalinos.

Os teores de cromo observados neste trabalho no CELCI variaram entre 2,6 e 87,1 mg kg⁻¹, com média de 30,3 mg kg⁻¹. A maior concentração deste elemento foi apresentada pela estação R6 e os menores valores se deram nas estações 18 e 10. Tal metal apresentou concentrações entre valores de e PEL para as estações R6, MY2, MY3, Pedra do Tombo, 8 e MC2. Os valores de TEL e PEL para sedimentos sob água doce são de 37,3 mg kg⁻¹ e de 90 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto para sedimentos sob água salobra/salina os valores são de 52,3 mg kg⁻¹ e de 160,0 mg kg⁻¹, respectivamente. Tal elemento apresentou fortes coeficientes de correlação com o Th, o Ca e os ETR* (tabela 28). A figura 44 C apresenta o diagrama de dispesão do elemento Cr em função dos valores de alumínio.

O céσιο é um elemento litófilo cuja as propriedades geoquímicas se assemelham às do rubídio e do potássio, elementos do mesmo grupo. Os níveis de Cs observados nos sedimentos de superfície da área de estudo variaram de 0,20 a 8,41 mg kg⁻¹. O maior valor foi observado na estação Pedra do Tombo, seguido pelas estações R6 (5,33 mg kg⁻¹) e 15 (4,49 mg kg⁻¹). As demais estações apresentaram valores sempre inferiores a 2,50 mg kg⁻¹. O menor valor foi obtido na estação MC4. A concentração média para o referido elemento foi de 1,45 mg kg⁻¹. Seus melhores coeficientes de correlação ocorreram com os elementos escândio ($r=0,98$), ferro ($r=0,97$) e zinco ($r=0,94$). A figura 44 D exibe o diagrama de dispesão dos níveis do elemento Cs em função dos valores de alumínio.

O ferro é segundo metal mais abundante na crosta terrestre, apresentado principalmente nos minerais hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), siderita (FeCO₃), pirita (FeS₂), entre outros. Olivinas, piroxenas, anfíbolas, micas e granada são possíveis minerais hospedeiros deste elemento, podendo também estar presentes em muitos silicatos e sulfuretos. Tal elemento possui baixa mobilidade no ambiente redutor e em meio ácido, neutro e alcalino. No ambiente oxidante torna-se imóvel. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a oxidação; o aumento de pH e a precipitação sob a forma de óxidos,

hidróxidos ou oxi-hidróxidos de ferro, co-precipitando juntamente muitos outros metais (REIMANN; de CARITAT, 1998).

Os teores de Fe variaram de 0,16 a 6,23 %. O maior valor foi obtido na estação Pedra do Tombo, sendo que valores altos também foram observados nas estações R6 (4,84 %), 15 (2,46 %) e 2 (2,06 %). O menor valor foi observado na estação 18. A concentração média exibida por tal variável foi de 1,27 %. Tal elemento mostrou seus melhores coeficientes de correlação com o escândio ($r=0,99$), Cs, Eu e Zn ($r=0,97$). A figura 44 E apresenta o diagrama de dispersão das concentrações do Fe em função dos valores do alumínio.

O mercúrio é um metal traço de baixa abundância na crosta terrestre. Em jazidas onde ocorre de forma concentrada, seu principal minério é o cinábrio (HgS). Tal elemento pode ser introduzido na natureza por fontes naturais e antrópicas, pontuais e difusas (JACKSON, 1997). As principais fontes naturais deste elemento para o meio ambiente são a desgaseificação a partir do manto e crosta terrestres, assim como escape a partir da camada mais superficial dos corpos d'água, solo, vegetação, queimadas, vulcões e fontes geotérmicas (SCHROEDER; MUNTHE, 1998; JACKSON, 1997). Dentre as fontes antrópicas potenciais para o CELCI, destacam-se a mineração de ouro, o uso de fungicidas e inseticidas na agricultura, entre outros. Segundo Fitzgerald et al. (1998), mesmo em ambientes distantes das fontes antrópicas pontuais, o ciclo do Hg é predominantemente atribuído ao transporte atmosférico e à deposição do mercúrio emitido por atividades humanas.

Os níveis de mercúrio apreciados nos sedimentos de superfície deste trabalho variaram entre valores $< LQ$ (3,3) a $87,4 \mu\text{g kg}^{-1}$. O maior valor foi obtido na estação R6, seguido pelas estações Pedra do Tombo ($73,1 \mu\text{g kg}^{-1}$) e 15 ($37,5 \mu\text{g kg}^{-1}$). As demais estações apresentaram concentrações inferiores a $30,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Todos os valores apresentaram-se abaixo dos níveis de TEL ($170 \mu\text{g kg}^{-1}$ para sedimentos sob água doce e $130 \mu\text{g kg}^{-1}$ para sedimentos sob águas salobras/salinas). A figura 44 F apresenta o diagrama de dispersão dos teores do elemento Hg em função dos valores do elemento normalizador alumínio.

Figura 44. Diagramas de dispersão de cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), célio (D), ferro (E) e mercúrio (F), com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

O chumbo é um elemento traço calcófilo com baixa mobilidade no ambiente oxidante e em meios ácido, neutro e alcalino. No ambiente redutor, torna-se imóvel. Raras vezes se encontra em seu estado elementar, sendo seus minerais mais comuns a galena (PbS) e a anglesita (PbSO_4). Entre os possíveis minerais hospedeiros deste elemento estão os feldspatos potássicos, as plagioclases, as micas, o zircão e a magnetita (REIMANN; de CARITAT, 1998).

No presente estudo os maiores teores de Pb foram observados nas estações Pedra do Tombo ($56,2 \text{ mg kg}^{-1}$), R6 ($42,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e 2 ($12,5 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo que nas demais estações foram apreciados valores sempre menores que $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Os menores teores para este elemento foram observados nas estações 17 e 18 ($0,4$ e $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). A concentração guia de TEL para este elemento é de $35,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimentos sob água doce e $30,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para sedimentos sob água salobra/salina, de forma que tanto a estação R6 quanto a estação Pedra do Tombo apresentaram valores acima destes níveis. Tais estações também se destacam, apresentando-se acima do valor esperado com relação à regressão da reta de tendência no diagrama de dispesão deste elemento em função das concentrações de alumínio (figura 45 A). Os maiores coeficientes de correlação exibidos para este metal ocorreram com os elementos Zn ($r=0,97$), Co ($r=0,95$) e Cd ($r=0,94$).

Segundo Lopes Jr. (2007) os sedimentos de corrente no Vale do Ribeira refletem a intensa exploração de chumbo até meados dos anos 90 na região, com rejeitos do minério sendo jogados dentro das drenagens ou estocados nas suas margens. Tal autor também ressalta possíveis anomalias naturais na região, sendo observado forte enriquecimento deste elemento nos sedimentos do rio Ribeira desde a mina do Rocha, no Estado do Paraná, até sua foz no complexo estuarino de Iguape-Cananéia, no litoral sul paulista.

Mahiques et al. (2013), avaliando perfis de sedimento na região norte do CELCI (mar Pequeno) obtiveram valores próximos a 200 mg kg^{-1} de Pb para seções datadas entre os anos de 1940 e 1950, com valores elevados sendo apresentados até o período atual, embora tenham observado franco decaimento nas concentrações após o encerramento das atividades de mineração no Vale do Ribeira, em meados dos anos 90. Tais autores detectaram elevação nos níveis de tal metal mesmo no testemunho localizado a 20 km da desembocadura do canal do Valo Grande.

Um estudo conduzido por Tramonte (2014), averigou os teores de Pb nos sedimentos de superfície do CELCI (nos setores mar de Cananéia e mar Pequeno, incluindo o canal do Valo Grande) e obteve concentrações de Pb variando entre $2,8$ e $213,3 \text{ mg kg}^{-1}$, com valor médio de $25,1$ e mediana de $19,7 \text{ mg kg}^{-1}$. O valor máximo foi obtido por tal autora nas proximidades da estação R6 do presente estudo, sendo que as demais amostras não

ultrapassaram o valor de 75 mg kg^{-1} , com os valores mais altos sendo observados nas proximidades da estação Pedra do Tombo.

O rubídio é um elemento litófilo com baixa mobilidade no ambiente oxidante e em qualquer pH, e praticamente imóvel no ambiente redutor. Segundo Lopes Jr. (2007), suas anomalias nos sedimentos de corrente do Vale do Ribeira ocorrem na área das sub-bacias que se encontram sobre terrenos graníticos, principais fornecedores de Rb para o ambiente secundário.

As concentrações de rubídio nos sedimentos de superfície do CELCI variaram entre $11,7$ e $115,2 \text{ mg kg}^{-1}$. O maior valor foi observado na estação R6, seguido pelas estações Pedra do Tombo ($103,0 \text{ mg kg}^{-1}$), 15 ($66,0$) e 13 ($59,5$). As demais estações apresentaram valores menores que 50 mg kg^{-1} . O valor mínimo foi observado na estação MC4. O nível médio apresentado, considerando-se toda a área de estudo, é de $38,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Os melhores coeficientes de correlação deste metal foram observados com os elementos Co e Sc ($r=0,93$ para ambos). A figura 45 B apresenta o diagrama de dispersão do elemento Rb em função dos valores do elemento normalizador Al.

As concentrações de escândio variaram, nos sedimentos de superfície do CELCI, entre $0,37$ e $18,76 \text{ mg kg}^{-1}$. O maior valor foi obtido na estação Pedra do Tombo, seguida pelas estações R6 ($15,75 \text{ mg kg}^{-1}$) e 15 ($9,36 \text{ mg kg}^{-1}$). Todas as demais estações apresentaram valores menores que $6,00 \text{ mg kg}^{-1}$ para o referido elemento. O menor valor foi obtido na estação 18, e o teor médio calculado para o Sc foi de $3,82 \text{ mg kg}^{-1}$. A figura 45 C exibe o diagrama de dispersão dos teores do elemento Sc em função dos valores do elemento normalizador Al.

O zinco é um elemento traço crustal calcófilo, tendo como minerais típicos a blenda (ZnS), a smithsonita (ZnCO_3), a zincita (ZnO), entre outros. Como possíveis minerais hospedeiros deste elemento se apresentam as piroxenas, as anfíbolas, as micas, as granadas e a magnetita. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são o aumento do pH e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica (REIMANN; de CARITAT, 1998). A mobilidade do zinco é elevada sob condições oxidantes e em meio ácido, de forma que no ambiente redutor e em meio alcalino torna-se praticamente imóvel. Segundo Lopes Jr. (2007), no Vale do Ribeira o zinco aparece como um dos principais elementos das mineralizações sulfetadas e seus enriquecimentos ocorrem nos sedimentos ativos das sub-bacias onde ocorrem as mineralizações, bem como as que contêm o leito do rio Ribeira até a sua foz na região de Iguape.

Os teores de Zn observados nos sedimentos de superfície da área de estudo variaram de valores $< 3 \text{ mg kg}^{-1}$ (LQ) a 139 mg kg^{-1} . Os maiores valores ocorreram nas estações R6 e Pedra do Tombo (ambas com 139 mg kg^{-1}), com as demais estações apresentando valores inferiores a 50 mg kg^{-1} . Valores abaixo do LQ foram apresentados nas

estações 17 e 18. A concentração média para este parâmetro, considerando-se todo o CELCI foi de 26 mg kg^{-1} . As concentrações obtidas para este elemento superam o valor de TEL (123 mg kg^{-1}) nas estações R6 e Pedra do Tombo. A figura 45 D exibe o diagrama de dispersão dos teores do elemento Zn em função dos valores do elemento normalizador Al.

Teores de Zn observados por Tramonte et al. (2016) em amostras do mar Pequeno e mar de Cananéia mostram uma distribuição com valores entre $7,8$ e $128,9 \text{ mg kg}^{-1}$, com média de $48,0$ e mediana de $40,8 \text{ mg kg}^{-1}$. A amostra mais concentrada foi obtida pelos referidos autores na região da estação R6 do presente estudo, de forma que apenas outras 4 estações, realizadas na região do Tombo das Águas apresentaram valores maiores que 100 mg kg^{-1} .

Figura 45. Diagramas de dispersão de chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

O zircônio é um elemento litófilo, praticamente imóvel em qualquer ambiente e com qualquer pH. Trata-se de um dos elementos traço mais abundantes, estando amplamente distribuído na crosta terrestre, principalmente no zircão (ZrSiO_4), como componente acessório na composição de rochas ígneas. O zircônio e o háfnio são praticamente

indistinguíveis em suas propriedades químicas e ocorrem juntos na grande maioria dos casos (HOLLINGSON, 1993). Segundo Lopes Jr. (2007), nos sedimentos ativos de corrente do Ribeira o zircão é um mineral acessório comum nos granitos, sendo que teores anômalos aparecem nos sedimentos das sub-bacias que drenam predominantemente rochas graníticas e metagraníticas da região.

As concentrações de Zr observadas neste estudo para os sedimentos de superfície foram de 31 a 924 mg kg⁻¹. A maior concentração foi observada na estação MC2, seguida das estações MY3 (696 mg kg⁻¹) e MY2 (616 mg kg⁻¹). O menor valor foi observado na estação 18, e o nível médio para este elemento foi de 246 mg Kg⁻¹. A figura 46 B exibe o diagrama de dispesão dos teores do elemento Zr em função dos valores do elemento normalizador Al.

Os níveis de Hf variaram entre 1,1 e 45,0 mg kg⁻¹. A distribuição deste elemento mostrou-se muito similar à distribuição do Zr, como esperado, com o maior valor sendo obtido na estação MC2, seguida das estações MY3 (34,4 mg kg⁻¹) e MY2 (29,35 mg kg⁻¹), e o menor valor sendo apresentado na estação 18. A concentração média para esta variável foi de 10,4 mg kg⁻¹. A figura 46 A exibe o diagrama de dispesão dos teores do elemento Hf em função dos valores do elemento normalizador Al.

Tanto o zircônio como o háfnio exibiram coeficientes de correlação significativos, positivos e fortes com o Lu ($r=0,80$ e $0,86$, respectivamente), o Yb ($r=0,78$ para ambos), o Ca ($r=0,75$ e $0,78$, respectivamente) e o Nd ($r=0,73$ e $0,74$, respectivamente).

Figura 46. Diagramas de dispersão de háfnio **(A)** e zircônio **(B)** com o elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

O tório, elemento traço crustal litófilo, cujo principal mineral mais abundante é a monazita, ocorre também com ouro, magnetita e outros minerais pesados. Tal elemento é imóvel em qualquer ambiente e com qualquer pH. Segundo Lopes Jr. (2007), como o tório

normalmente ocorre em minerais acessórios das rochas ígneas, os sedimentos ativos de corrente do Vale do Ribeira ricos em Th encontram-se em sub-bacias que drenam esse tipo de rocha (sobre o Complexo Ultramáfico-Alcalino de Jacupiranga e sobre granitos de um modo geral).

Os teores de Th variaram entre 0,67 e 16,56 mg kg⁻¹. O maior valor foi obtido na estação Pedra do Tombo, (16,56 mg kg⁻¹), seguida pelas estações R6 (16,29 mg kg⁻¹), MY3 (16,19 mg kg⁻¹), MY2 (16,14 mg kg⁻¹), MC2 (14,39 mg kg⁻¹) e MY4 (10,98 mg kg⁻¹). Todas as outras estações apresentaram conteúdos inferiores a 10,00 mg kg⁻¹. O menor valor deste parâmetro foi exibido na estação 18, e a média, considerando-se toda a área de estudo, foi de 6,11 mg kg⁻¹. Tal elemento exibiu suas melhores correlações com os ETR, o Ca e o Cr (tabela 28). A figura 47 A exibe o diagrama de dispersão dos teores do elemento Th em função dos valores do elemento normalizador Al.

O urânio é um elemento litófilo, cujos principais minerais são pechblenda, uraninita, zircão, apatita e a alanita os seus principais minerais fonte. Possui alta mobilidade no ambiente oxidante e em pH ácido. Aumenta sua mobilidade quando o pH passa a ser neutro ou alcalino e torna-se imóvel no ambiente redutor. O urânio é uma mistura de três isótopos: ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U e reage com praticamente todos os elementos não metálicos e seus compostos binários.

O urânio apresenta 4 estados de oxidação: U⁺³, U⁺⁴, U⁺⁵ e U⁺⁶. O U⁺³ é facilmente oxidado. Ao contrário do Ce e do Eu, a forma mais oxidada do urânio, o U⁺⁶, costuma ser a espécie mais solúvel no ambiente oxidante pela formação de complexos carbonáticos, e o U⁺⁴ costuma manter-se precipitado na forma de UO₂ em ambiente redutor. Seu comportamento químico em sistemas aquosos ambientais é amplamente dominado pela complexação através de íons hidroxila, carbonatos e carboxilatos (KALIN; WHEELER; MEINHARTH, 2005).

Segundo Lopes Jr. (2007), no Vale do Ribeira as anomalias de urânio aparecem nos sedimentos de corrente da região do Perau-Anta Gorda, onde ocorrem rochas vulcano-sedimentares e granitóides com mineralizações de sulfetos. Também na sub-bacia do rio Ivaporunduva, onde ocorrem as principais mineralizações da faixa Piririca-São Pedro e de filitos carbonosos que seriam pretéritas barreiras geoquímicas para o U. Finalmente, as sub-bacias de toda a faixa leste da bacia do Ribeira, que concentram urânios originados, provavelmente, de zircões, apatitas e alanitas (minerais hospedeiros) constituintes dos granitos e gnaisses daquela região.

As concentrações de U apreciadas nos sedimentos de superfície do presente trabalho variaram entre 0,31 e 5,83 mg kg⁻¹. O maior valor foi obtido na estação Pedra do Tombo, seguida das estações 16 (4,51 mg kg⁻¹), MC2 (3,52 mg kg⁻¹) e MY3 (3,43 mg kg⁻¹). O menor valor foi observado na estação 18. O nível médio para tal elemento é de 1,66 mg

kg⁻¹. A figura 47 B exibe o diagrama de dispersão dos teores do elemento U em função dos valores do elemento normalizador Al. O fato do urânio possuir correlações maiores com os ETR, principalmente o Ce ($r=0,84$) e o Eu ($r=0,81$), que possuem características de solubilidade contrárias à sua, e com o Th ($r=0,80$), um elemento que existe no meio aquático apenas no estado de oxidação Th⁺⁴, do que com a matéria orgânica ($r=0,74$), sugere que a dominância em sua distribuição no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape não se dá principalmente pela retenção aos sedimentos mais redutores, mas sim por sua presença em minerais que podem estar atuando também na concentração dos referidos elementos (figura 47 C e D).

Figura 47. Diagramas de dispersão dos actínídeos tório (A) e urânio (B) com o elemento normalizador alumínio, e da matéria orgânica (C) e tório (D) com o urânio, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

Os valores de FE_{UCC} para o bário se mostraram entre 0,53 e 2,59. Valores de FE acima de 1,50 ocorreram para as estações R1, R2, R3, R4, 4 e 10. Valores altos também foram observados nas estações MC1 (1,49) e MY1 (1,45) (figura 48 A).

Os valores de FE_{UCC} para o cálcio se apresentaram entre 0,18 e 1,08. O valor máximo foi apresentado na estação MC2, com valores relativamente altos sendo observados nas

estações MY2 (0,90), MY3 (0,86), MC3 (0,77), R1 (0,72) e 4A (0,70). O valor mínimo foi obtido na estação 16. A média registrada para este parâmetro foi de 0,46 e a mediana foi de 0,38 (figura 48 B).

Figura 48. Mapa gráfico representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para o metal bário, nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Os FE_{UCC} para o Cd variaram de 0,05 a 1,79 (figura 49 A), sendo o maior valor obtido na estação R6, e o menor valor obtido na estação 18. Além da estação R6, valores de FE_{UCC} > 1,00 foram observados para as estações Pedra do Tombo (1,34), e R4 (1,02), todas na região norte da área de estudo. O valor médio para tal parâmetro foi de 0,39 e a mediana foi de 0,27.

Com relação ao Co, os valores de FE_{UCC} se apresentaram entre 0,29 e 2,43 (figura 49 B), com média de 0,87 e mediana de 0,81. O maior valor ocorreu na estação R6, sendo que valores acima de 1,00 foram observados também nas estações Pedra do Tombo (1,79), MY2 (1,29), MY3 (1,27), MY4 (1,21), MC2 (1,10), R2 (1,09), MC3 (1,07) e R1 (1,02). O menor valor se deu na estação 10.

Os FE_{UCC} para o elemento Cr variaram entre 0,47 e 4,44 (figura 49 C). O valor máximo foi obtido junto à estação MY3, enquanto o menor valor foi observado na estação 18. A média geral para tal parâmetro foi de 1,92 e a mediana foi de 1,56. De forma geral, os maiores valores de FE_{UCC} para o elemento Cr foram observados nas estações do mar adjacente, tanto ao norte quanto ao sul do Complexo, com destaque para as estações MY3 (4,44), MC2 (4,08) e MY2 (3,83).

O Cs apresentou, considerando-se toda a área de estudo, valor de FE_{UCC} médio de 0,76 e mediana de 0,70. O valor máximo, 2,19, foi obtido na estação da Pedra do Tombo

Valores maiores que 1,00 foram observados também nas estações R6 (1,63), 15 (1,46), MY4 (1,17), 8 (1,04) e MY2 (1,02). O valor mínimo, 0,29, foi observado na estação 4A (figura 49 D).

Os FE_{UCC} para o Fe variaram entre 0,24 e 1,72, sendo o maior valor obtido na estação Pedra do Tombo e o menor na estação 10 (figura 49 E). Valores de FE_{UCC} acima de 1,00 para este elemento também foram observados nas estações R6 (1,56), MY2 (1,22), MY3 (1,12), MY4 (1,09), e MC2 (1,03). Os valores de média e mediana foram de 0,74 e 0,68, respectivamente.

Com relação ao Hg, os FE_{UCC} variaram de 0,15 a 1,76 (figura 49 F). O menor valor foi obtido na estação 11 e o maior valor foi obtido na estação R6. Além da estação R6, o único valor de FE_{UCC} acima de 1,00 foi apresentado pela estação Pedra do Tombo (1,26). O valor médio para tal parâmetro considerando-se todo o estuário foi de 0,36 e a mediana de 0,25. Valores relativamente altos, dados os baixos valores de média e mediana para tal elemento, ocorreram nas estações 16 (0,82), 15 e R2 (0,80 para ambas).

Figura 49. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), césio (D), ferro (E) e mercúrio (F), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

O Pb apresentou FE_{UCC} variando entre 0,15 e 3,19 (figura 50 A). O maior valor foi obtido na estação Pedra do Tombo. A estação R6 também apresentou FE_{UCC} considerado elevado para este elemento (2,85), sendo que além destas, apenas as estações 2 (1,19) e R1 (1,02) apresentaram FE_{UCC} maiores que 1,00. O menor valor observado para esta variável ocorreu na estação 17. Os valores de média e mediana foram 0,66 e 0,50, respectivamente.

Com relação ao rubídio, o FE_{UCC} máximo foi apresentado pela estação R2 (1,19), seguido pelas estações R6 (1,18), R3 (1,13) e MC1 (1,12). As demais estações apresentaram níveis de FE_{UCC} menores que 1,00 (figura 50 B). O menor valor foi observado na estação 4A (0,41). Os valores de média e mediana para esta variável foram de 0,81 e 0,80, respectivamente.

No que concerne ao elemento escândio, os valores de FE_{UCC} variaram entre 0,15 e 1,65 (figura 50 C). O maior valor foi observado na estação Pedra do Tombo. Valores de FE_{UCC} maiores que 1,00 também foram observados nas estações R6 (1,61), MY2 (1,10), MC2 (1,07), MY3 (1,07), MY4 (1,06) e 15 (1,02). O menor valor foi observado na estação 10. Os valores de média e mediana para este parâmetro foram de 0,69 e 0,62, respectivamente.

O zinco exibiu FE_{UCC} variando entre 0,06 e 2,21 (figura 50 D). O maior valor foi obtido na estação R6, seguindo pela estação Pedra do Tombo (1,89). Estas foram as únicas estações que apresentaram $FE_{UCC} > 1,00$. O menor valor foi observado na estação 17. O FE_{UCC} médio para o Zn foi de 0,73, com mediana de 0,65.

Figura 50. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Os maiores valores de FE_{UCC} para o Hf (figura 51 A) foram observados nas estações MC2 (15,52), MC4 (12,11), MY3 (11,73), MY2 (11,15), MC5 (10,81) e MC3 (10,28). Os valores mais baixos foram contemplados nas estações Pedra do Tombo (0,69), R3 (0,98), 12 (1,12), 18 (1,18), R2 (1,29), 15 (1,40). O valor médio apresentado por este parâmetro foi de 4,66 e a mediana foi de 2,69.

Os valores de FE_{UCC} para o Zr variaram de 0,09 a 1,80 (figura 51 B). O maior valor foi observado na estação 4A. Valores de FE_{UCC} acima de 1,5 foram obtidos para as estações R4 (1,74), R1 (1,64) e 17 (1,49). O menor valor ocorreu na estação 9. A média para tal variável foi de 0,58 e a mediana foi de 0,32.

Figura 51. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os elementos háfnio **(A)** e zircônio **(B)**, nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

O Th apresentou FE_{UCC} mínimo de 0,32 e máximo de 3,45 (figura 52 A). Além da estação MY2, onde foi obtido o maior FE_{UCC} , tal elemento mostrou $FE_{UCC} > 1,5$ nas estações MY3 (3,11), MC2 (2,79), R4 (2,30), R1 (2,19), MC5 (2,15), MC4 (2,14), MY4 (2,14), 4A (2,13), R6 (1,78), MC3 (1,69) e Pedra do Tombo (1,55). O menor valor foi observado na estação 10. A média e a mediana para tal parâmetro foram de 1,34 e 1,02, respectivamente.

O U exibiu valores de FE_{UCC} variando entre 3,43 e 0,62 (figura 52 B). O maior valor foi observado na amostra 16, sendo que valores $> 1,5$ foram observados nas amostras MC2 (2,79), MY3 (2,70), 4A (2,58), MY2 (2,33), MC5 (2,33), 1 (2,29), Pedra do Tombo (2,25), 8 (1,91), MC4 (1,84), MC3 (1,70), R1 (1,70), R4 (1,70), MY4 (1,63) e 5 (1,62). O menor valor foi observado na estação 10. O valor de média para tal parâmetro foi de 1,51 e a mediana foi de 1,38.

Figura 52. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para os elementos tório (A) e urânio (B), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Apesar das concentrações elementares estimadas através do *background* regional serem diferentes daquelas apresentadas para a crosta continental superior, a tendência e as proporções na distribuição dos valores se mantém, sendo que as estações que apresentaram os níveis máximo e mínimo, assim como o gradiente de valores para FE_{UCC} permanecem inalteradas quando avaliado o fator de enriquecimento com base no *background* regional (FE_{BG}), alterando-se apenas os valores. Desta forma, a apresentação do FE_{BG} tem como objetivo verificar se possíveis enriquecimentos se devem a uma contribuição antrópica ou a um enriquecimento natural de dado elemento na composição dos sedimentos que constituem a área de estudo. Os valores de *background* regional, entretanto, não contemplam todos os elementos determinados no presente trabalho, e assim sendo, é importante que tais valores sejam avaliados em conjunto com o FE_{UCC} .

O FE_{BG} para o Co variou de 0,30 a 2,51 (figura 53 A), com valores de média e mediana de 0,89 e 0,84, respectivamente. Apenas as estações R6 e Pedra do Tombo (1,84) apresentaram valores de FE_{BG} acima de 1,50.

Com relação ao elemento Cr, os valores de FE_{BG} se apresentaram entre 0,29 e 2,70 (figura 53 B), exibindo média de 1,17 e mediana de 0,95. FE_{BG} acima de 1,50 foram observados nas estações MY3, MC5 (2,68), MC2 (2,47), MY2 (2,32), MC1 (1,78), R6 (1,70), 8 (1,63), R1 (1,61) e 4A (1,52).

O elemento Cs apresentou FE_{BG} variando entre 0,20 e 1,47 (figura 53 C), sendo que os valores de média e mediana foram de 0,51 e 0,47, respectivamente.

O Fe apresentou valor de FE_{BG} mínimo de 0,23 e máximo de 1,65 (figura 53 D), com média de 0,71 e mediana de 0,65. Apenas as estações Pedra do Tombo e R6 (1,51) apresentaram FE_{BG} acima de 1,50 para este parâmetro.

Não foram encontrados em literatura valores de *background* regional para os elementos Cd e Hg, contemplando sedimentos obtidos em testemunhos que datem de períodos anteriores à abertura do canal do Valo Grande.

Figura 53. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de *background* (FE_{BG}), para os metais cobalto (A), cromo (B), césio (C) e ferro (D) nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Os valores de FE_{BG} para o Pb variaram de 0,18 a 3,68 (figura 54 A), com média de 0,76 e mediana de 0,58. Com relação ao Rb, os valores se apresentaram entre 0,52 e 1,52 (figura 54 B), com média e mediana de 1,03 e 1,01, respectivamente. Os FE_{BG} apresentados pelo Sc variaram de 0,18 a 1,95 (figura 54 C), sendo que a média para este parâmetro foi

de 0,82 e a mediana de 0,74. Os níveis de FE_{BG} exibidos pelo Zn variaram de 0,06 a 2,19 (figura 54 D), com valores de média e mediana de 0,72 e 0,65, respectivamente.

Figura 54. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de *background* (FE_{BG}), para os metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Não há valores de *background* regional para os elementos háfnio e zircônio.

Os valores de FE_{BG} para o Th variaram entre 0,31 e 3,35, sendo que os valores de média e mediana obtidos para este parâmetros foram de 1,30 e 0,99, respectivamente (figura 55 A). Com relação ao U, o FE_{BG} se apresentou entre 0,35 e 1,28, a média foi de 1,30 e a mediana foi de 0,99 (figura 55 B).

Figura 55. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de *background* (FE_{BG}), para os elementos tório (A) e urânio (B), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Com relação aos conteúdos e enriquecimentos elementares dos metaloides, metais traço, cálcio e ferro, relatados até aqui, apresenta-se abaixo características comuns encontradas que podem ajudar na interpretação dos resultados obtidos.

Os elementos As, Ca, Cr, Hf, Th, U e Zr apresentaram maior enriquecimento no mar adjacente às barras de Icapara e de Cananéia. Como os elementos Hf e Zr são sinalizadores de minerais pesados, FE anômalos para os referidos elementos podem denotar enriquecimento de minerais pesados nestas regiões.

A estação Pedra do Tombo apresentou os maiores FE para o Cs, o Fe, o Pb e o escândio. Tais elementos apresentaram coeficientes de correlação significativos, positivos e fortes entre si, variando entre 0,85 e 0,99 (tabela 28). Os maiores FE_{UCC} observados para Cs, escândio e Fe foram de 2,09, 1,65 e 1,72, respectivamente, enquanto o Pb apresentou-se mais enriquecido, com valor de FE_{UCC} de 3,19. Os valores de FE_{BG} corroboram com um maior enriquecimento de Pb com relação aos demais elementos nesta estação, apresentando valores máximos de 1,47, 1,95, 1,65 e 3,68 para Cs, escândio, Fe e Pb, respectivamente. Como relatado anteriormente neste trabalho, e respaldado por diversos estudos anteriores já mencionados, o enriquecimento de Pb pode ser resultado das atividades de mineração encerradas em meados dos anos 1990 no Vale do Ribeira, além da má gestão dos resíduos originados nos processos de extração dos minerais de Pb, que até hoje persiste.

Os elementos Cd, Co, Hg, Sb e Zn apresentam na estação R6 os seus maiores fatores de enriquecimento. Os coeficientes de correlação entre tais elementos foram significativos, positivos e fortes, variando de 0,91 a 0,97 (tabela 28). Os valores de FE_{UCC}

apresentados para Cd, Co, Hg, Sb e Zn nesta estação foram de 1,79, 2,43, 1,76, 7,38 e 2,21, respectivamente. Os valores de FE_{BG} para Co, Sb e Zn foram de 2,51, 3,52 e 2,19, respectivamente.

A falta de dados na bibliografia contendo níveis de *background* geoquímico regional de Cd, fazem com que o valor apresentado pelo FE_{UCC} na estação R6 mereça mais estudos, uma vez que o Cd apresentou valores normalizados menores que 0,5 na maioria das amostras, e devido a tal fato, o enriquecimento apontado por FE_{UCC} pode estar sendo subestimado.

Verifica-se para o antimônio que, apesar do enriquecimento natural regional neste elemento, valores de FE_{BG} atingem níveis similares aos observados para o Pb e o P nas estações R6 e Pedra do Tombo. Segundo Lopes Jr. (2007) tal elemento possui forte relação com os sulfetos das minas Perau e do Rocha, além de possuir mobilidade muito similar à do Pb. Atenta-se para o enriquecimento de tal elemento e aventam-se portanto a possibilidade de seu incremento decorrer de atividades de mineração no Vale do Ribeira, como ocorre para o chumbo e o fósforo.

O FE do Co (~ 2,50) possivelmente se relaciona às suas características de alta mobilidade em meio ácido e baixíssima mobilidade em meio neutro a alcalino. O rio Ribeira apresenta características geralmente alcalinas, entretanto, tal fato não é verdadeiro para toda a sua extensão e nem para todos os seus tributários, como verificado por Lopes Jr. (2007). Estudos mais específicos se fazem necessários para identificar a potencial fonte para o enriquecimento de tal metal.

O zinco apresenta valor de *background* regional normalizado muito próximo ao valor sugerido por Wedepohl (1995) para a crosta continental superior, o que resulta em valores FE_{UCC} e FE_{BG} praticamente idênticos. Os maiores FE (~2,20) para este elemento foram observados em estações que apresentaram concentrações acima do valor guia de TEL. O zinco possui mobilidade mais limitada que o chumbo e no Vale do Ribeira encontra-se associado a mineralizações sulfetadas. Tramonte et al. (2016), apesar de relatarem não ter observado valores acima de TEL nos sedimentos de superfície do CELCI amostrados no mar Pequeno e mar de Cananéia, obtiveram valor máximo de 128,9 mg kg⁻¹, levemente superior ao valor guia para TEL (123 mg kg⁻¹) e também próximo ao valor máximo encontrado no presente trabalho (139,2 mg kg⁻¹).

5.3.3.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS

As concentrações totais de ETR analisados ($\sum ETR^*$) nos sedimentos de superfície do CELCI variaram amplamente nos diferentes setores estudados. A média da concentração de $\sum ETR^*$ foi de 93,29 mg kg⁻¹. As estações que apresentaram os maiores valores deste

parâmetros foram: Pedra do Tombo ($285,0 \text{ mg kg}^{-1}$), R6 ($271,6 \text{ mg kg}^{-1}$), MY3 ($225,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e MC2 ($225,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Os menores valores de ΣETR^* foram observados nas estações 10 e 18 ($14,2$ e $14,3 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente).

Segundo Taylor e McLennan (1981), valores baixos em ΣETR são típicos de sedimentos enriquecidos em quartzo, e a alta variabilidade nos valores obtidos para este parâmetro possivelmente estão relacionadas à grande variabilidade nas composições granulométricas e mineralógicas dos sedimentos amostrados.

A ΣETR^* apresentou correlações significativas, positivas e fortes com a fração de silte + argila dos sedimentos ($r=0,72$), entretanto, no diagrama de dispersão apresentado na figura 56 A observa-se um padrão onde as estações localizadas no mar adjacente, tanto ao norte como ao sul do CELCI, apresentam concentrações acima das esperadas pela reta de regressão e o intervalo de confiança de 95%, de forma que no interior do estuário as estações 4A, R4 e R1 também mostram valores acima dos expectados.

Considerando-se a ΣETR^* , a melhor correlação se deu com o tório, indicando que provavelmente, os mesmos processos e minerais atuam na distribuição de ambos os parâmetros (figura 56 B).

Figura 56. Diagramas de dispersão de ΣETR^* com a fração silte + argila **(A)** e com os teores de tório **(B)**, nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

Com relação ao lantânio, os maiores teores foram observados nas estações R6 ($68,5 \text{ mg kg}^{-1}$), Pedra do Tombo ($63,3 \text{ mg kg}^{-1}$), MC2 ($52,5 \text{ mg kg}^{-1}$), MY3 ($50,7 \text{ mg kg}^{-1}$), MY2 ($43,3 \text{ mg kg}^{-1}$), MY4 ($36,8 \text{ mg kg}^{-1}$), e 15 ($32,7 \text{ mg kg}^{-1}$). As demais estações apresentaram concentrações para este elemento inferiores a 30 mg kg^{-1} . As menores concentrações observadas ocorreram nas estações 18 ($2,7 \text{ mg kg}^{-1}$), 10 ($3,2 \text{ mg kg}^{-1}$) e 6 ($4,7 \text{ mg kg}^{-1}$). O valor médio obtido para este elemento foi de $21,4 \text{ mg kg}^{-1}$.

O cério apresentou teores variando de $139,8 \text{ mg kg}^{-1}$ a $5,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Além da estação Pedra do Tombo, onde foi observado o valor máximo, os maiores valores ocorreram na

estação R6 (135,8 mg kg⁻¹), MC2 (104,7 mg kg⁻¹), MY3 (103,4 mg kg⁻¹), MY2 (90,4 mg kg⁻¹), MY4 (75,7 mg kg⁻¹), 15 (70,6 mg kg⁻¹), 4A (61,5 mg kg⁻¹), R4 (55,8 mg kg⁻¹), 8 (52,7 mg kg⁻¹). As demais estações apresentaram valores inferiores a 50 mg kg⁻¹ para este elemento. Os menores níveis foram exibidos pelas estações 18 (5,2 mg kg⁻¹), 10 (6,19 mg kg⁻¹) e 6 (9,36 mg kg⁻¹). A concentração média exibida para este elemento foi de 43,6 mg kg⁻¹.

As concentrações de neodímio se apresentaram entre 3,4 e 51,2 mg kg⁻¹. Além da estação MY3, onde foi observado o valor máximo, os maiores valores ocorreram nas estações R6 (46,10 mg kg⁻¹), MC2 (43,3 mg kg⁻¹), MY4 (41,76 mg kg⁻¹), MY2 (39,0 mg kg⁻¹) e Pedra do Tombo (31,2 mg kg⁻¹). As estações restantes apresentaram valores inferiores a 30 mg kg⁻¹. Os menores valores foram observados nas estações 10 (3,4 mg kg⁻¹), 6 (3,5 mg kg⁻¹) e 18 (5,4 mg kg⁻¹). O teor médio observado para este elemento foi de 19,8 mg kg⁻¹.

O samário exibiu concentrações máxima e mínima de 8,94 e 0,44 mg kg⁻¹, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nas estações Pedra do Tombo, MC2 (7,91 mg kg⁻¹), R6 (7,78 mg kg⁻¹), MY3 (7,66 mg kg⁻¹), MY2 (6,81 mg kg⁻¹), MY4 (5,95 mg kg⁻¹) e 15 (5,39 mg kg⁻¹). Os teores mais baixos para tal elemento ocorreram nas estações 18 (0,44 mg kg⁻¹), 10 (0,51 mg kg⁻¹) e 6 (0,76 mg kg⁻¹). O valor médio de concentração para este elemento foi de 3,19 mg kg⁻¹.

Com relação ao európio, os maiores teores foram observados nas estações Pedra do Tombo (1,94 mg kg⁻¹), R6 (1,77 mg kg⁻¹), 15 (1,07 mg kg⁻¹), MC2 (0,99 mg kg⁻¹), MY2 (0,99 mg kg⁻¹) e MY3 (0,98 mg kg⁻¹). Todas as demais estações apresentaram valores abaixo de 0,90 mg kg⁻¹. Os menores teores foram observados nas estações 17 (0,08 mg kg⁻¹) e 18 (0,09 mg kg⁻¹). A concentração média obtida para o Eu foi de 0,54 mg kg⁻¹.

O gadolínio apresentou concentrações variando de 0,60 a 11,43 mg kg⁻¹. O maior teor foi observado na estação MY3, sendo que seguindo-se a esta, as estações MC2 (11,33 mg kg⁻¹), Pedra do Tombo (11,20 mg kg⁻¹), MY2 (10,23 mg kg⁻¹) e R6 (10,20 mg kg⁻¹) foram as únicas que apresentaram teores acima de 10 mg kg⁻¹ para o referido elemento. O valor médio de Gd considerando-se os sedimentos de superfície do CELCI foi de 2,65 mg kg⁻¹.

As concentrações de térbio observadas variaram entre 0,03 e 1,04 mg kg⁻¹. Além da estação MC2, que apresentou o valor máximo, os maiores teores ocorreram nas estações Pedra do Tombo (0,97 mg kg⁻¹), R6 (0,92 mg kg⁻¹), 15 (0,90 mg kg⁻¹), R4 (0,73 mg kg⁻¹), MY3 (0,72 mg kg⁻¹) e MY2 (0,71 mg kg⁻¹). As demais estações apresentaram valores abaixo de 0,70 mg kg⁻¹. As menores concentrações para este elemento foram observadas nas estações 10 (0,03 mg kg⁻¹) e 17 (0,05 mg kg⁻¹). A concentração média obtida para tal elemento foi de 0,40 mg kg⁻¹.

Com relação ao túlio, os maiores teores foram observados nas estações 13 (0,98 mg kg⁻¹), R6 (0,95 mg kg⁻¹), MC2 (0,60 mg kg⁻¹), MY2 (0,52 mg kg⁻¹), MY3 (0,47 mg kg⁻¹) e 8 (0,41 mg kg⁻¹). As demais estações apresentaram valores abaixo de 0,40 mg kg⁻¹. Os

menores valores foram observados nas estações 1, 9 e 10 ($0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ para as três). O valor médio exibido por este parâmetro foi de $0,24 \text{ mg kg}^{-1}$.

O elemento itérbio apresentou concentrações variando entre $1,19$ e $3,89 \text{ mg kg}^{-1}$. Os maiores valores foram observados nas estações MC2, MY3 ($3,33 \text{ mg kg}^{-1}$), MY2 ($3,27 \text{ mg kg}^{-1}$), R6 ($3,13 \text{ mg kg}^{-1}$), Pedra do Tombo ($2,84 \text{ mg kg}^{-1}$) e R4 ($2,32 \text{ mg kg}^{-1}$). As demais estações apresentaram valores abaixo de $2,00 \text{ mg kg}^{-1}$. O menor valor foi apresentado pela estação 18. O teor médio apresentado por este elemento foi de $1,31 \text{ mg kg}^{-1}$.

Os teores de lutécio variaram entre $0,03$ e $0,61 \text{ mg kg}^{-1}$. O maior valor foi observado na estação MC2, sendo que além desta, as estações MY3 ($0,55 \text{ mg kg}^{-1}$), MY2 ($0,53 \text{ mg kg}^{-1}$), R6 ($0,48 \text{ mg kg}^{-1}$), R4 ($0,36 \text{ mg kg}^{-1}$) e 15 ($0,30 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentaram valores maiores que $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$. Os menores valores foram obtidos nas estações 10 e 18 ($0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ para ambas). A concentração média obtida para este elemento foi de $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$.

O elemento normalizador Al apresentou os seguintes coeficientes de correlação com cada um dos ETR*: La ($r=0,78$), Ce ($r=0,80$), Nd ($r=0,64$), Sm ($r=0,79$), Eu ($r=0,91$), Gd ($r=0,71$), Tb ($r=0,79$), Tm ($r=0,66$), Yb ($r=0,63$), Lu ($r=0,61$), e ΣETR^* ($r=0,79$). Constata-se uma tendência de maiores coeficientes de correlação do Al com os ETRL e ETRI do que com os ETRP. O mesmo efeito foi observado com relação ao Fe, Sc, Cs, Co e Rb (tabela 28).

Razões ETR/Al geralmente são usadas como um “*proxy*” para os sedimentos que se acumulam nas margens continentais onde, muitas vezes, há predominância de sedimentos terrígenos (CALVERT; PEDERSEN, 2007).

Diagramas de dispersão dos ETR contra o alumínio mostram valores acima do esperado para praticamente todas as estações do mar adjacente, tanto ao norte quanto ao sul do sistema, assim como para as estações 4A, R1, R4, e R6, com relação a todos os ETR*. A estação Pedra do Tombo apresenta valores acima dos esperados pela regressão da reta de tendência para os ETRL e ETRI, entretanto valores abaixo da reta de tendência são observados em referência aos ETRP. A estação R6 exibe valores acima da reta de tendência para todos os ETR (figura 57).

Figura 57. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento normalizador alumínio, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente.

Mapas gráficos exibindo os valores de FE_{UCC} para ΣETR^* e para cada um dos ETR^* são apresentados na figura 58.

Com relação à ΣETR^* , valores de FE_{UCC} acima de 3,00 foram observados nas estações MC2 (3,39), MY2 (3,19) e MY3 (3,09). Valores entre 2,00 e 3,00 foram obtidos nas estações R4 (2,60), MY4 (2,25), MC5 (2,25), R1 (2,19), 4A (2,16), MC4 (2,05) e R6 (2,04). Os menores valores de FE_{UCC} para ΣETR^* ocorreram nas estações 6 e 18 (0,56), e 10 (0,45). O FE_{UCC} médio para ΣETR^* foi de 1,53, com mediana de 1,23 (figura 58 A).

Para o La, os valores de FE_{UCC} variaram de 0,45 a 3,50. O maior valor ocorreu na estação MC2, sendo que valores maiores que 3,00 também ocorreram nas estações MY3 (3,35) e MY2 (3,18). O menor valor foi observado na estação 10, com baixos valores ocorrendo também nas estações 6 e 18 (0,56 em ambas). O FE_{UCC} médio apresentado para este elemento foi de 1,59, e o de mediana foi de 1,33 (figura 58 B).

Com relação ao Ce, os níveis de FE_{UCC} se apresentaram entre 0,41 e 3,27, com o maior valor ocorrendo na estação MC2 e o menor na estação 10. Assim como para o La, valores de FE_{UCC} maiores que 3,00 ocorreram nas estações MY3 (3,20) e MY2 (3,11). A média e a mediana apresentadas para tal parâmetro foram de 1,50 e 1,30, respectivamente (figura 58 C).

O Nd exibiu valores de FE_{UCC} entre 0,48 e 3,90. O maior valor foi observado na estação MY3, sendo que valores de FE maiores que 3,00 também foram observados na estação MC2 (3,56), MY2 (3,31) e MY3 (3,23). Os menores valores de FE_{UCC} para este elemento ocorreram nas estações 6 (0,48) e 10 (0,55). O FE_{UCC} médio apresentado para este elemento foi de 1,69, e a mediana foi de 1,34 (figura 58 D).

Para o Sm, os níveis de FE_{UCC} observados estiveram entre 0,48 e 3,51. O valor máximo foi observado na estação MC2, sendo que valores acima de 3,00 foram observados, novamente, nas estações MY3 (3,37) e MY2 (3,33). O menor valor de FE_{UCC} para este elemento ocorreu na estação 10. Os valores de média e mediana foram de 1,58 e 1,35, respectivamente (figura 58 E).

Com relação ao Eu, os valores de FE_{UCC} se apresentaram entre 0,54 e 2,42. O maior valor foi obtido na estação MY2 e o menor valor foi observado na estação 17. O FE_{UCC} médio apresentado para este elemento foi de 1,28 e a mediana foi de 1,24 (figura 58 F).

O Gd apresentou valores de FE_{UCC} entre 0,39 e 3,61, sendo o maior valor observado na estação MC2. Valores de FE_{UCC} também foram observados nas estações MY2 (3,61) e MY3 (3,42). O valor mínimo exibido para este parâmetro foi obtido na estação 10. A média e a mediana para este parâmetro foram de 1,56 e 1,31, respectivamente (figura 58 G).

Para o elemento Tb, os níveis de FE_{UCC} variaram de 0,22 a 3,14. A estação MC2 novamente apresentou o valor máximo, de forma que foi o único FE_{UCC} maior que 3,00

observado. Valores entre 2,00 e 3,00 foram obtidos nas estações R4 (2,71), MY2 (2,38), MC4 (2,19) e MY3 (2,17). O valor mínimo para este parâmetro ocorreu na estação 10. Os valores de média e mediana foram de 1,28 e 1,17, respectivamente (figura 58 H).

Considerando-se o Tm, os valores obtidos para FE_{UCC} se apresentaram entre 0,36 e 3,81. O valor máximo se refere à estação R4, sendo que valores acima de 3,00 foram observados nas estações MC2 (3,63), MY2 (3,47), MC5 (3,46). O menor valor foi observado na estação 7. Os valores de média e mediana para este parâmetro foram de 1,79 e 1,76, respectivamente (figura 58 I).

Com relação ao Yb, os valores de FE_{UCC} estiveram entre 0,52 e 3,53. O maior valor foi obtido na estação MC2 (3,28) e apenas a estação MY2 também apresentou $FE > 3,00$ para este parâmetro. O menor valor obtido ocorreu nas estações 6 e 18. A média e a mediana para este parâmetro foram de 1,38 e 1,12, respectivamente (figura 58 J).

O Lu apresentou valores de FE_{UCC} variando de 3,84 a 0,41. O valor máximo foi observado na estação MC2 e o mínimo na estação 10. A média para tal parâmetro foi de 1,54 e a mediana de 1,17 (figura 58 K).

De forma geral, os valores de FE_{UCC} mostraram enriquecimento de ETR, utilizando-se o alumínio como elemento normalizador, principalmente nas estações de mar adjacente, com destaque para MC2, MY2 e MY3, nas estações do rio Ribeira R1, R4 e R6, e também na estação Pedra do Tombo, sendo que para estas duas últimas os enriquecimentos se mostram maiores para os ETRL e ETRI que para os ETRP.

Figura 58. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores da crosta continental superior (FE_{UCC}), para ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), íterbio (J) e lutécio (K), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Não foi possível a obtenção de valores de FE_{BG} para os Ce, Nd, Gd, Tb, Tm, Yb e Lu pois não foi encontrado em literatura valores para tais elementos contemplando sedimentos obtidos em testemunhos que datem de períodos anteriores à abertura do canal do Valo Grande, sendo que o FE_{BG} para a $\sum ETR^{**}$ relaciona-se aos valores normalizados com relação aos 4 ETR determinados no trabalho de Armelin e Saiki (2009).

Mapas gráficos exibindo os valores de FE_{BG} para $\sum ETR^{**}$ e para cada um dos ETR^* são apresentados na figura 59. Com relação à $\sum ETR^{**}$, os valores de FE_{BG} máximo e mínimo foram de 2,10 e 0,38 (figura 59 A), respectivamente, com média de 1,02 e mediana de 0,89. O La apresentou FE_{BG} variando de 0,33 a 2,53 (figura 59 B), sendo que a média apresentada foi de 1,15 e a mediana de 0,96. Considerando-se o Sm, os valores de FE_{BG} se apresentaram entre 0,31 e 2,30 (figura 59 C), sendo que os valores de média e mediana foram de 1,04 e 0,88, respectivamente. Para o Eu, os valores de FE_{BG} obtidos estiveram entre 0,36 e 1,64 (figura 59 D), com média de 0,87 e mediana de 0,84.

Figura 59. Mapas gráficos representando os valores de fator de enriquecimento calculados utilizando-se o Al como elemento normalizador e os valores de *background* regional (FE_{BG}), para ΣETR^* (A), lantânio (B), samário (C), e európio (D), nos sedimentos de superfície obtidos no CELCI e mar adjacente.

Os valores de FE_{BG} para os ETR La, Sm e Eu são inferiores àqueles observados para FE_{UCC} , o que indica um pequeno enriquecimento natural destes elementos nos sedimentos da área de estudo, quando normalizados pelo alumínio, com relação aos valores da crosta continental superior. Entretanto, o FE_{BG} ainda mostra enriquecimento considerável ($>2,00$) para as estações MC2, MY2, MY3, R6 para ΣETR^{**} e os elementos La e Sm. O Eu apresentou valores de FE_{BG} entre 1,50 e 2,00 apenas nas estações R6 (1,50) e MY2 (1,64).

O elemento Zr, que apresentou coeficientes de correlação não significativos para muitos dos elementos analisados, apresentou correlações significativas positivas para todos os ETR* (tabela 28), e também para os elementos Hf ($r=0,89$), Ca ($r=0,75$), Th ($r=0,70$), Cr ($r=0,66$), Ta ($r=0,65$) e U ($r=0,48$). Da mesma forma que o Zr, o Hf apresenta coeficientes de

correlação positivos e significativos com os ETR e os elementos Zr ($r=0,89$), Ca ($r=0,78$), Th, ($r=0,69$), Ta ($r=0,68$), Cr ($r=0,62$) e U ($r=0,45$).

Com relação aos ETR*, as melhores associações de Zr ocorreram para os ETRP Lu ($r=0,80$) e Yb ($r=0,78$). O menor coeficiente de correlação foi obtido para o ETRI Eu ($r=0,44$). A Σ ETR* apresentou coeficiente de correlação $r=0,64$ com o referido elemento.

Para verificar a influência atuação do Zr na distribuição dos ETR*, foram confeccionados diagramas de dispersão, utilizando o Zr como elemento normalizador, para a Σ ETR* assim como para cada um dos ETR* (figura 60). Tais diagramas evidenciam que os processos que atuam na distribuição do elemento Zr podem ter estreita associação com os processos que atuam na distribuição dos ETR* nos sedimentos do CELCI.

As maiores concentrações de Zr ocorreram na estação MC2 (924 mg kg^{-1}), 11 (715 mg kg^{-1}), MY3 (696 mg kg^{-1}), MY2 (616 mg kg^{-1}), MC5 (415 mg kg^{-1}), MY4 (343 mg kg^{-1}), MC3 (313 mg kg^{-1}), R1, (305 mg kg^{-1}), 4A (298 mg kg^{-1}) e R6 (291 mg kg^{-1}). As estações que apresentaram os menores teores foram 18 (31 mg kg^{-1}), 4 (36 mg kg^{-1}), 10 (37 mg kg^{-1}), 9 (44 mg kg^{-1}), R3 (51 mg kg^{-1}) e R2 (58 mg kg^{-1}).

Figura 60. Diagramas de dispersão de: Σ ETR* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento normalizador zircônio, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente.

Tanto o Zr como o Al apresentaram boas correlações com os ETR, sendo que para o Zr os coeficientes de correlação apresentam uma tendência crescente ao longo da série do lantânio, enquanto que para o Al os coeficientes decrescem ao longo da série. Zr e Al, entretanto, não apresentam correlações significativas entre si ($r=0,26$), o que indica que a distribuição destes dois elementos é desempenhada por diferentes processos.

Segundo Humphris (1984), a química que rege a distribuição dos ETR é uma interação complexa entre processos primários e secundários, não havendo regras simples no que se refere ao transporte destes elementos nos diferentes graus de metamorfismo. Uma vez que os ETR apresentam uma forte tendência a se adsorver e co-precipitar em oxihidróxidos de Fe e Mn e argilominerais (ELDERFIED et al., 1990; ANDERSSON et al., 2006), a maior parte dos ETR em sedimentos pode estar contida em partículas detríticas de argila e silte, mas também em grãos de minerais pesados como, por exemplo, a monazita e a zirconita (RASMUSSEN; BUICK; TAYLOR, 1998).

Segundo Alveirinho Dias (2004), designam-se por "minerais pesados" os grãos minerálicos, provenientes, de maneira geral, de rochas ígneas e metamórficas, onde ocorrem normalmente de forma acessória, cuja densidade é superior a 2,9, isto é, superior à do quartzo (2,65) e à dos feldspatos (2,56 a 2,76). Tais minerais podem ter origem primária numa vasta gama de rochas, sobretudo em formações ígneas como pegmatitos graníticos e sienitos, e também em ambientes metamórficos como xistos e gnaisses, podendo ser utilizados como traçadores de origem de sedimentos e também como indicadores de dinâmica sedimentar. Na bacia do rio Ribeira, como descrito no item 3.2, são observadas todas formações rochosas indicadas acima como provedoras de minerais pesados.

Minerais pesados como a ilmenita (FeTiO_3), zirconita (ZrSiO_4), o rutilo (TiO_2), a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a monazita (ETRL, ThPO_4), entre outros, são conhecidos como minerais indicadores de condições deposicionais de alta energia (DELLWIG et al., 2000; HINRICHS; DELLWIG; BRUMSACK, 2002; BUYNEVICH; FITZGERALD; VAN HETEREN, 2004), com consequente enriquecimento em Zr, Hf, Ti e Fe nos sedimentos. Isso ocorre devido ao seccionamento hidráulico gravitacional, que transporta mais facilmente a fração leve (menor razão densidade/área de superfície) dos sedimentos suspensos enquanto permite a deposição da fração pesada (maior razão densidade/área de superfície).

Como evidenciado na matriz de correlação elementar com as frações granulométricas analisadas por difração a laser (apresentada na tabela 29), Zr e Hf, considerados como elementos de diagnóstico para minerais pesados (HILD, 1997⁵ apud KOLDITZ et al., 2012),

⁵ HILD, A. Geochemie der Sedimente und Schwebstoffe im Rückseitenwatt von Spiekeroog und ihre Beeinflussung durch biologische Aktivität. *Forschungszentrum Terramare Berichte*, v. 5, p. 1-33, 1997

apresentaram seus maiores coeficientes de correlação positivos com a fração sub-arenosa silte grosso.

Para verificar alterações nas condições deposicionais e possível enriquecimento em minerais pesados, muitos autores utilizam a razão Zr/Al. Quanto maiores os valores de Zr/Al maior é o enriquecimento de minerais pesados na amostra (KOLDITZ et al., 2012). É necessário cuidado no uso de tal razão, devido ao fato de que valores desta se apresentam baixos tanto para regiões de baixa energia hidrodinâmica como em ambientes altamente energéticos, onde não há deposição de partículas $< 63\mu\text{m}$.

No presente estudo optou-se por utilizar a razão Hf/Al ao invés da tradicional razão Zr/Al. A grande similaridade no comportamento geoquímico e na afinidade mineralógica destes dois elementos permite esta abordagem. Devido à maior precisão e exatidão apresentadas pelo Hf na análise por INAA quando comparado ao Zr, as razões Hf/Al demonstram-se mais precisas e adequadas que as razões Zr/Al para o presente estudo.

A razão Hf/Al calculada para as amostras de sedimento de superfície da área de estudo geraram valores de $0,52 \times 10^{-3}$ a $11,62 \times 10^{-3}$. Os maiores valores foram obtidos nas estações MC2, MC4 ($9,07 \times 10^{-3}$), MY3 ($8,79 \times 10^{-3}$), MY2 ($8,35 \times 10^{-3}$), MC5 ($8,10 \times 10^{-3}$), MC3 ($7,70 \times 10^{-3}$), 4A ($7,17 \times 10^{-3}$) e R1 ($5,57 \times 10^{-3}$). As demais estações apresentaram razão Hf/Al $< 4,00 \times 10^{-3}$. Os menores valores para este parâmetro foram obtidos para as amostras Pedra do Tombo, 10 ($0,62 \times 10^{-3}$), R3 ($0,74 \times 10^{-3}$), 18 ($0,89 \times 10^{-3}$), R2 ($0,96 \times 10^{-3}$), 4 ($1,08 \times 10^{-3}$), 7 ($1,16 \times 10^{-3}$), 12 ($1,53 \times 10^{-3}$), 5 ($1,55 \times 10^{-3}$), 6 ($1,63 \times 10^{-3}$) e 13 ($1,83 \times 10^{-3}$). Dentre as estações que apresentaram baixos valores de Hf/Al, as estações R2, R3, 4, 5, 6, 10 e 18 estão sob condições hidrodinâmicas fortes, onde praticamente não há deposição de sedimentos finos, enquanto as estações Pedra do Tombo, 7, 12 e 13 estão sob condições hidrodinâmicas fracas a moderadas, que apresentam condições para deposição de sedimentos finos.

As estações que possuem altas razões Hf/Al coincidem com os locais onde houve maior enriquecimento de ETR* (FE_{UCC} e FE_{Bg}), nas estações de mar adjacente ao norte e ao sul do CELCI e nas estações R1 e 4A. Como indicam os coeficientes de correlação, além dos ETR, do Zr e do Hf, outros elementos traço podem apresentar enriquecimento nos locais onde a razão Hf/Al apresentou aumento na concentração de minerais pesados, como As, Ca, Cr, Th e U. É importante salientar, entretanto, que diferentes assembleias de minerais pesados podem atuar no enriquecimento de cada um dos elementos citados em proporções diferentes.

Nas regiões costeiras e plataforma continental, o selecionamento hidráulico gravitacional de minerais pesados está associado aos fenômenos de erosão, transporte e deposição de sedimentos pela ação das ondas e correntes costeiras, em íntima associação com as modificações decorrentes das variações eustáticas do nível do mar que caracterizaram todo o período Quaternário. Em função destas modificações do nível marinho,

muitas concentrações são também associadas a depósitos fluviais, que recobriam grande parte da plataforma continental, exposta durante fases de nível do mar baixo e que foram posteriormente afogadas (paleopraias) pela transgressão marinha que ocorreu no final do Pleistoceno e início do Holoceno (SILVA, 2000). Desta forma, aventa-se a possibilidade do enriquecimento em minerais pesados, indicado por razões Hf/Al mais elevadas, no caso das estações 4A e R1, decorrerem do fato de os sedimentos amostrados em tais estações serem resultado da erosão das margens próximas, uma vez que a região, hoje emersa, já constituiu uma paleopraia. Segundo Loureiro (1994), as “areias pesadas” do litoral brasileiro são uma associação mineralógica de ilmenita (42 a 95%), zirconita (3 a 24%), monazita (0,50 a 18,8%), rutilo (0,1 a 4,2%) e outros, sendo a ilmenita sempre o mineral predominante.

É digno de nota, entretanto, que as estações Pedra do Tombo e R6, ambas com os mais altos conteúdos de argila (26,3 e 16,1%, respectivamente) e silte (73,7 e 62,0%, respectivamente) observados nos sedimentos de superfície deste estudo, foram as estações que apresentaram maior concentração de ΣETR^* . Tal fato sugere que tanto os minerais pesados que se apresentam nos sedimentos de superfície do CELCI e no mar adjacente quanto os minerais secundários, enriquecidos em Al, estão relacionados à distribuição de ETR neste sistema.

Segundo Koukina e Vetrov (2013), a elevação no conteúdo de minerais pesados detríticos pode resultar em concentrações elementares anômalas, que podem ser interpretadas, de maneira equivocada como sendo não naturais.

Com a finalidade de verificar de que forma diversos parâmetros independentes atuam na distribuição dos ETR no CELCI realizou-se uma modelagem através da regressão múltipla linear. Entre os principais objetivos desta análise de dados estão: (1) verificar se os minerais pesados detríticos presentes sobretudo nas estações R1, 4A e no mar adjacente ao norte e ao sul da área de estudo exercem influência na distribuição de ETR observada, provocando o aumento de seus fatores de enriquecimento nas referidas estações; (2) averiguar a influência dos conteúdos de matéria orgânica e de carbonato biodetrítico nos valores observados de ETR; (3) verificar se as dispersões multivariadas conseguem explicar satisfatoriamente a variação nos conteúdos de ETR no sistema utilizando como regressores de variáveis independentes e não autocorrelacionadas; e (4) apurar se os valores observados são naturais, com base na variação dos parâmetros preditores.

Os regressores utilizados foram o Al, o Hf, e os conteúdos de matéria orgânica e carbonato biodetrítico. Embora contenham ETR em quantidades não negligenciáveis, os carbonatos e a matéria orgânica normalmente provocam um efeito de diluição nos teores destes elementos nos sedimentos marinhos (UM et al., 2013; FRESLON et al. 2014).

A modelagem foi executada para cada um dos ETR^* e também para ΣETR^* .

Foi realizado o teste para constatar a ausência de redundância entre as variáveis preditoras, conforme descrito no item 4.4.8.1. Os valores de redundância obtidos foram de 3,2% (Zr x carbonato), 6,8% (Al x Zr), 11,6% (matéria orgânica x carbonato), 25% (Zr x matéria orgânica), 43,6% (Al x carbonato) e 50,4% (Al x matéria orgânica), o que valida as variáveis explicatórias para utilização no modelo.

A figura 61 apresenta a dispersão dos valores observados para cada um dos ETR* e para $\sum$ ETR* contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio, háfnio, matéria orgânica e carbonato biodetrítico, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente.

A figura 62 mostra a dispersão dos resíduos em torno do modelo de regressão múltipla linear aplicado de forma que é possível observar a homocedasticidade (variância constante) em todos os modelos avaliados. O resultado do teste de Shapiro-Wilk (valor de p) para distribuição normal dos resíduos, assim como o diagrama de frequência dos resíduos para cada um dos ETR e para $\sum$ ETR* também está contido na figura 62. Os resíduos não apresentaram normalidade apenas para os parâmetros La, Tb e Tm. A distribuição das frequências de valores dos resíduos, entretanto, indica não haver tendência na distribuição destes. A verificação de independência dos resíduos foi feita através do teste de Durbin Watson (dw). Os valores críticos para 4 variáveis, n=34 e $p < 0,05$ foram $dL=1,208$ e $dU=1,728$. O referido teste atestou independência para as variáveis Gd, Tb, Tm e Lu, e mostrou-se inconclusivo para as demais variáveis, sendo que os valores de dw, sempre próximos ao valor crítico superior para tais variáveis, apresentam tendência à independência.

As estações do mar adjacente à barra de Icapara mostraram, para praticamente todos os ETR*, valores observados levemente superiores aos valores obtidos através da modelagem de regressão múltipla. Com relação ao mar adjacente à barra de Cananéia, a maior parte das estações exibiu conteúdos de ETR* inferiores aos valores modelados. Tal fato pode resultar da dessorção (liberação) que esses elementos sofrem a partir dos sedimentos para as águas nas regiões onde ocorrem salinidades médias, e nova adsorção, com consequente floculação, coagulação e deposição em regiões onde as salinidades se mostram mais altas, como Sholkovitz (1993), Sholkovitz (1995), e Sholkovitz e Szymczak (2000) sugeriram que acontecesse nas zonas estuarinas de mistura como efeito da complexação ETR-carbonato durante a interação entre águas estuarinas de maior salinidade com sedimentos e partículas em suspensão.

Lawrence e Kamber (2006), analisando a composição em ETR (exceto Eu) e Y dissolvidos nas águas do estuário Angra de Elimbah em Queensland ao longo do gradiente de salinidade mostraram que, após os ETR sofrerem forte remoção das águas para as partículas e sedimentos nas regiões de salinidade inferior a 1, estes são novamente liberados

para as águas em salinidades próximas a 10, sofrendo nova adsorção em salinidades próximas a 15. Tais autores evidenciaram que tanto a dessorção nas regiões de salinidade média quanto a readsorção nas regiões de maior salinidade seguem o padrão $ETRL > ETRI > ETRP$. Lawrence e Kamber (2006) ainda evidenciaram que tal processo contribui para o fracionamento entre os ETRL e ETRP dissolvidos, o que provavelmente também gera tal fracionamento nos sedimentos de baixa granulometria.

A variação da salinidade entre os valores de 0 a 15 ocorre na região norte da área de estudo, entre a desembocadura do canal do Valo Grande e a barra de Icapara, com o gradiente de salinidade aumentando rapidamente no mar adjacente, o que contribui para o entendimento que o processo relatado por Lawrence e Kamber (2006) ocorre de forma mais acentuada na região norte da área de estudo, e pode levar a um leve enriquecimento de ETR principalmente nas estações onde há maior ocorrência de sedimentos finos no mar adjacente à barra de Icapara.

Uma outra possibilidade para explicar valores levemente superiores em ETR no mar adjacente ao norte é a ocorrência de minerais pesados com composição diferente daqueles que ocorrem no mar adjacente ao sul do sistema, o que também pode causar enriquecimento como evidenciado pela análise de regressão múltipla.

O enriquecimento de Th em relação ao ΣETR^* evidenciada nas estações MY3 e principalmente na estação MY2 pode sugerir essa presença diferenciada de minerais pesados. Estudos mineralógicos específicos se fazem necessários, no entanto, para verificar o grau de influência de uma possível diferença na composição mineralógica entre os referidos setores, e de uma possível dessorção e posterior readsorção sofrida pelos ETR no estuário, visto que tal processo deve ocorrer na região norte de uma forma mais acentuada que na região sul.

Destacam-se nos diagramas de dispersão as estações R6 e 13, sendo que a primeira apresentou valores observados superiores aos modelados para todos os ETR, e a estação 13 apresentou valores observados inferiores aos modelados para todos os ETR, com exceção do Tm. A estação R6 está situada numa região de deposição de sedimentos finos no rio Ribeira de Iguape. Os valores de pH alcalinos apresentados nas águas do rio contribuem para a retenção de ETR e também de metais traço, entretanto os resultados da regressão múltipla sugerem um leve enriquecimento para os ETR nesta estação, utilizando as quatro variáveis preditoras selecionadas. A estação 13, localizada na região que separa a baía de Trapandé do canal do Ararapira, é a estação que recebe maior influência da sub-bacia de drenagem dos Rios das Minas, Itapitanguí, Taquari e Mandira. Diferentemente do rio Ribeira de Iguape, que contribui apenas com o aporte de materiais particulados finos para o sistema devido ao seu relevo plano, com cotas inferiores a 10 metros nos 100 km que antecedem sua foz, estes

rios contribuem com partículas mais grosseiras para o estuário, o que devido à diferença mineralógica, pode causar um efeito de diluição nos teores de ETR em comparação com os sedimentos obtidos em outras regiões do estuário.

A estação Pedra do Tombo apresentou, de forma geral, valores observados superiores aos valores modelados para os ETRL e ETRI. Tal situação inverteu-se para os ETRP, indicando um amplo fracionamento entre os ETR nos sedimentos desta estação. Tal ocorrência está provavelmente associada ao fato de os ETRP formarem complexos mais solúveis com carbonatos que os ETRL e ETRI, o que torna a região de baixa salinidade do estuário um local onde ocorre intenso fracionamento entre os ETR.

A estação 15, que apresentou valores para todos os ETR* abaixo do previsto pela reta de regressão nas dispersões contra o alumínio e superiores ao esperado pela reta de regressão nas dispersões contra o zircônio, mostrou-se sempre dentro do intervalo de confiança de 95% através da modelagem de regressão múltipla. Isso provavelmente está associado aos altos teores de carbonato apresentados pela amostra e os efeitos de diluição que ele provoca.

Figura 61. Dispersão dos valores observados para: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G); térbio (H), túlio (I) itérbio (J) e lutécio (K), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio, háfnio, matéria orgânica e carbonato biodetrítico, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente.

Figura 62. Dispersão dos resíduos em torno do modelo de regressão múltipla linear aplicado: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F); gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (H), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio, háfnio, carbonato biodetrítico e matéria orgânica, nos sedimentos de superfície no CELCI e mar adjacente.

A tabela 31 contém os parâmetros estatísticos obtidos na análise de regressão múltipla linear dos sedimentos de superfície na área de estudo. O valor de p do teste F de significância global foi menor que 0,0001 para $\sum \text{ETR}^*$ e também para todos os ETR^* , indicando que ao menos uma variável do modelo está relacionada com os conteúdos de ETR observados, com pelo menos 99,99% de probabilidade, validando os modelos.

O valor p dos testes de significância individuais indica evidências estatísticas de que há relação entre os valores de todos os ETR^* com o Al. O mesmo ocorreu para o elemento Hf, com exceção do ETRP Tm. A matéria orgânica não apresentou significância na modelagem de para nenhum ETR^* . Com relação ao carbonato biodetrítico, este apresentou valores significativos para todos os ETRL e ETRI, mas dentre os ETRP ele foi significativo apenas para o elemento Yb.

Os valores de R^2 múltiplo, obtidos para $\sum \text{ETR}^*$ e para cada ETR^* variaram pouco entre cada modelo (de 0,88 para o Tb a 0,97 para o Sm), com exceção do Tm, para o qual a explicabilidade da dispersão de dados foi de apenas 58% (R^2 múltiplo de 0,58).

Os valores de b^* mostram que o Al e o Hf exercem influência positiva na distribuição das concentrações de todos os ETR, enquanto a matéria orgânica altera de forma não significativa. Confirma-se que o carbonato age como um diluidor nas amostras de sedimentos de superfície observadas neste estudo. O Al exerce um papel mais importante que o Hf para os elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Tm, e o Hf exerce maior influência que o Al na distribuição dos elementos Yb e Lu.

Freslon et al. (2014), conduzindo um estudo que analisou ETR na matéria orgânica sedimentar, concluiu que a fração de ETR ligados a este tipo de material não é negligenciável. Tal autor encontrou valores de médios de $\sum \text{ETR}$ de $109 \pm 86 \text{ mg kg}^{-1}$. Se consideramos a média obtida para este trabalho para as amostras de sedimentos de superfície, de $93,3 \pm 73,68$ (média $\pm$ desvio padrão), temos valores muito próximos aos relatados por Freslon et al. (op. cit.), o que pode implicar nos resultados praticamente não significativos para a matéria orgânica na determinação da modelagem de todos os ETR.

Os resultados obtidos indicam que o método de regressão múltipla linear é uma boa ferramenta para a normalização de sedimentos complexos e que apresentam grande heterogeneidade composicional e mineralógica, sendo fundamental que seus requisitos estatísticos sejam atendidos.

Os valores normalizados de ETR* mostram um padrão geral de depleção em relação aos valores sugeridos para a crosta continental superior. Exceções para este padrão ocorreram nas estações R6, MY2, MY3, MY4 e Pedra do Tombo, na região norte, e nas estações 15 e MC2 na região sul do CELCI (tabela 32).

Tabela 32. Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas amostras de sedimentos de superfície obtidas no CELCI e mar adjacente.

Amostra	[La] _{UCC}	[Ce] _{UCC}	[Nd] _{UCC}	[Sm] _{UCC}	[Eu] _{UCC}	[Gd] _{UCC}	[Tb] _{UCC}	[Tm] _{UCC}	[Yb] _{UCC}	[Lu] _{UCC}
R1	0,79	0,74	0,84	0,73	0,45	0,62	0,63	0,58	0,55	0,60
R2	0,36	0,32	0,41	0,35	0,37	0,40	0,41	0,29	0,22	0,23
R3	0,26	0,25	0,27	0,24	0,29	0,27	0,27	0,20	0,15	0,16
R4	0,94	0,87	1,20	0,97	0,61	1,08	1,12	1,08	1,05	1,13
R6	2,28	2,12	1,77	1,73	2,01	1,69	1,44	1,43	1,42	1,51
MY1	0,48	0,48	0,51	0,50	0,59	0,49	0,45	0,52	0,56	0,48
MY2	1,44	1,41	1,50	1,51	1,12	1,64	1,55	1,51	1,49	1,66
MY3	1,69	1,62	1,97	1,70	1,12	1,73	1,50	1,51	1,51	1,73
MY4	1,23	1,18	1,61	1,32	0,95	1,33	1,17	0,98	0,87	0,90
1	0,43	0,40	0,53	0,35	0,24	0,33	0,27	0,39	0,46	0,48
2	0,73	0,68	0,90	0,75	0,82	0,68	0,49	0,53	0,55	0,48
3	0,25	0,19	0,28	0,35	0,21	0,30	0,26	0,25	0,25	0,28
4	0,23	0,23	0,27	0,26	0,24	0,20	0,12	0,14	0,15	0,16
4A	0,98	0,96	1,11	1,02	0,51	0,96	0,86	0,83	0,82	0,90
5	0,26	0,24	0,30	0,29	0,15	0,27	0,25	0,25	0,26	0,28
P. Tombo	2,11	2,18	2,29	1,99	2,20	1,86	1,51	1,37	1,29	0,80
6	0,16	0,15	0,14	0,17	0,17	0,14	0,09	0,13	0,15	0,20
7	0,70	0,67	0,82	0,73	0,77	0,69	0,58	0,54	0,52	0,57
8	0,81	0,82	0,93	0,87	0,73	0,83	0,71	0,68	0,67	0,76
9	0,21	0,19	0,26	0,23	0,22	0,27	0,30	0,23	0,20	0,24
10	0,11	0,10	0,13	0,11	0,15	0,09	0,05	0,11	0,13	0,10
11	0,51	0,48	0,68	0,49	0,38	0,48	0,44	0,45	0,46	0,46
12	0,41	0,40	0,44	0,43	0,44	0,41	0,35	0,33	0,32	0,45
13	0,81	0,71	0,89	0,96	0,78	0,91	0,84	0,76	0,72	0,72
14	0,43	0,46	0,45	0,47	0,41	0,48	0,48	0,37	0,31	0,34
15	1,09	1,10	0,96	1,20	1,22	1,11	1,09	0,93	0,84	0,95
16	0,52	0,54	0,48	0,59	0,55	0,55	0,49	0,44	0,42	0,52
17	0,24	0,15	0,22	0,18	0,09	0,13	0,07	0,12	0,15	0,17
18	0,09	0,08	0,20	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,08	0,12
MC1	0,49	0,50	0,48	0,45	0,68	0,45	0,41	0,41	0,42	0,49
MC2	1,75	1,64	1,78	1,76	1,12	1,81	1,62	1,72	1,77	1,92
MC3	0,52	0,47	0,46	0,48	0,41	0,50	0,47	0,49	0,49	0,73
MC4	0,35	0,33	0,29	0,32	0,25	0,38	0,41	0,38	0,37	0,45
MC5	0,57	0,49	0,55	0,50	0,37	0,51	0,45	0,57	0,64	0,77

Para as estações que apresentaram enriquecimento de ETR com relação à crosta continental superior apontadas acima, é possível verificar através dos padrões de distribuição de [ETR]_{UCC} obtidos para os diferentes setores do CELCI (figura 63) que as amostras obtidas nas estações R6 e Pedra do Tombo apresentaram uma marcante anomalia positiva de Eu, enquanto a estação 15 exibiu uma anomalia positiva menos pronunciada. As estações MC2,

MY2, MY3, MY4 apresentaram fortes anomalias negativas para o Eu. São observáveis anomalias negativas de Eu ocorrendo também nas estações R1, R4, MY4, 1, 3, 4A, 5, 8, 9, 11, 13, 14, 17, MC4, MC4 e MC5, estas, porém, com conteúdos menores de ETR que os valores da crosta continental superior. Considerando-se os sedimentos de superfície coletados, 59% das amostras apresentaram anomalias negativas de Eu.

Anomalias positivas de Ce foram verificadas para as estações R6, Pedra do Tombo, 14, 15 e 16.

Figura 63. Padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) para os sedimentos de superfície amostrados nos diferentes setores do CELCI: rio Ribeira de Iguape (A), mar adjacente ao norte (B), mar Pequeno/Iguape (C), mar de Cananéia e baía de Trapandé (D), canal do Ararapira (E), e mar adjacente ao sul (F).

Anomalias de Ce e Eu, e razões $[La/Sm]_{UCC}$, $[La/Yb]_{UCC}$, $[Sm/Yb]_{UCC}$, $[Sm/Nd]_{UCC}$ foram quantificadas como estipulado no item 4.4 e estão apresentadas na tabela 33.

Tabela 33. Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.

Amostra	$[La/Sm]_{UCC}$	$[La/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Nd]_{UCC}$	$[Ce/Ce^*]_{UCC}$	$[Eu/Eu^*]_{UCC}$
R1	1,07	1,42	1,32	0,87	0,91	0,68
R2	1,02	1,62	1,58	0,86	0,84	1,00
R3	1,06	1,67	1,57	0,90	0,95	1,15
R4	0,97	0,89	0,92	0,81	0,82	0,61
R6	1,32	1,60	1,21	0,98	1,05	1,21
MY1	0,94	0,86	0,91	0,99	0,98	1,20
MY2	0,95	0,97	1,02	1,01	0,97	0,80
MY3	0,99	1,12	1,12	0,86	0,91	0,72
MY4	0,93	1,40	1,52	0,82	0,87	0,78
1	1,22	0,93	0,76	0,66	0,87	0,71
2	0,97	1,33	1,37	0,83	0,86	1,21
3	0,71	1,00	1,41	1,27	0,72	0,66
4	0,88	1,48	1,68	0,96	0,94	1,07
4A	0,96	1,20	1,25	0,92	0,94	0,56
5	0,91	1,01	1,11	0,95	0,87	0,56
P. Tombo	1,06	1,63	1,54	0,87	1,01	1,18
6	0,92	1,06	1,16	1,25	0,99	1,17
7	0,96	1,35	1,41	0,88	0,90	1,11
8	0,93	1,21	1,30	0,94	0,97	0,88
9	0,91	1,08	1,18	0,88	0,83	0,90
10	0,94	0,80	0,85	0,87	0,84	1,49
11	1,04	1,12	1,08	0,72	0,85	0,78
12	0,95	1,26	1,33	0,97	0,97	1,07
13	0,85	1,13	1,33	1,08	0,85	0,84
14	0,93	1,40	1,51	1,05	1,04	0,87
15	0,91	1,30	1,42	1,25	1,06	1,01
16	0,89	1,25	1,41	1,22	1,06	0,98
17	1,39	1,59	1,14	0,81	0,64	0,64
18	0,91	1,06	1,17	0,49	0,63	1,06
MC1	1,10	1,19	1,07	0,94	1,01	1,56
MC2	1,00	0,99	0,99	0,99	0,93	0,65
MC3	1,07	1,05	0,98	1,05	0,95	0,84
MC4	1,09	0,96	0,88	1,13	1,00	0,73
MC5	1,15	0,90	0,78	0,90	0,87	0,76

Para avaliar o grau de relação linear entre as variáveis expostas na tabela 33 realizou-se uma matriz de coeficientes de correlação de Pearson para tais parâmetros (tabela 34). A partir dos resultados obtidos, foram plotados na forma de diagramas de dispersão diversas das variáveis listadas, além de parâmetros que podem influenciar nos seus valores, como

conteúdo de matéria orgânica e a razão Hf/Al, para verificar os padrões de distribuição individuais e poder relacionar tais padrões a variáveis qualitativas ordinais, como por exemplo o grau de seleção dos sedimentos. Tais diagramas de dispersão são apresentados na figura 64.

Tabela 34. Matriz de coeficientes de correlação de Pearson das razões de ETR e características texturais dos sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.

	[La/Sm] _{UCC}	[La/Yb] _{UCC}	[Sm/Yb] _{UCC}	[Sm/Nd] _{UCC}	[Ce/Ce*] _{UCC}	[Eu/Eu*] _{UCC}	Mat. Org.	Carbonato	Areia	Silte	Argila
[La/Sm] _{UCC}	1,00										
[La/Yb] _{UCC}	0,29	1,00									
[Sm/Yb] _{UCC}	-0,34	0,80*	1,00								
[Sm/Nd] _{UCC}	-0,36	-0,06	0,17	1,00							
[Ce/Ce*] _{UCC}	-0,04	0,13	0,15	0,54	1,00						
[Eu/Eu*] _{UCC}	-0,01	0,20	0,18	0,06	0,30	1,00					
Mat. Org.	0,06	0,26	0,20	0,07	0,24	0,03	1,00				
Carbonato	-0,16	0,05	0,14	0,31	0,40	0,27	0,34	1,00			
Areia	-0,07	-0,43	-0,36	-0,11	-0,33	-0,26	-0,72*	-0,53	1,00		
Silte	0,07	0,42	0,35	0,12	0,33	0,25	0,73*	0,53	-1,00*	1,00	
Argila	0,06	0,43	0,37	0,09	0,32	0,31	0,69*	0,49	-0,97*	0,96*	1,00

Correlações marcadas em vermelho: nível de significância $p < 0,05$.

Correlações marcadas em vermelho, com asterisco: nível de significância $p < 0,001$.

Valores para a razão $[La/Sm]_{UCC}$, representando o fracionamento entre ETRL e ETRI, variaram de 0,71 a 1,39, com média de 1,00 e mediana de 0,96. Valores maiores que 1,00 foram observados em 38% das amostras, nas estações R1 (1,07), R2 (1,02), R3 (1,06), R6 (1,32), 1 (1,22), Pedra do Tombo (1,06), 11 (1,04), 17 (1,39), MC1 (1,10), MC2 (1,00), MC3 (1,07), MC4 (1,09) e MC5 (1,15). Observa-se que enquanto as estações do mar adjacente à barra de Icapara apresentaram valores inferiores a 1,00, as estações do mar adjacente à barra de Cananéia apresentaram valores superiores a 1,00.

A razão $[La/Yb]_{UCC}$, que representa o fracionamento entre ETRL e ETRP apresentou valores entre 0,80 e 1,67, com média de 1,20 e mediana de 1,16. Valores maiores que 1,00 foram verificados em 76% das amostras, nas estações R1, R2, R3, R6, MY3, MY4, 2 a 9, 11 a 18, MC1 e MC3. Valores menores que 1,00 foram observados nas estações R4 (0,89), MY1 (0,86), MY2 (0,97), 1 (0,93), 10 (0,80), MC2 (0,99), MC4 (0,96) e MC5 (0,90). De acordo com Goldstein e Jacobsen (1988), o input terrígeno através dos rios para os oceanos é depletado em ETRP em relação aos ETRL, o que corrobora com valores menores que 1,00 sendo obtidos apenas em algumas estações do mar adjacente ao norte e ao sul do sistema, e nas estações internas sob grande influência das barras. A razão $[La/Yb]_{UCC}$ apresentou coeficientes de correlação significativos positivos, embora fracos, com os teores de silte ($r=$

0,42, tabela 34) e argila ($r=0,43$, tabela 34). Valores de $[La/Yb]_{UCC}$ mais elevados para as estações do mar adjacente ao norte do estuário corroboram com a hipótese de que estas encontram-se levemente enriquecidos em ETR devido ao processo de dissolução em salinidades médias e readsorção em salinidades maiores, o que provoca maior fracionamento dos ETR, com enriquecimento dos ETRP nas águas e consequente enriquecimento de ETRL nos sedimentos e nas partículas suspensas.

Valores da razão $[Sm/Yb]_{UCC}$, que representa o fracionamento entre os ETRI e os ETRP, variaram de 0,76 a 1,68, com valor médio de 1,21 e mediana de 1,20. A distribuição dos valores apresentou similaridade com aqueles obtidos para a razão $[La/Yb]_{UCC}$, verificando-se valores acima de 1,00 para 76% das amostras, nas estações R1, R2, R3, R6, MY2, MY3, MY4, 2 a 9, 11 a 18 e MC1. Valores menores que 1,00 foram observados nas estações R4 (0,92), MY1 (0,91), 1 (0,76), 10 (0,85), MC2 (0,99), MC3 (0,98), MC4 (0,88) e MC5 (0,78). As razões $[La/Yb]_{UCC}$ e $[Sm/Yb]_{UCC}$ apresentaram forte correlação ($r=0,80$, tabela 34, figura 64 A), indicando que, de maneira geral, as mesmas amostras que exibem enriquecimento de ETRL com relação aos ETRP também apresentam teores relativos de ETRI maiores que os de ETRP. A razão $[Sm/Yb]_{UCC}$ apresentou coeficientes de correlação significativos positivos, embora fracos, com os teores de silte e argila ($r=0,35$ e $r=0,37$, respectivamente, tabela 34).

O comportamento geoquímico de Sm e Nd durante o intemperismo é difícil de ser generalizado devido aos variados níveis de resistência dos minerais portadores de ETR. O intemperismo químico intenso resulta em uma enorme mobilização de minerais e elementos menos resistentes, com consequente esgotamento de ETR (VIERS e WASSENBURG, 2004). A remoção de minerais menos sensíveis, como feldspatos, aumentaria a relação $[Sm/Nd]_{UCC}$ da rocha remanescente, com índices $[Sm/Nd]_{UCC}$ muito baixos em produtos secundários, como argilas (PRAJITH; RAO; KESSARKAR, 2015).

Sm e Nd apresentaram forte correlação nos sedimentos de superfície no CELCI ($r=0,94$, tabela 28), o que indica um comportamento geoquímico similar para tais elementos. Já as razões $[Sm/Nd]_{UCC}$ variaram amplamente e parecem ter relação com a natureza dos sedimentos, com valores variando de 0,49 a 1,27, apresentando média de 0,94 e mediana de 0,93. Valores superiores a 1,00 foram observados em 26% das amostras, nas estações MY2 (1,01), 3 (1,27), 6 (1,25), 13 (1,08), 14 (1,05), 15 (1,25), 16 (1,22), MC3 (1,05) e MC4 (1,13). Os menores valores foram observados nas estações internas do sistema que constituem os locais de intercomunicação com o mar adjacente (deltas de maré enchente): 18 (0,49), 11 (0,72), 10 (0,87) e 1 (0,66).

A razão $[Sm/Nd]_{UCC}$ apresenta coeficientes de correlação significativos, porém fracos, com $[La/Sm]_{UCC}$ ($r=-0,36$, tabela 34, figura 64 B) e $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ ($r=0,54$, tabela 34, figura 64 C).

Anomalias de Ce nos sedimentos geralmente estão relacionadas com a oxidação do Ce^{+3} ao menos solúvel Ce^{+4} em águas estuarinas e marinhas, o que tem como consequência anomalias negativas em águas estuarinas e marinhas e anomalias positivas nos sedimentos abaixo destas. Sholkovitz (1993), estudando a composição em ETR nas águas do rio Amazonas ao longo do gradiente de salinidade, indicou que esse fenômeno ocorre em duas regiões estuarinas distintas: nas regiões de baixa salinidade, onde principalmente a mudança de pH governa a oxidação de Ce^{+3} a Ce^{+4} (ELDERFIELD; UPSTILL-GODDARD; SHOLKOVITZ, 1990), menos solúvel, o que promove uma remoção mais extensa deste elemento das águas do que seus vizinhos trivalentes, sendo adsorvido aos coloides fluviais que sofrerão floculação e coagulação estuarinas nas zonas de mistura; e nas regiões mais salinas (salinidade > 20) onde a oxidação do Ce^{+3} ao Ce^{+4} pode ser mediada biologicamente nos locais de maior produtividade, e as concentrações de nitrato e fosfato caem repentinamente, com uma diminuição menos pronunciada de silicato, havendo aumento nas concentrações de clorofila-a.

Os valores observados de $[\text{Ce}/\text{Ce}^*]_{\text{UCC}}$ apresentaram-se entre 0,63 e 1,06, com média de 0,91 e mediana de 0,92, sendo que os maiores foram exibidos nas estações R6 (1,05), Pedra do Tombo (1,01), 6 (0,99), 14 (1,04), 15 (1,06), 16 (1,06) e MC1 (1,01). As anomalias levemente positivas observadas nas estações R6 e Pedra do Tombo estão provavelmente associadas aos processos de oxidação e adsorção de Ce^{+4} aos coloides fluviais, enquanto os valores observados nas estações 6, 14, 15 e 16 podem estar associados à oxidação do Ce^{+3} ao Ce^{+4} por mediação biológica, dado que é nestas estações onde ocorre maior produtividade no sistema, apresentando grande penetrabilidade de luz solar (baixo valor de K), baixos valores de nitrato e fosfato, aumento nos teores de COD e clorofila-a, e redução nos valores esperados de pH com relação à reta de regressão deste parâmetro pela salinidade, promovido por um provável pastejo do fitoplâncton, como sugerem os dados do capítulo 5.2. Anomalias negativas de Ce, apresentadas na maioria das estações podem ter duas causas diferentes, mas que podem operar simultaneamente: a remoção de Ce através da oxidação e consequente adsorção aos coloides, com deposição ao longo do rio Ribeira de Iguape, dado que este apresentou características alcalinas. Tal suposição é reforçada pelo maior valor de $[\text{Ce}/\text{Ce}^*]_{\text{UCC}}$ encontrado na estação R6 em comparação com a estação Pedra do Tombo; e a composição da rocha mãe que originou os sedimentos possuir anomalias negativas de Ce.

As anomalias de Eu apresentam uma amplitude superior às anomalias de Ce observadas no CELCI, com $[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_{\text{UCC}}$ exibindo valores entre 0,56 e 1,56, com média de 0,92 e mediana de 0,88. Anomalias negativas predominaram, ocorrendo em 59% das estações: R1 (0,68), R4 (0,61), MY2 (0,80), MY3 (0,72), MY4 (0,78), 1 (0,71), 3 (0,66), 4A (0,56), 5

(0,56), 8 (0,88), 9 (0,90), 11 (0,78), 13 (0,84), 14 (0,87), 15 (0,98), 17 (0,64), MC2 (0,65), MC3 (0,84), MC4 (0,73) e MC5 (0,76).

Anomalias positivas de Eu podem estar relacionadas a diferentes fenômenos. Anomalias fortemente positivas foram observadas nas amostras com alto teor de areia R3 (1,15), MY1 (1,20), 6 (1,17), 10 (1,49) e MC1 (1,56), todas elas com grau de seleção de moderadamente selecionadas a bem selecionadas, e podem indicar elevação nos conteúdos de feldspatos potássicos e plagioclásios nestas estações. O Eu^{+2} é compatível com este mineral durante o processo de diferenciação magmática, em contraste com os ETR trivalentes (HENDERSON, 1984). Tessler (1988), observou o aumento na concentração de grãos feldspáticos leves em sedimentos arenosos pleistocênicos da Formação Cananéia, da zona de arrebentação e da plataforma rasa na área de estudo, o que reforça a hipótese acima exposta.

$[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_{\text{UCC}}$ positivas também podem ocorrer em amostras nas quais há maior conteúdo de sedimentos finos, como por exemplo nas estações R6 (1,21), 2 (1,21) e Pedra do Tombo (1,18), que apresentaram grau de seleção de pobremente a muito pobremente selecionadas. Segundo Erel e Stolper (1993), leves anomalias de Eu nos sedimentos ocorrem como uma consequência da constante de ligação do Eu com oxi-hidróxidos ser maior que aquelas observadas para seus vizinhos Sm e Gd. Benes et al. (2003) associou anomalias positivas de Eu à baixa taxa de dissociação de compostos Eu-húmicos, em potenciais hidrogeniônicos levemente alcalinos, comuns nos estuários. Devido ao fato da matéria orgânica e os oxi-hidróxidos de ferro e manganês possuírem um importante papel adsorção de ETR e outros oligoelementos às superfícies das partículas, e ao fato do Eu apresentar maior afinidade em se ligar a estes substratos que outros ETR, como observado pelos autores acima citados, sedimentos estuarinos que apresentam quantias substanciais de argilas e disponibilidade de matéria orgânica (principalmente ácidos húmicos) tendem a exibir anomalias positivas de Eu.

Anomalias negativas de Eu nos sedimentos podem estar associadas à presença de minerais pesados, que normalmente selecionam ETR trivalentes, sobretudo ETRP, fazendo com que durante o processo de diferenciação magmática ocorra o empobrecimento de Eu devido ao Eu^{2+} possuir elevado raio iônico quando comparado aos demais ETR trivalentes. O Eu^{+3} pode, ainda, ser reduzido para Eu^{+2} , com consequente dissolução, sob fortes condições de redução. A correlação não significativa entre $[\text{Eu}/\text{Eu}^*]_{\text{UCC}}$ e a matéria orgânica sedimentar ($r=0,03$, tabela 34, figura 64 D) pode indicar que os sedimentos de superfície do CELCI podem não ter experimentado condições fortemente redutoras, o que também é evidenciado pelo alto coeficiente de correlação entre o Fe e o Al ($r=0,92$, $p < 0,001$). Verifica-se, portanto, que o

processo de redução e consequente perda de Eu dos sedimentos para a forma dissolvida por este processo tem pouca influência na distribuição deste elemento na área de estudo.

A correlação não significativa entre $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ e $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ ($r=0,30$, tabela 34) indica que os processos que provocam tais anomalias não estão relacionados. Enquanto a $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ mostra um coeficiente de correlação significativo e negativo e forte com a razão Hf/Al ($r=-0,61$, figura 64 E), indicando que anomalias negativas de Eu estão associadas à presença de minerais pesados, a $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ não possui correlação significativa com o índice Hf/Al ($r=0,06$, figura 64 F).

Figura 64. Diagramas de dispersão entre as diversas razões normalizadas de ETR: $[Sm/Yb]_{UCC} \times [La/Yb]_{UCC}$ (A), $[Sm/Nd]_{UCC} \times [La/Sm]_{UCC}$ (B), $[Sm/Nd]_{UCC} \times [Ce/Ce^*]_{UCC}$ (C), e matéria orgânica $\times [Eu/Eu^*]_{UCC}$ (D), $Hf/Al \times [Eu/Eu^*]_{UCC}$ (E) e $Hf/Al \times [Ce/Ce^*]_{UCC}$ (F) para os sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.

Minerais pesados potencialmente enriquecidos em ETR estão envolvidos nos padrões de distribuição observados para tais elementos e nos processos naturais que promovem tais padrões, como evidenciado anteriormente.

Dentre os principais minerais que provocam enriquecimento em ETR em determinados setores do estuário, a apatita e a alanita podem ser desconsideradas, pois estas são esgotadas em Th, e como foi possível observar na figura 56 B, os enriquecimentos em ETR e Th estão fortemente associados. Além disso, a alanita também possui um marcante enriquecimento em ETRL, principalmente Ce (anomalias de Ce positivas), algo que não foi evidenciado em sedimentos que apresentaram elevadas razões Hf/Al indicando a presença de minerais pesados.

O hiperstênio é um mineral pesado que incorpora preferencialmente ETRP, no entanto geralmente apresenta anomalia positiva de Eu, fato que o torna pouco provável como importante enriquecedor de ETR no sistema em estudo devido ao fato das estações enriquecidas em ETR apresentarem $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ negativas. Embora presente na maioria das amostras estudadas por Tessler (1988), as concentrações verificadas foram consideradas baixas, sendo este mineral considerado muito raro no ambiente segundo a classificação de Gianini (1987).

A ilmenita possui concentrações que são consideradas baixas em ETR (entre 10 e 200 $mg\ kg^{-1}$, aproximadamente) para os valores observados nos sedimentos enriquecidos em ETR e minerais pesados neste trabalho, e portanto é pouco provável que integre o grupo de minerais que promovem o enriquecimento de ETR nas amostras avaliadas.

A titanita, enriquecida principalmente em Ti, Ca e ETR possui baixa abundância em todo o sistema, com valores sempre inferiores a 1% da assembleia total de minerais pesados (TESSLER, 1988), e possui característica de enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP, principalmente lantânio, circunstância não observada nas amostras onde a razão Hf/Al indicou enriquecimento em minerais pesados.

Segundo os dados apresentados por Tessler (1988), a granada apresenta abundância média na região de aproximadamente 3%. Tal mineral é fortemente enriquecido em ETRP, apresenta anomalia negativa de Eu, porém positiva de Ce, circunstância não observada nos sedimentos nos quais a razão Hf/Al indica o enriquecimento de minerais pesados.

A monazita, que é enriquecida em ETR e Th, é um candidato a mineral pesado para explicar a alta abundância de ETR na área de estudo, entretanto, como evidenciado por Tessler (1988) está presente em concentrações baixas, constituindo geralmente menos que 0,5% da assembleia total de minerais pesados nas regiões que apresentam enriquecimento em ETR na área de estudo. Leve enriquecimento de ETRL e elevação nos teores de P total também podem ser esperados em estações onde a razão Hf/Al indica o enriquecimento de minerais pesados caso a monazita seja um importante mineral atuando no enriquecimento de ETR. É possível verificar através do diagrama de dispersão da concentração de P total contra os conteúdos de silte + argila (figura 37 A), do diagrama de dispersão da concentração de P

total contra o alumínio (figura 38 D) e do mapa gráfico exibindo os FE_{UCC} para o P total (figura 39) um leve enriquecimento nos conteúdos de P total para as estações MY2, MY3 e MY4, no mar adjacente à barra de Icapara, e também nas estações MC2 e MC3 no mar adjacente à barra de Cananéia. Contudo, de tais estações, a única que não se apresenta enriquecida em P org. é a estação MY2, como é possível evidenciar pela figura 37 C e D. Tal estação apresenta enriquecimento de Th com relação aos ETR, como evidenciado na figura 56 B, o que é uma característica da monazita em relação à zirconita.

A zirconita, um mineral presente em muitas rochas ígneas como produto primário da cristalização, em rochas metamórficas como grãos recristalizados, e em rochas sedimentares como grãos detríticos, é o principal candidato a mineral pesado atuante nos enriquecimentos de ETR observados neste estudo. Ela possui conteúdo enriquecido em ETR, Th e U, com anomalia negativa para o elemento Eu e enriquecimento em ETRP em relação aos ETRL. O coeficiente de correlação significativo, positivo e forte entre Th e U ($r=0,80$, tabela 28, figura 47 D) e correlações com coeficientes $> 0,92$ para todos os ETR com o Th, com exceção do Eu ($r=0,88$, tabela 28) reforçam esta suposição. A zirconita é também um mineral que apresenta elevação nos teores $[Lu]_{UCC}$ com relação ao $[Yb]_{UCC}$, $[Tm]_{UCC}$ e $[Tb]_{UCC}$ fato que foi observado em todas as amostras que apresentaram razões Hf/Al indicando enriquecimento de minerais pesados. No trabalho de Tessler (1988), a zirconita esteve presente em todas as amostras, tanto na Formação Cananéia, nos cordões litorâneos, faixas intermarés, zonas de arrebenção (0 a 10 m de profundidade), como da plataforma rasa (10 a 50 metros de profundidade) da região estudada, compondo em média 22% da assembleia total de minerais pesados.

Como resultado, a zirconita, contendo quantidades consideráveis Th e U, é o mineral pesado que provavelmente atua mais intensamente na distribuição das concentrações de ETR nos sedimentos da área de estudo, podendo haver contribuições eventuais de monazita devido à sua alta concentração em ETR, com enriquecimento de Th em relação aos ETR quando comparada à zirconita, o que leva à pequena diferença no diagrama ETR x Th, como verificado anteriormente, e também pequenas quantidades de granada, entretanto não o suficiente para elevar os valores de $[Ce/Ce^*]_{UCC}$, que se apresentam negativos em todas as amostras nas quais a razão Hf/Al indica enriquecimento de minerais pesados.

Tabela 35. Sumário de alguns minerais pesados enriquecidos em ETR com ocorrência reportada nos sedimentos da região da área de estudo.

Mineral Pesado	Conteúdo médio encontrado na região (%) ^a	Concentração de Σ ETR ^b	Outros elementos maiores na composição ^b	Outras características ^b
Alanita	-	aprox. 18%	Ca; Al; Fe; Si	Enriquecimento em ETRL, especialmente La e Ce
Apatita	-	entre 1 e 12%	Ca:40% ; P:18	Enriquecimento em ETRL, anomalia negativa de Eu, e anomalia positiva de Ce
Augita	< 0,5%	aprox. 1%	Ca; Mg; Fe; Si; Al	Enriquecimento em ETRP, anomalia positiva de Eu
Granada	aprox. 3,0%	entre 0,5 e 4%	Mg; Ca; Fe; Al; Cr	Forte enriquecimento em ETRP, anomalia negativa de Eu e positiva de Ce
Hiperstênio	< 2%	aprox. 2%	Mg:10%; Fe:25%; Si:25%	Enriquecimento em ETRP, anomalia positiva de Eu
Hornblenda	aprox. 15%	-	Si; Al; Ca; Fe; Mg	Enriquecimento em ETRI, seguidos de ETRL
Ilmenita	aprox. 1,5%	entre 10 e 200 mg kg ⁻¹	Fe:37% ; Ti:32%	Enriquecida igualmente em todos os ETR
Monazita	< 0,5 %	aprox. 56%	Th: 5% ; P:13%	Enriquecimento em ETRL, especialmente o La, e anomalia negativa de Eu
Titanita	< 0,5 %	aprox. 4%	Ti:18% ; Ca: 19%	Forte enriquecimento em ETRL
Zirconita	aprox. 22%	aprox. 4%	Zr:43%, Hf: 5%; Si:15%	Enriquecimento em ETRP, anomalia negativa de Eu

^a conteúdo relativo de cada mineral pesado, considerando-se a assembleia total de minerais pesados. Valores calculados a partir do estudo de Tessler (1988); ^b a composição em Σ ETR e outros elementos maiores dos minerais foram obtidas em “*Mineralogy Data Base*” (www.mindat.org/index), Yang et al. (2002) para apatita, de Jang e Naslund (2003) e Karimpour et al. (2009) para ilmenita, e complementados com observações de Clark (1984).

Para complementar a avaliação dos teores, fracionamento e anomalias de ETR obtidos neste estudo, os dados obtidos foram comparados com os relatados para outros sistemas costeiros no Brasil e no mundo. Intervalos para concentrações de Σ ETR e valores das razões $[La/Yb]_{UCC}$, $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ e $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ são apresentados na tabela 36. Os dados apresentados nos trabalhos relacionados na referida tabela foram transformados, quando necessário, para a normalização através dos valores da crosta continental superior, com o objetivo de torná-los diretamente comparáveis aos valores apresentados neste trabalho. Para contextualizar os resultados apresentados, serão descritas sucintamente nos próximos parágrafos as características observadas nas referências contidas na tabela 36.

Em um estudo realizado no Sistema Estuarino de Santos por Oliveira et al. (2007) foram analisados sedimentos de superfície em um dos rios que drenam a serra do Mar para o estuário (rio Mogi), amostrados em uma região sob influência de plantas industriais que produzem fertilizantes. Oliveira et al. (op. cit.) conseguiu distinguir os sedimentos contaminados por fosfogesso, um subproduto do processo de produção de ácido fosfórico, através da assinatura química em ETR deste subproduto presente nos sedimentos a jusante de suas áreas de estocagem. Para comparação neste capítulo foram compilados apenas os dados dos sedimentos caracterizados como não contaminados pelo fosfogesso, sendo que os valores de ETR, suas razões e anomalias, apresentados nos sedimentos que se mostraram contaminados, serão abordados no capítulo 5.5. A fonte de sedimentos é de rochas metamórficas de composição granítica do período Pré Cambriano. Devido à pequena área estudada, a variabilidade nos teores de Σ ETR foi considerada baixa (60 mg kg^{-1}), entretanto, foi observado alto grau de fracionamento entre ETRL e ETRP através da razão $[La/Yb]_{UCC}$. As anomalias de Ce foram sempre positivas, provavelmente ocasionadas pela oxidação do Ce^{+3} ao Ce^{+4} na interface do rio com o estuário, e as anomalias de Eu se mostraram constantemente negativas, um típico sinal crustal granítico. Segundo os autores, o mineral zirconita age como principal carreador de ETR.

Marmolejo-Rodrigues et al. (2007) determinaram ETR, Al e Fe em 35 amostras de sedimento do rio e Sistema Estuarino de Marabasco (México), localizado em uma zona tectônica ativa da placa de Cocos, nas proximidades do vulcão de Colima. Na bacia hidrográfica do rio Marabasco há uma mina de ferro e os sedimentos são enriquecidos com oxi-hidróxidos de ferro. Os valores médios observados pelos autores para Σ ETR foram de $86,9 \text{ mg kg}^{-1}$ para os sedimentos do rio e $95,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para os sedimentos estuarinos. Tais autores consideraram tais valores baixos em comparação com outros sistemas costeiros tropicais. Os valores de $[La/Yb]_{UCC}$ mostraram enriquecimento em ETRP na maior parte das amostras. Anomalias positivas de Eu, normalmente encontradas em regiões tectônicas e vulcânicas não foram observadas, com exceção de 3 estações que apresentaram conteúdos

de ETR muito baixos, e os autores admitiram que as $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ negativas, mais pronunciadas no sistema estuarino, são resultado do intemperismo de rochas intrusivas de depósitos de minério de ferro observados por outros autores. Houve uma variabilidade bastante pequena nas $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ encontradas, que não foram calculadas nem discutidas por Marmolejo-Rodrigues et al. (op. cit.). Tais autores salientaram que as correlações dos ETR com o Al para os sedimentos do rio se mostraram crescentes, porém fracas, ao longo da série do lantânio ($r=-0,20$ para La e $r=0,40$ para Lu), enquanto os coeficientes de correlação dos ETR com o Fe apresentaram-se decrescente ao longo da série ($r=0,72$ para La e $r=0,28$ para Lu).

Em um estudo conduzido por Prego et al. (2009) avaliou a abundância e distribuição dos ETR e suas assinaturas na Ria de Vigo a partir de 50 amostras de sedimentos de superfície relacionando-as à formação geológica em sua bacia hidrográfica. A Ria de Vigo é um exemplo clássico do termo “ria” como “um vale entalhado onde a zona estuarina pode se mover de acordo com as mudanças climáticas”. A bacia de drenagem deste sistema é dominada por granitos, gnaisses, mica-xistos e quartzitos de idade Pré Cambriana–Paleozóica, e o aporte de água doce ocorre principalmente através do rio Octavén, com fluxo anual médio de $17 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Os valores de ΣETR variaram amplamente, com valores bastante baixos ($2,0 \text{ mg kg}^{-1}$) relacionados com a diluição devido aos altos níveis de biogênese carbonatada (31% de Ca), e valores próximos a 200 mg kg^{-1} sendo observados na região intermediária do estuário. A razão $[La/Yb]_{UCC}$ mostrou enriquecimento em ETRL para a maioria das amostras. $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ negativas, observadas para a maior parte das amostras foram atribuídas à origem ígnea dos sedimentos. $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ mostraram-se negativas, entretanto não foram calculadas nem discutidas pelos autores.

Prajith, Rao e Kessarkar (2015) determinaram ETR, Y, Fe, Al e Mn, além de parâmetros mineralógicos, em quatro perfis de sedimentos recuperados no canal principal do estuário do Mandovi (oeste da Índia). O rio Mandovi é o maior rio do estado de Goa, possuindo uma descarga que varia grandemente devido às monções, sendo de aproximadamente $258 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período chuvoso e apenas $6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ durante o período de seca, o que faz com que o estuário atue como uma extensão do rio durante o período de maior aporte de águas continentais e como uma extensão do mar no período mais seco. Os mangues dominam a região costeira e a produtividade no estuário é baixa no período chuvoso e abundante durante o período seco. A região possui uma importante atividade industrial voltada para a mineração, e minérios de Fe-Mn trazidos das minas são estocados nas margens do alto estuário, de onde seguem em barcas para o porto. Todo o território de Goa é coberto por rochas de idade Arqueana - Proterozóica com uma pequena parte de rochas do Cretáceo Superior - Eoceno Inferior. Dominam os xistos de rochas metamórficas, gnaisses com basaltos magnesianos e komatiitos com rochas metavulcânicas e metassedimentares. Os autores indicam que fortes

correlações de ΣETR com as argilas, os siltes e o Al indicam que a principal contribuição em ETR se dá através do aporte terrígeno. O testemunho localizado próximo aos depósitos de minérios apresenta os maiores valores de Fe, Mn e ΣETR , entretanto o Fe apresenta baixas correlações e o Mn apenas correlações moderadas com a ΣETR . Prajith, Rao e Kessarkar (op. cit.) sugeriram duas hipóteses para tal observação: (a) como o decaimento das concentrações de Fe e Mn corresponde com o aumento em carbono orgânico e Al em direção ao topo do perfil sedimentar, o decréscimo de ΣETR oriundo do minério de Fe-Mn é compensado pelo aumento do suprimento de ΣETR de origem terrígena e orgânica; (b) uma vez que o carbono orgânico aumenta em direção ao topo do perfil sedimentar, o Fe e o Mn podem ter se reduzido, sendo disponibilizados dos sedimentos para a coluna de água na forma dissolvida. Todas as amostras apresentaram fracionamento indicando enriquecimento de ETRP, através da razão $[\text{La/Yb}]_{\text{UCC}}$. Tais autores atribuíram anomalias positivas de Ce à presença do minério de Fe-Mn nos sedimentos e anomalias negativas resultando da redução do Ce^{+4} ao mais solúvel Ce^{+3} em setores onde há maior presença de carbono orgânico. $[\text{Eu/Eu}^*]_{\text{UCC}}$ mostraram-se sempre fortemente positivas em todos os perfis sedimentares e segundo Prajith, Rao e Kessarkar (op. cit.) podem resultar tanto da anomalia fortemente positiva apresentada pelo minério de Fe-Mn como do enriquecimento feldspático nas amostras arenosas amostradas nos setores mais externos do estuário.

Em um estudo realizado por Zhang, Gao e Chen-Tung (2014) em sedimentos de superfície da baía de Bohai (China), um procedimento de extração sequencial de quatro etapas foi utilizado para determinar a concentração de ETR e as formas químicas às quais tais elementos encontravam-se associados (solúvel em ácido, oxidável, reduzível e residual). A baía de Bohai é a segunda maior baía do mar de Bohai e recebe efluentes domésticos e industriais não apenas de Tianjin, a sexta maior cidade de China com população aproximada de nove milhões de pessoas, como também de Pequim, a segunda maior cidade Chinesa. Além disso, na costa oeste da baía está localizado o porto de Tianjin, que possui a quinta maior transferência de cargas do mundo. O aporte de água doce para a baía ocorre principalmente através do rio Haihe. Os sedimentos de fundo desta rasa baía (média de 10 m de profundidade) compreendem principalmente lama fina, mas possuem sedimentos de granulometria bastante distinta em algumas áreas. A troca de águas entre a baía de Bohai e o mar é considerada fraca, de modo que a capacidade física de auto-limpeza é muito pobre. Tais autores salientam que o uso de ETR tem crescido rapidamente tanto nas indústrias quanto na agricultura, onde provaram ampliar a capacidade de produção, sendo que, mesmo sendo considerados elementos de baixa toxicidade, algumas áreas já apresentaram contaminação por estes elementos, e seus efeitos sobre a saúde humana através da cadeia alimentar permanecem obscuros. Os valores de ΣETR encontrados pelos referidos autores

mostraram-se fortemente relacionados à distribuição granulométrica dos sedimentos, com enriquecimento nas frações de argila e silte e depleção nas amostras arenosas, o que foi atribuído à diluição causada por minerais de quartzo e carbonatos. A média para ΣETR foi de $152,1 \text{ mg kg}^{-1}$, considerando toda a área de estudo. Foi observada dominância para os ΣETR na fração residual, tanto para os sedimentos ricos em silte e argila (com a constituição média nas quatro frações sendo de 51,8% residuais, 36,0% reduzíveis, 9,2% oxidáveis e 3,1% solúveis em ácido), quanto para os sedimentos compostos majoritariamente de areias (sendo que a constituição média de ETR nas quatro frações seguiu a ordem: 79% residuais, 17,4% reduzíveis, 5,4% solúveis em ácido e 1,4% oxidáveis). Tal fato indica, segundo os autores, que a maioria destes elementos encontra-se ligada à rede cristalina de minerais nos sedimentos analisados. Zhang et al. (2014) ainda atribuiu anomalias positivas de Ce e negativas de Eu em associação com sedimentos finos.

Shynu et al. (2013) avaliou as concentrações de Al, Fe, Mn e ETR em 70 amostras de sedimentos de superfície no estuário do Zuari e na plataforma adjacente para entender suas distribuições e origens. O estuário do Zuari fica a poucos quilômetros do estuário do Mandovi, estudado por Prajith, Rao e Kessarkar (2015), e apresenta uma contribuição de água doce menor, entretanto, assim como no estuário do Mandovi, as variações na descarga são bastante grandes ao longo do ano em função das monções, com valores máximos de $147 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (durante a monção) e mínimos de $0,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (nos períodos que antecedem a monção). A configuração geológica da bacia de drenagem do rio Zuari é muito similar à apresentada para o rio Mandovi, e neste também ocorrem plantas industriais de mineração de Fe-Mn. Os conteúdos de ΣETR foram superiores aos apresentados pelo estuário do Mandovi tanto em conteúdo como em variabilidade, entretanto características comuns foram observadas quanto às fortes anomalias positivas de Eu e enriquecimento em ETRP constatado através da razão $[\text{La}/\text{Yb}]_{\text{UCC}}$. Os valores de anomalia de Ce foram geralmente positivos, e o menor valor para $[\text{Ce}/\text{Ce}^*]_{\text{UCC}}$ foi constatado na zona de mínimo oxigênio do estuário, o que foi atribuído pelos autores à redução de Ce^{+4} ao mais solúvel Ce^{+3} na interface sedimento-água, ou durante a diagênese de sedimentos ricos em matéria orgânica, provocando a liberação do Ce para a coluna de água.

Em um trabalho conduzido por Borrego et al. (2004), foram avaliadas as concentrações de ETR, Y, Sc, Th e Cu em 14 amostras de sedimentos de superfície e 2 perfis de sedimentos no estuário dos rios Tinto e Odiel (Espanha), também chamado de Ria de Huelva. A combinação de águas ácidas de minas, efluentes industriais, e águas fluviais e marinhas mostram um papel determinante no processo evolucionário das características desta região. A bacia de drenagem destes rios situa-se, em grande parte, sobre materiais paleozóicos e, mais especificamente, sobre formações do complexo vulcano-sedimentar, onde existe uma

das massas mineralizadas mais importantes da Europa. Estes minérios foram extraídos desde pelo menos 4500 anos atrás. A alteração natural dessas massas de sulfetos, juntamente com a atividade de mineração, tem sido a causa da poluição dos rios Tinto e Odiel, cujas águas apresentam altas concentrações de metais pesados e valores de pH extremamente baixos (inferiores a 3). Plantas industriais de produção de fertilizantes, fundições de cobre, fábricas de papel e depósitos de fosfogesso, bem como plantas para limpeza de agregados, estão estabelecidas ao longo das margens do estuário. Borrego et al. (op. cit.) conseguiram distinguir, através da análise dos sedimentos, aqueles que se encontravam com os conteúdos de ETR enriquecidos pela contaminação com fosfogesso. Para comparação, neste capítulo foram compilados os dados de sedimentos caracterizados como não contaminados pelo fosfogesso, sendo que os valores de ETR, suas razões e anomalias, apresentados nos sedimentos que se mostraram contaminados, serão abordados no capítulo 5.5. Os valores de ΣETR nos sedimentos de superfície foram considerados baixos pelos autores quando comparados a outros rios e estuários. O fracionamento medido pelo índice $[\text{La/Yb}]_{\text{UCC}}$ mostrou enriquecimento em ETRL em praticamente todas as amostras, com os maiores valores desta razão ocorrendo em sedimentos com baixo valor de ΣETR ($< 50 \text{ mg kg}^{-1}$). Anomalias de Ce e Eu não foram medidas pelos referidos autores.

Yusof, Akyil e Wood (2001) analisaram os conteúdos em ETR em três perfis de sedimentos em um ambiente marinho que sofre influência de despejos de efluentes domésticos e industriais no Estreito de Johore, entre Malásia e Singapura. Valores relativamente baixos de ΣETR , fracionamento $[\text{La/Yb}]_{\text{UCC}}$ indicando enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP e anomalias de Ce mais negativas nos dois testemunhos próximos à zona anóxica identificada na região foram atribuídos às descargas antrópicas industriais na região. Anomalias de Ce também negativas, porém menos intensas, foram observadas nos sedimentos do perfil mais distante da área sob forte influência antrópica e foram atribuídos a processos de intemperismo de rochas graníticas e erosão das linhas de costa da região, o que é uma característica comum em grande parte da costa Malaia.

No presente estudo, com relação à ΣETR , o CELCI apresentou a maior amplitude de valores dentre os ambientes avaliados. O valor médio para ΣETR^* foi similar ao obtido por Marmolejo-Rodrigues (2007) para o rio Marabasco e seu sistema estuarino, entretanto a maior variabilidade nos valores indica uma composição mais heterogênea para os sedimentos do CELCI. Apesar dos maiores valores terem se apresentado em estações cuja a composição granulométrica mostrou-se predominantemente fina (R6 e Pedra do Tombo), enriquecimento com relação aos valores da crosta continental superior também foi observado para as estações R1, R4, MY2, MY3, MY4, 4A e MC2, com sedimentos predominantemente arenosos nos quais a razão Hf/Al indica o enriquecimento de minerais pesados.

Enquanto as estações R6 e Pedra do Tombo apresentaram $[La/Yb]_{UCC}$ maiores que 1,00 (1,60 e 1,63, respectivamente), anomalias de Eu positivas (1,21 e 1,18, respectivamente) e anomalias de Ce levemente positivas (1,05 e 1,01, respectivamente), as estações que apresentaram indicação de enriquecimento em minerais pesados exibiram valores para a razão $[La/Yb]_{UCC}$ menores, entre 0,89 (R4) e 1,42 (R1), além de anomalias fortemente negativas para o Eu, entre 0,56 (4A) e 0,80 (MY2), e anomalias negativas para o Ce, entre 0,82 (R4) e 0,97 (MY2).

Tabela 36. Intervalos (máximo e mínimo) de valores de ΣETR , em mg Kg^{-1} , e as razões normalizadas $[\text{La/Yb}]_{\text{UCC}}$, $[\text{Ce/Ce}^*]_{\text{UCC}}$ e $[\text{Eu/Eu}^*]_{\text{UCC}}$ em diferentes estudos e regiões do Brasil e do mundo. Valores padronizados através dos dados brutos pelos valores da crosta continental superior.

Região estudada	ΣETR		$[\text{La/Yb}]_{\text{UCC}}$		$[\text{Ce/Ce}^*]_{\text{UCC}}$		$[\text{Eu/Eu}^*]_{\text{UCC}}$		Método analítico	Fração sedimentar	Referência
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.			
Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape - SP	14,3	285,0	0,80	1,67	0,63	1,06	0,51	1,52	INAA	total	<u>Este trabalho*</u>
Sistema estuarino de Santos-São Vicente - SP (área não contaminada por fosfogesso)	194	254	1,43	2,47	1,09	1,21	0,54	0,82	INAA	total	Oliveira et al., 2007**
Rio e sistema estuarino de Marabasco - MÉXICO	27,5	157,0	0,49	1,64	0,88	0,94	0,81	2,22	INAA	total	Marmolejo-Rodriguez et al., 2007
Ria de Vigo, noroeste da Península Ibérica - ESPANHA	2,0	220,0	0,65	2,29	0,71	1,00	0,79	1,41	ICP-MS	total	Prego et al., 2009
Estuário Mandovi, Goa - ÍNDIA	37,1	160,4	0,49	0,91	0,77	1,77	1,27	1,76	ICP-MS	total	Prajith; Rao; Kessarkar, 2015
Baía de Bohai - CHINA	97,6	202,0	0,86	1,00	0,89	1,03	1,14	1,51	ICP-MS	total	Zhang et al., 2014
Estuário Zuari e plataforma adjacente, Goa - ÍNDIA	62,1	319,6	0,66	0,97	0,86	1,51	1,39	1,67	ICP-MS	< 2 μm	Shynu et al., 2013
Estuário dos rios Tinto e Odiel - ESPANHA (área não contaminada por fosfogesso)	36,0	197,7	0,80	3,26	0,80	1,43	0,93	1,18	ICP-MS	total	Borrego et al., 2004
Estreito de Johore, entre a MALÁSIA e SINGAPURA	36,0	162,0	0,99	1,75	0,44	2,04	-	-	INAA	total	Yusof; Akyil; Wood, 2001***

* neste trabalho $\Sigma\text{ETR} = \Sigma\text{ETR}^*$; ** em Oliveira et al. (2007) $\Sigma\text{ETR} = (\text{La} + \text{Ce} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Tb} + \text{Yb} + \text{Lu})$; *** em Yusof, Akyil e Wood (2001) $\Sigma\text{ETR} = (\text{La} + \text{Ce} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Y})$.

Para as demais amostras de sedimentos de superfície, a dispersão indica que a rocha matriz é de origem predominantemente sedimentar com enriquecimento em quartzo e/ou feldspatos, o que provoca um efeito de diluição em ΣETR .

Os feldspatos são minerais que se alteram facilmente, sendo possível calcular o grau de intemperismo de sedimentos utilizando razões entre minerais argilosos/aluminosos e o feldspato residual (NESBITT; YOUNG, 1982), e portanto sua presença indica sedimentos imaturos e que possuem fontes próximas de onde são encontrados. Apresentam, ademais, elevada anomalia positiva de Eu, o que foi observado nas estações de conteúdos arenosos R3, MY1, 6, e principalmente 10 e MC1, como relatado anteriormente.

A região das estações R3 e MY1 situa-se próxima a um afloramento do embasamento cristalino (granito-sienítico) que ocorre ao norte da cidade de Iguape. Tal estrutura pode originar o material feldspático indicado pela geoquímica de ETR.

Na região da estação 10 e MC1, ocorre o afloramento do embasamento cristalino na Ilha do Cardoso, em sua porção oriental, de relevo montanhoso composto de rochas granito-sieníticas ocupando uma área de 86 km² e uma cota máxima de 814 metros (WEBER, 1998). As anomalias de Eu encontradas para as amostras 10 e MC1 são bastante superiores às aquelas encontradas para R3, MY1 e 6, o que pode sugerir uma maior proximidade da rocha matriz.

O Morro de São João, com aproximadamente 1,8 Km² e cota máxima de 137 metros, localizado na parte urbana da cidade de Cananéia, e o Morrete, com aproximadamente 0,4 km² e cota de 47 metros, na vizinha Ilha Comprida (SPINELLI; GOMES, 2008) seriam também potenciais fornecedores de material feldspático para a região, apesar de suas pequenas dimensões. Tais afloramentos são na verdade o corpo de uma rocha única, que se interliga sob o mar de Cananéia (SUGUIO et al, 1987). Entretanto, a intrusão principal encontra-se coberta por densa vegetação, sendo as melhores exposições representadas por grandes matacões de dimensões métricas com esfoliação esferoidal concentrados preferencialmente na região costeira e em Morrete, os afloramentos estão muito alterados intempericamente, sendo ainda o corpo de difícil acesso em razão da cobertura vegetal (SPINELLI e GOMES, 2008). Além disso, as estações 8 e 9, que se apresentam mais próximas a esta rocha, não apresentam anomalias positivas de Eu, o que pode sugerir que tal intrusão alcalina tem pouca capacidade de fornecimento de feldspatos para a região submersa adjacente.

Os granitos do embasamento cristalino, que também afloram nas imediações da ponte do rio Aroeira, que cruza o canal de Cubatão, ao longo da estrada SP-226, podem ter relação com a presença de feldspatos na região da estação 6.

Segundo White (2013), feldspatos potássicos (ou alcalinos) concentram Ba e Rb, e as estações R3, MY1, 10 e MC1 apresentaram leves enriquecimentos nos teores destes

elementos, com o Ba sendo mais enriquecido na região do rio Ribeira que o Rb, quando normalizados por Al e os valores da crosta continental superior. A estação 6, no entanto, não apresentou elevação nos conteúdos de Ba e Rb (figura 43 A e figura 45 B).

A estação R6 concentra sedimentos predominantemente finos do rio Ribeira de Iguape, e a estação Pedra do Tombo é constituída por sedimentos finos oriundos do rio Ribeira de Iguape e também sedimentos químicos formados pela interação da água fluvial com a água marinha. As anomalias de Eu positivas nestas estações estão provavelmente associadas à formação de complexos Eu-húmicos, e anomalias positivas de Ce estão associadas à sua oxidação a Ce^{+4} , menos solúvel, em função da elevação dos valores de pH, como visto anteriormente.

As fortes anomalias negativas de Eu em sedimentos com conteúdos enriquecidos em minerais pesados sugerem conteúdo detrítico originado por intemperismo de granitos e/ou associações graníticas.

Utilizando-se os dados padronizados para todos os parâmetros determinados nas amostras de sedimentos de superfície no CELCI, realizou-se a análise de agrupamento hierárquico, de forma a produzir um dendrograma (figura 66), onde as estações amostradas dividem-se basicamente em dois grupos: A e B. Tanto o grupo A quanto o grupo B apresentam amostras dos seis diferentes setores do sistema.

O grupo A é composto por 12 amostras, e se divide em três subgrupos, A1, A2 e A3, descritos a seguir.

O subgrupo A1 é composto por seis estações, sendo que duas situam-se próximas à cidade de Cananéia, 7 e 8, acoplando-se à estação 2, localizada entre o canal do Valo Grande e a barra de Icapara, e posteriormente às estações mais internas do canal do Ararapira, 13, 15 e 16, que possuem acoplamento bastante próximo entre si (alta similaridade). As estações deste subgrupo apresentam sedimentos muito pobremente selecionados, bimodais, de simetria muito positiva, e com grau de curtose platicúrtica para as estações 2, 7, 8, e 13, e mesocúrtica para as estações 15 e 16. Trata-se de estações de áreas intermediárias do CELCI, não se localizando próximas às barras ou ao rio Ribeira de Iguape. Com relação à composição química, estas estações geralmente apresentaram valores abaixo da reta de regressão para a maioria dos elementos, com excessão do Ba para a estação 2, do Ca e Cr para a estação 8, e do U na estação 16. Nenhum fator de enriquecimento importante foi observado nas estações deste subgrupo. Os padrões de distribuição para ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior mostraram-se planos e com valores próximos aos a 1. $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ positivas foram observadas nas estações 15 e 16.

O subgrupo A2 é constituído pelas estações MY2, MY3, MY4 e MC2, que se acoplam nesta ordem. Tais estações destacam-se por possuir sedimentos pobremente selecionados,

de simetria positiva e grau de curtose muito leptocúrtica, com excessão da estação MY4 (leptocúrtica). Enquanto os sedimentos das estações MY2, MY3 e MY4 apresentam-se unimodais, na estação MC2 é do tipo bimodal. Altos valores da razão Hf/Al foram observados para os sedimentos destas 4 estações, indicando maior presença de minerais pesados com relação às demais amostras. Tais estações apresentaram enriquecimento para os elementos As, Ca, Cr, ETR, Th, Hf e Zr, como foi observado pelas regressões lineares e fatores de enriquecimento calculados ao longo deste capítulo. Os padrões de distribuição para ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior mostraram, para estas quatro estações, forte anomalia negativa de Eu, enquanto valores de $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ mostraram-se negativos, porém sempre próximos a 1.

O subgrupo A3 é formado pelos sedimentos das estações Pedra do Tombo e R6. Estes foram os sedimentos que apresentaram a maior quantidade de fração fina dentre as amostras coletadas. Enquanto a estação R6 apresenta sedimento muito pobremente selecionado, bimodal, aproximadamente simétrico e mesocúrtico, o sedimento da estação Pedra do Tombo classifica-se como pobremente selecionado, unimodal, aproximadamente simétrico e mesocúrtico. Com relação à composição geoquímica, tais estações mostraram-se enriquecidas em Pb e Sb. A estação R6 também apresentou enriquecimento para os elementos Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Rb e Zn. A estação Pedra do Tombo mostrou teores acima do expectável para, além dos elementos Pb e Sb, P (principalmente inorgânico), Cs e em menores graus para Cd, Fe e Zn, como foi observado pelas regressões lineares e fatores de enriquecimento ao longo deste capítulo. Tais pontos apresentaram fracionamento apreciável entre ETRL e ETRP, além de anomalias positivas de Ce e Eu.

O grupo B é composto pelas 22 amostras restantes e se divide em dois subgrupos, B1 e B2, descritos a seguir.

O subgrupo B1 contempla as estações 3, 5 e 6, de grande similaridade, que se acoplam às estações 17 e 18, e posteriormente às estações 9 e 10, seguidas pelas estações MC4 e 1. São sedimentos classificados entre bem selecionados e moderadamente selecionados, com excessão da estação 9, classificada em seu conteúdo como pobremente selecionada. Sedimentos unimodais foram observados em todas as estações deste subgrupo, e curtose mesocúrtica não foi observada apenas para a estação 9 (muito leptocúrtica). Os teores elementares para estes sedimentos mostram depleção para a maioria dos elementos com relação aos valores da crosta continental superior. Nenhum enriquecimento elementar importante foi verificado para este conjunto de amostras. Os padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior mostraram-se os mais baixos dentre todos os subgrupos apresentados no dendrograma. $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ negativas foram observadas para todas as amostras, porém a estação 6

apresentou o maior valor (0,99). $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ negativas estiveram presentes nas estações 1, 3, 5, 9, 17 e MC4, enquanto $[Eu/Eu^*]_{UCC}$ positivas foram verificadas nas estações 6, 10 e 18.

O subgrupo B2 contempla 13 estações, dentre as quais as maiores similaridades ocorrem para as estações 14 e 12, e MC1 e MY1. O agrupamento destas quatro estações se acopla ao agrupamento formado pelas estações R2, R3 e 4, e este conjunto se acopla a outro, formado pelas estações R1, R4, 4A, 11, MC3 e MC5. Todas as amostras deste subgrupo são unimodais. Enquanto as amostras MC1 e MY1 apresentam-se bem selecionadas, as amostras R1, R3, 4, 4A, MC3, MC4 e MC5 apresentam-se moderadamente selecionadas, as amostras R2, 11, 12 e 14 apresentam-se pobremente selecionadas. De forma geral, este subgrupo contém as amostras mais diversificadas com relação à composição textural. A caracterização elementar dos sedimentos mostrou enriquecimento de Ba para as estações R1, R2, R3 e R4, As nas estações MY1 e MC1, Th nas estações R1, R4, 4A, e MC5, U nas estações 4A e MC5, além de Hf e Zr nas estações MC3 e MC5, como foi observado pelas regressões lineares e fatores de enriquecimento calculados ao longo deste capítulo. Os padrões de distribuição de ETR, para este conjunto de amostras, também mostrou alta variabilidade, com diferentes graus de fracionamento e anomalias positivas e negativas de Ce e Eu.

Figura 66. Dendrograma contendo o agrupamento das estações considerando-se o conteúdo de todos os parâmetros determinados nos sedimentos de superfície amostrados no CELCI e mar adjacente.

Para verificar de que forma os parâmetros estudados influenciaram na variabilidade das amostras, a ACP foi aplicada. As duas CPs que resultaram na maior explicabilidade da variância dos dados encontram-se plotadas na figura 67. Juntas, CP1 e CP2 representam 83,51% da variância total, de forma que a CP1, responsável por 69,38% da variância dos dados, encontra-se no eixo das abscissas, e a CP2, responsável por 14,13% da variância encontra-se no eixo das ordenadas.

Figura 67. Análise de Componentes Principais obtida para os sedimentos de superfície do CELCI e mar adjacente.

A tabela 37 mostra os coeficientes de correlação dos parâmetros determinados nas amostras de sedimentos de superfície e as cinco componentes principais extraídas. As cinco primeiras componentes principais são significativas, mas segundo o critério de Kaisen sugere que a quinta componente não é adequada para avaliação da distribuição dos resultados.

Todas as variáveis analisadas apresentaram coeficientes de correlação significativos e positivos com a CP1, de forma que apenas o Br ($r=0,46$), o Hf ($r=0,36$), o Zr ($r=0,47$) e o carbonato biodetrítico ($r=0,41$) apresentaram valores de p entre 0,001 e 0,05. Esta componente tem seus melhores coeficientes de correlação com o Eu ($r=0,99$), o Fe ($r=0,97$) e o Sc (0,97).

Com relação à CP2, 15 das 40 variáveis apresentaram coeficientes de correlação significativos com a referida componente, de forma que correlações positivas e fortes foram evidenciadas apenas para os elementos Hf ($r=0,91$) e Zr ($r=0,75$). Correlações significativas positivas com esta variável foram observadas também para Lu ($r=0,66$), Yb ($r=0,54$), Nd ($r=0,52$), Th ($r=0,52$), Ca ($r=0,51$), Gd ($r=0,41$) e Ta ($r=0,41$), e correlações significativas negativas foram exibidas para Argila ($r=-0,48$), Cd ($r=-0,45$), Pb ($r=-0,41$), P inorg ($r=-0,40$),

P total ($r=-0,38$) e silte + argila ($r=-0,37$). As variáveis que apresentaram correlações significativas com a CP3 são aquelas que apresentam maiores valores nos sedimentos da região sul do estuário: Br ($r=0,78$), carbonato biodetrítico ($r=0,72$) e P org. ($r=0,36$). O Ba ($r=0,60$), o K ($r=0,60$) e o Tm ($r=0,40$) apresentaram correlações significativas positivas com a CP4.

A CP1 está fortemente relacionada com a textura sedimentar, e escores positivos são mostrados apenas para as amostras que possuem fração de silte + argila acima de 10% (tabela 38). A CP2 está relacionada aos elementos indicadores de presença de minerais pesados, principalmente Hf e Zr, e separa as amostras no biplot padronizado, sendo que é possível evidenciar enriquecimentos destes principalmente nas amostras MY2, MY3 e MC2, de forma que valores positivos também são observados para as estações R4, MY4, 1, 4A, 8, 11, MC3, MC4 e MC5.

Tabela 37. Porcentagem da variância explicada no plano de cada uma das cinco componentes principais significativas extraídas, e correlação dos parâmetros determinados com cada uma das componentes, na ACP.

Parâmetro	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
variância expl.	69,38%	14,13%	5,03%	3,42%	1,87%
eigenvalue	27,75	5,65	2,01	1,37	0,75
Al	0,92*	-0,22	0,20	0,09	-0,09
As	0,87*	-0,12	0,33	0,05	-0,14
Ba	0,65*	-0,24	-0,29	0,60	0,11
Br	0,46	0,07	0,78*	-0,06	0,10
Ca	0,82*	0,51	0,01	-0,11	0,05
Cd	0,83*	-0,45	-0,15	0,03	-0,16
Ce	0,95*	0,25	-0,11	-0,06	-0,04
Co	0,94*	-0,21	-0,21	0,02	-0,07
Cr	0,92*	0,32	-0,02	-0,01	-0,04
Cs	0,91*	-0,34	0,06	-0,15	-0,05
Eu	0,99*	-0,01	-0,04	-0,01	-0,05
Fe	0,97*	-0,20	-0,06	-0,12	-0,03
Gd	0,89*	0,41	-0,07	-0,03	0,02
Hg	0,90*	-0,33	-0,13	0,05	-0,14
Hf	0,36	0,91*	0,04	-0,04	0,07
K	0,68*	-0,19	-0,10	0,60	0,16
La	0,95*	0,28	-0,13	-0,03	-0,04
Lu	0,72*	0,66	-0,03	0,09	-0,11
Nd	0,80*	0,52	-0,06	0,11	-0,06
P total	0,83*	-0,38	-0,05	-0,30	0,20
P inorg.	0,79*	-0,40	-0,12	-0,35	0,16
P org.	0,81*	-0,16	0,36	0,03	0,33
Pb	0,83*	-0,41	-0,28	-0,10	-0,01
Rb	0,91*	-0,31	-0,03	0,22	-0,04
Sb	0,91*	-0,28	-0,19	-0,14	0,03
Sc	0,97*	-0,20	-0,03	-0,10	-0,07
Sm	0,93*	0,35	-0,02	-0,03	0,00
Ta	0,82*	0,41	-0,19	-0,09	-0,12
Tb	0,90*	0,30	0,03	0,04	-0,08
Tm	0,73*	0,13	0,08	0,40	0,19
Th	0,89*	0,42	-0,10	-0,05	-0,07
U	0,85*	0,13	0,17	-0,18	-0,02
Yb	0,83*	0,54	-0,08	0,01	-0,02
Zn	0,92*	-0,31	-0,19	-0,06	-0,06
Zr	0,47	0,75*	0,08	-0,03	0,11
Argila	0,82*	-0,48	0,17	-0,08	0,06
Silte	0,91*	-0,33	0,15	0,03	-0,03
Silte + Arg.	0,90*	-0,37	0,15	0,00	-0,01
Mat. Org.	0,82*	0,05	0,14	-0,07	0,45
Carbonato	0,41	-0,12	0,72*	0,18	-0,35

Tabela 38. Escores (coordenadas) de cada amostra de sedimento superficial no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais.

Amostra	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
R1	-1,45	1,19	-1,79	-0,12	0,16
R2	-2,18	-1,85	-1,01	1,81	1,14
R3	-3,57	-1,65	-1,63	1,56	0,77
R4	0,32	1,74	-2,23	0,98	-0,70
R6	14,67	-2,57	-3,14	1,97	-1,52
MY1	-1,80	-0,27	-0,56	0,67	0,29
MY2	4,74	4,68	-0,50	0,33	-0,28
MY3	5,31	5,55	-0,24	0,26	-0,06
MY4	2,99	2,10	0,96	-0,46	0,29
1	-3,74	0,32	-0,60	-1,10	-0,30
2	2,22	-2,21	-0,49	1,16	-0,14
3	-4,32	-0,66	-0,80	-0,46	0,27
4	-3,80	-1,46	-1,01	0,83	0,77
4A	-0,55	2,97	-1,32	-0,87	-0,69
5	-4,66	-0,69	-0,60	-0,63	-0,16
P. Tombo	16,84	-5,15	-0,78	-3,75	1,52
6	-4,76	-1,14	-0,40	-0,69	0,26
7	1,70	-1,70	2,25	-0,24	-0,17
8	2,37	0,44	2,22	0,00	-0,54
9	-4,19	-1,28	0,36	-0,74	-0,68
10	-4,96	-1,54	0,33	0,29	-0,47
11	-2,07	0,96	0,37	-0,32	-0,27
12	-2,13	-0,95	0,74	0,12	-0,02
13	3,66	-1,14	2,83	2,24	2,05
14	-1,73	-0,96	0,55	0,86	0,24
15	5,19	-1,11	2,37	0,20	-2,75
16	0,75	-1,59	3,45	0,79	-0,41
17	-5,23	-0,55	-0,02	-1,12	0,28
18	-5,67	-1,20	-0,37	-0,86	0,25
MC1	-2,03	-0,45	-0,26	0,85	-0,08
MC2	6,62	6,79	0,83	0,08	1,66
MC3	-1,91	1,07	0,57	-1,13	-0,17
MC4	-4,17	0,55	0,05	-1,56	-0,33
MC5	-2,44	1,75	-0,12	-0,96	-0,20

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS SEDIMENTARES

5.4.1 DESCRIÇÃO SUCINTA DOS PERFIS DE SEDIMENTOS

Os quatro testemunhos amostrados na região sul da área de estudo (figura 6), sendo dois na baía de Trapandé (T1 e T2) e dois no canal de Cananéia (T3 e T4), foram sucintamente descritos ao serem “abertos” algumas horas após a coleta, visando identificar variações de macroestruturas sedimentares visíveis e de cores apresentadas nas sequências amostradas.

5.4.1.1 TESTEMUNHO T1

Apresentou, de maneira geral, mistura de areia com silte, granodecrescência ascendente, contendo poucos mas presentes fragmentos vegetais ao longo de todo o perfil. Pequenos fragmentos carbonáticos foram observados do topo do perfil até os 42 cm, sendo que entre os 42 e 48 cm houve um grande aumento de tal material detrítico e uma redução de tal material dos 48 cm até a base do testemunho, em 63 cm. A cor predominante foi 7.5 YR 17/1. Com base na descrição, 10 seções do perfil sedimentar foram selecionadas para amostragem: 3, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 50 e 60 cm.

5.4.1.2 TESTEMUNHO T2

Apresentou, de maneira geral, granocrescência ascendente com exceção da camada superior (< 5 cm). Material vegetal foi observado em pequena quantidade ao longo de todo testemunho, com aumento entre os 12 e 16 cm. Fragmentos carbonáticos milimétricos foram observados em pequena quantidade do topo do testemunho até os 60 cm, com incremento entre os 8 e 12 cm e com o intervalo entre os 68 e 88 cm apresentando uma quantidade bastante reduzida destes detritos, que se fizeram novamente presentes dos 88 cm até a base do testemunho, em 107 cm. As cores predominantes foram 2.5 GY 2/1 e 2,5 GY 3/1. Com base na descrição, 13 seções do testemunho foram selecionadas para amostragem: 5, 10, 15, 35, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90, 105 cm.

5.4.1.3 TESTEMUNHO T3

Não apresentou detritos carbonáticos visíveis, e detritos vegetais foram observados apenas entre os 4 e 8 cm. Sedimentos mais escuros foram observados entre os 35 e 66 cm, e entre os 96 e 107 cm. Dos 116 cm até a base do perfil, aos 141 cm, a granulometria fica bastante uniforme e a coloração mais clara. Com base na descrição, 16 seções do perfil sedimentar foram amostradas: 3, 10, 20, 30, 35, 40, 45, 55, 60, 70, 76, 85, 95, 105, 120 e 130 cm.

5.4.1.4 TESTEMUNHO T4

Apresentou granulometria e coloração bastante heterogêneas ao longo de todo o perfil. Características arenosas mais evidentes foram observadas entre os 23 e 28 cm e entre os 51 e 58 cm. Observações de material vegetal e carbonático foram praticamente nulas desde o topo até a base do testemunho, aos 94 cm, e não apresentaram um padrão. As seções amostradas foram: 5, 15, 25, 30, 36, 45, 55, 65, 71, 78, 85 e 90 cm.

5.4.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E COMPOSICIONAL DOS PERFIS DE SEDIMENTOS

Com relação à caracterização granulométrica/textura das seções amostradas nos perfis sedimentares, as tabelas contendo a porcentagem relativa das frações granulométricas está contida no apêndice C (tabelas C2 a C5); a relação contendo a classificação e os parâmetros estatísticos está apresentada no apêndice D (tabelas D2 a D5); e o conteúdo de matéria orgânica e carbonato biodetrítico está relacionado no apêndice E (tabelas E2 a E5).

5.4.2.1 TESTEMUNHO T1

O testemunho T1, coletado na baía de Trapandé, apresentou, de acordo com os parâmetros estatísticos do Folk e Ward (1957), diâmetro médio de grãos entre 2,37 e 3,24 ϕ e o desvio padrão gráfico inclusivo esteve entre 1,08 e 1,80 ϕ , sendo que as seções de toda a coluna sedimentar apresentaram-se pobremente selecionadas. A classificação textural ao longo do testemunho foi de areia fina, com areia muito fina ocorrendo apenas aos 15 cm. Os teores da fração silte+argila variaram de 9,23% na base do testemunho a 27,85% na seção de 15 cm. O valor médio observado foi de 15,58%. Tanto nas seções da base do testemunho (45 aos 60 cm) quanto nas seções do topo (3 aos 15 cm) observou-se a presença de pequenas quantidades (< 6%) de areia grossa (figura 68 A). Sedimentos unimodais foram observados ao longo de todo testemunho, com exceção da seção da base, aos 60 cm.

Os valores de carbonato biodetrítico variaram de 1,61 a 3,30%, sendo que o menor valor foi observado aos 30 cm e o maior valor observado aos 15 cm do perfil. O valor médio de carbonato obtido foi de 2,39%. Os valores de matéria orgânica estiveram entre 1,20 e 4,39%, sendo que o menor valor foi observado na base do testemunho e o maior valor foi observado em 15 cm. O valor médio de matéria orgânica para este testemunho foi de 2,68%. Há uma clara tendência no aumento dos valores de matéria orgânica da base para o topo do perfil. Enquanto nas seções entre 35 e 60 cm os teores de carbonato superam os teores de matéria orgânica, nas seções entre os 3 e 30 cm há a inversão de tal situação (figura 68 B).

5.4.2.2 TESTEMUNHO T2

De acordo com os parâmetros estatísticos do Folk e Ward (1957), no testemunho T2, amostrado na baía de Trapandé, o diâmetro médio variou de 2,70 a 3,98 ϕ e o desvio gráfico inclusivo se manteve entre 1,20 e 1,96 ϕ , sendo que as seções de toda a coluna sedimentar apresentaram-se pobremente selecionadas. A classificação textural predominante ao longo do testemunho foi de areia muito fina. Os teores da fração silte + argila variaram de 12,99 a 42,82%, com o maior valor sendo observado aos 80 cm e o menor valor aos 15 cm do perfil sedimentar. O valor médio de silte + argila observado foi de 29,19% (figura 68 C). Sedimentos unimodais foram observados aos 10, 15, 50, 55, 60 e 80 cm, e as demais seções apresentaram-se bimodais.

Os teores de carbonato biodetrítico variaram de 1,78 a 2,57%. O menor valor foi observado aos 65 cm, enquanto o maior valor foi observado aos 90 cm do testemunho. Do topo do testemunho até os 15 cm foram observados valores de carbonato biodetrítico abaixo de 2%, e os maiores valores foram observados entre as fatias de 80 e 105 cm. O valor médio foi de 2,24%. Os valores de matéria orgânica variaram de 2,38 a 5,60%. O menor valor foi observado aos 15 cm e o maior valor foi observado aos 80 cm do perfil sedimentar. É possível observar uma tendência na diminuição dos teores de matéria orgânica em direção ao topo do testemunho (figura 68 D).

5.4.2.3 TESTEMUNHO T3

De acordo com os parâmetros estatísticos do Folk e Ward (1957), no perfil sedimentar T3 o diâmetro médio de grânulo variou de 3,13 a 4,24 ϕ , com o desvio padrão gráfico inclusivo se mantendo entre 1,51 e 2,23 ϕ , sendo que os sedimentos do testemunho apresentaram-se pobremente selecionados (nas seções de 3, 10, 20, 30, 35, 40, 70, 85, 95, 120 e 130 cm) ou muito pobremente selecionados (nas seções de 45, 55, 60, 76 e 105 cm). A classificação textural predominante foi de areia muito fina, com silte grosso sendo observado nas seções de 10, 45 e 70 cm. Os teores de silte + argila variaram de 21,98% a 43,59%, sendo o maior valor observado aos 45 cm e o menor valor na base do testemunho (figura 68 E). Sedimentos unimodais foram observados ao longo de todo o testemunho, com exceção da seção obtida aos 60 cm de profundidade.

O testemunho apresentou valores de carbonato biodetrítico variando entre 2,74 e 6,53%. O maior valor foi observado aos 60 cm do perfil, sendo que altos valores se apresentaram na faixa entre os 20 e os 76 cm. O menor valor observado foi de 2,74% e ocorreu nas duas seções da base do testemunho, aos 120 e aos 130 cm. Os conteúdos de matéria orgânica para este perfil sedimentar variaram entre 3,60 e 11,75%. O maior valor ocorreu aos 40 cm e o menor valor foi observado na base do testemunho (130 cm). Maiores

valores de matéria orgânica (> 10 %) ocorreram entre as seções de 30 e 55 cm e entre os 76 e 90 cm. O valor médio de matéria orgânica para este perfil sedimentar foi de 8,63% (figura 68 F).

5.4.2.4 TESTEMUNHO T4

O testemunho T4 apresentou, de acordo com os parâmetros estatísticos do Folk e Ward (1957), diâmetro médio variando entre 2,60 e 4,19 ϕ , com desvio padrão gráfico inclusivo variando de 1,05 a 2,31 ϕ . As seções de toda a coluna sedimentar se apresentaram pobremente selecionadas (15, 25, 36, 45, 55, 71, 78, 85 e 90 cm) ou muito pobremente selecionadas (5, 30 e 65 cm). A classificação textural da maioria das seções amostradas foi areia muito fina, com silte grosso predominando nas seções de 30, 65, 78 e 85 cm. As concentrações de silte + argila apresentaram ampla variação ao longo de todo o testemunho, e estiveram entre 10,84 e 47,60%, sendo que o maior valor se deu aos 78 cm e o menor valor se deu aos 55 cm (figura 68 G). Todas as seções deste perfil apresentaram-se unimodais.

Os valores de carbonato biodetrítico variaram entre 0,98 e 5,28%, com média de 3,49%. O menor valor foi obtido aos 55 cm e o maior foi obtido aos 45 cm do testemunho. Os valores de matéria orgânica variaram de 1,60 a 13,36%, apresentando alta heterogeneidade ao longo do testemunho. O maior valor se deu aos 78 cm, sendo que valores acima de 10% foram observados aos 5, 30, 45, 65 e 78 cm. O menor valor observado se deu aos 55 cm. O valor médio deste parâmetro para o perfil sedimentar foi de 8,71% (figura 68 H).

Figura 68. Porcentagem relativa das frações granulométricas nas seções dos perfis sedimentares, sendo T1 (A), T2 (C), T3 (E) e T4 (G); e distribuição dos teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico, em porcentagem, sendo T1 (B), T2 (D), T3 (F) e T4 (H).

5.4.3 DATAÇÃO DOS PERFIS SEDIMENTARES

As concentrações de atividade obtidas a partir da determinação dos radionuclídeos ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs nos perfis sedimentares amostrados na região sul do CELCI mostraram uma grande variação de valores, tanto entre os testemunhos, quanto nas seções amostradas em cada um deles.

É importante salientar que o método de amostragem utilizado para a obtenção dos perfis sedimentares, através de um *gravity corer*, não é o mais adequado para obterem-se valores de taxa de sedimentação. Os valores de taxa de sedimentação aqui apresentados são, portanto, estimativas.

Todos os perfis sedimentares amostrados neste estudo apresentaram uma estratigrafia com mudanças de granulometria, o que segundo Nittrouer et al. (1979) é um dos fatores que limita o uso do ^{210}Pb como ferramenta geocronológica. Tal autor cita outros três fatores que limitam o emprego deste método: (1) camada de mistura muito larga, de maneira que perfil sedimentar não atinja o comprimento adequado para se determinar os valores de *background*; (2) baixa taxa de sedimentação (menores que $0,1 \text{ cm ano}^{-1}$); e (3) baixa concentração de atividade inicial, de forma a impossibilitar a diferenciação dos valores de ^{210}Pb não suportado e os valores de *background*; entretanto estes fatores não foram observados nos perfis sedimentares amostrados.

Devido a notáveis alterações nas características granulométricas, o cálculo das taxas de sedimentação foi determinado utilizando-se apenas as seções dos perfis de sedimentos que apresentaram os conteúdos de silte + argila relativamente homogêneos.

A partir deste ponto no trabalho, para diferenciar mais facilmente amostras dos diversos testemunhos, utiliza-se a cor amarela para amostras do perfil T1, a cor vermelha para amostras do perfil T2, a cor azul para amostras do perfil T3 e a cor verde para amostras do perfil T4.

5.4.3.1 TESTEMUNHO T1

No perfil sedimentar T1 a concentração de atividade do radionuclídeo ^{210}Pb mostrou maiores valores nas seções mais profundas, a 45, 50 e 60 cm da superfície sedimentar, onde foram obtidos os níveis de 43,4, 56,5 e 38,0 Bq kg^{-1} , respectivamente (figura 69 A). Foi realizada uma tentativa de correção dos valores através da razão entre a concentração de atividade do ^{210}Pb e a porcentagem de silte + argila nas seções (figura 69 B), entretanto as seções mais profundas apresentaram menores teores da fração silte + argila, o que acarretou em um padrão de concentração de atividade para este radionuclídeo a partir do qual não foi possível realizar a datação pelo método de decaimento do radionuclídeo natural ^{210}Pb .

Com relação ao radionuclídeo artificial ^{137}Cs , sua concentração de atividade máxima ocorreu aos 45 cm de profundidade ($2,83 \text{ Bq kg}^{-1}$), de forma que, considerando-se o máximo de deposição (pico de *fallout*) entre os anos de 1963 e 1965, obtém-se um valor para taxa de sedimentação de $0,85 \pm 0,08 \text{ cm ano}^{-1}$ (figura 69 C). Em média, o valor de concentração de atividade para este radionuclídeo nas seções da metade inferior do testemunho ($2,6 \text{ Bq Kg}^{-1}$) é consideravelmente maior que o apresentado pelas seções da metade superior ($1,2 \text{ Bq Kg}^{-1}$).

Figura 69. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em Bq Kg^{-1} (A); razão entre a concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb os teores de silte + argila (B) concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em Bq Kg^{-1} , com destaque para o pico de *fallout* e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C); pela profundidade do perfil sedimentar T1, obtido na região sul do CELCI.

5.4.3.2 TESTEMUNHO T2

No perfil sedimentar T2 a concentração de atividade do radionuclídeo ^{210}Pb mais elevada foi observada na seção mais próxima à superfície sedimentar (5 cm), com valor de

60,2 Bq kg⁻¹. A partir dos 50 cm os valores mostraram-se relativamente constantes, com concentração de atividade variando entre 34,3 e 38,2 Bq Kg⁻¹ (figura 70 A). O valor para a taxa de sedimentação deste testemunho, obtido através do método de datação por ²¹⁰Pb foi de $1,45 \pm 0,19$ cm ano⁻¹ (figura 70 B).

A concentração de atividade máxima do radionuclídeo ¹³⁷Cs ocorreu aos 80 cm de profundidade, apresentando o valor de 5,79 Bq kg⁻¹. A taxa de sedimentação obtida através deste método cronológico foi de $1,32$ cm ano⁻¹ para este perfil sedimentar (figura 70 C).

Figura 70. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ²¹⁰Pb em Bq Kg⁻¹ (A); Ln da concentração de atividade do ²¹⁰Pb_{xs} e respectiva taxa de sedimentação (B); concentração de atividade do radionuclídeo artificial ¹³⁷Cs em Bq Kg⁻¹, com destaque para o pico de *fallout* e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C); pela profundidade do perfil sedimentar T2, obtido na região sul do CELCI.

5.4.3.3 TESTEMUNHO T3

O perfil sedimentar T3 apresentou concentrações de atividade máximas para o radionuclídeo ^{210}Pb bastante superiores aos valores obtidos nos testemunhos T1 e T2 (figura 71 A). O valor da taxa de sedimentação obtido pelo método de datação com ^{210}Pb foi de $0,86 \pm 0,08 \text{ cm ano}^{-1}$ (figura 71 B).

Com relação ao radionuclídeo artificial ^{137}Cs , sua concentração de atividade máxima ocorreu aos 55 cm de profundidade neste perfil sedimentar ($6,81 \text{ Bq kg}^{-1}$), e através deste método foi observado um valor para taxa de sedimentação de $1,02 \pm 0,08 \text{ cm ano}^{-1}$ (figura 71 C).

Figura 71. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em Bq Kg^{-1} (A); Ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ e respectiva taxa de sedimentação (B); concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em Bq Kg^{-1} , com destaque para o pico de *fallout* e respectiva estimativa de taxa de sedimentação (C), pela profundidade do perfil sedimentar T3, obtido na região sul do CELCI.

5.4.3.4 TESTEMUNHO T4

No perfil sedimentar T4 a grande variação granulométrica entre as seções do perfil impediu a realização direta da obtenção da estimativa da taxa de sedimentação através do ^{210}Pb . Foi realizada a correção dos valores de ^{210}Pb através da razão entre sua concentração de atividade e a % de silte + argila de cada seção do testemunho (figura 72 A), obtendo-se o perfil exponencial esperado para os dados ajustados, e então foram calculados os valores de ^{210}Pb não suportado obtendo-se a taxa de sedimentação de $0,65 \pm 0,08 \text{ cm ano}^{-1}$ (figura 72 B).

O marcador do *fallout* máximo ^{137}Cs apresentou sua maior concentração de atividade aos 45 cm ($7,07 \text{ Bq Kg}^{-1}$), o que leva a uma taxa de sedimentação de $0,85 \text{ cm ano}^{-1}$ (figura 72 C).

Figura 72. Concentração de atividade do radionuclídeo natural ^{210}Pb em Bq Kg^{-1} (A); Ln da concentração de atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ e respectiva taxa de sedimentação (B); concentração de atividade do radionuclídeo artificial ^{137}Cs em Bq Kg^{-1} , com destaque

para o pico de *fallout* e respectiva estimativa de taxa de sedimentação **(C)**; pela profundidade do perfil sedimentar T4, obtido na região sul do CELCI.

Saito et al. (2006) também observaram as taxas de sedimentação em quatro perfis sedimentares, sendo três deles amostrados na região sul do CELCI, e um perfil amostrado imediatamente na confluência do Valo Grande para o mar Pequeno, através da datação pelo método do ^{210}Pb e da cronologia utilizando o ^{137}Cs . O primeiro perfil foi coletado na baía de Trapandé em frente à barra de Cananéia, porém nas proximidades das margens da ilha de Cananéia, em um lugar denominado Ponta do Arrozal. Para tal perfil sedimentar, Saito et al. (op cit.) obtiveram a taxa de sedimentação de $0,53 \text{ cm ano}^{-1}$ através do método do ^{210}Pb e $0,55 \text{ cm ano}^{-1}$ utilizando o marcador do máximo *fallout* ^{137}Cs . O segundo perfil sedimentar foi amostrado no mar de Cananéia, num local denominado Ponta do Frade, nas proximidades da margem da Ilha Comprida. As taxas de sedimentação obtidas para este perfil foram de $0,98 \text{ cm ano}^{-1}$ e $0,91 \text{ cm ano}^{-1}$, para os métodos do ^{210}Pb e do ^{137}Cs , respectivamente. O perfil sedimentar obtido por Saito et al. (2006) nas proximidades da confluência do rio Carapara para o mar de Cubatão, apresentou taxa de sedimentação $0,62 \text{ cm ano}^{-1}$ para o método do ^{210}Pb . No perfil obtido na região norte do CELCI junto à confluência do canal do Valo Grande para o mar pequeno, a taxa de sedimentação obtida foi de $1,27 \text{ cm ano}^{-1}$ pelo método de datação com ^{210}Pb . Foi reportado pelos autores que a taxa de sedimentação obtida a partir da cronologia com ^{137}Cs apontou uma diferença menor que 10% com relação àquela obtida para o método do ^{210}Pb nestes últimos dois perfis sedimentares citados.

Mahiques et al. (2009; 2013), estudando perfis sedimentares na região norte do CELCI, obtiveram taxas de sedimentação variando entre $1,52$ e $0,67 \text{ cm ano}^{-1}$, com o maior valor sendo observado no perfil denominado pelos autores de CAN 05, situado na região do Tombo das Águas, onde ocorre grande deposição de sedimentos finos (silte + argila), e o menor valor foi observado pelos referidos autores no perfil CAN 07, ao sul do Tombo das Águas, ainda no mar Pequeno. O método utilizado pelos autores foi o da datação por ^{210}Pb , utilizando o mesmo modelo utilizado neste trabalho (*Constant Initial Concentration - CIC*). Tais autores conseguiram, através de uma avaliação multiparamétrica integrada, identificar a influência da abertura do canal do Valo Grande (concluída em 1852) e o início das atividades de mineração de chumbo no Alto Vale do Ribeira pela empresa Plumbum S/A (1945), através do aumento do aporte de metais e sedimentos finos para o sistema, além do enriquecimento, sobretudo de Pb após o início da mineração.

Ferreira (2014), analisando seções dos mesmos perfis sedimentares analisados por Mahiques et al. (2009; 2013) obteve taxas de sedimentação diferentes, principalmente para o testemunho CAN 05 ($0,91 \text{ cm ano}^{-1}$), utilizando o modelo de migração vertical (MMV) através da cronologia com ^{137}Cs .

A tabela 39 compara o ano de deposição estimado nos perfis de sedimento deste estudo, obtidos segundo o método *C/C*, utilizando o radionuclídeo ^{210}Pb , e através da estimativa pela cronologia utilizando o pico (marcador) do máximo de *fallout* do radionuclídeo ^{137}Cs .

É possível observar uma grande concordância nos dados, principalmente nos perfis T2 e T3. Enquanto o perfil T1 só pôde ser datado pelo método do marcador do máximo *fallout*, o perfil T4 apresentou uma diferença de aproximadamente 35 anos em suas seções mais profundas na comparação entre as duas metodologias.

No perfil sedimentar T4, o maior valor de taxa de sedimentação apresentada pela cronologia utilizando o ^{137}Cs pode refletir o fato de a taxa de sedimentação observada pela datação através do método do ^{210}Pb ter sido executada a partir dos 45 cm do testemunho, sendo que fortes variações granulométricas foram observadas aos 25 e 55 cm, com crescimento nos teores de materiais mais grossos (areia), o que pode estar relacionado a “escorregamentos” episódicos de material das margens para o ponto amostrado.

Tabela 39. Datação (ano de deposição) das seções segundo o método *CIC* – *Constant Initial Concentration*, utilizando o radionuclídeo ^{210}Pb ; e através da estimativa pela cronologia utilizando o pico (marcador) do máximo de *fallout* do radionuclídeo ^{137}Cs .

Amostra		^{210}Pb (CIC)		^{137}Cs (fallout)	
Testemunho	prof. (cm)	Ano		Ano	
T1	3	-		2010	± 1
	10	-		2001	± 1
	15	-		1995	± 1
	20	-		1989	± 2
	25	-		1984	± 2
	30	-		1978	± 3
	35	-		1972	± 3
	45	-		1960	± 3
	50	-		1954	± 4
	60	-		1942	± 5
T2	5	2010	± 0	2009	± 0
	10	2006	± 1	2005	± 0
	15	2003	± 1	2002	± 1
	35	1989	± 3	1987	± 2
	45	1984	± 4	1981	± 2
	50	1978	± 4	1975	± 2
	55	1975	± 5	1971	± 3
	60	1972	± 5	1968	± 3
	65	1968	± 6	1964	± 3
	70	1965	± 6	1960	± 3
	80	1958	± 7	1952	± 4
	90	1951	± 8	1945	± 4
	105	1940	± 9	1934	± 5
T3	3	2009	± 0	2010	± 0
	10	2001	± 1	2003	± 1
	20	1989	± 2	1992	± 1
	30	1978	± 3	1982	± 2
	35	1972	± 4	1976	± 2
	40	1966	± 5	1971	± 3
	45	1960	± 5	1966	± 3
	55	1948	± 6	1959	± 4
	60	1942	± 7	1950	± 5
	70	1931	± 8	1940	± 5
	76	1923	± 9	1933	± 5
	85	1913	± 9	1924	± 6
	95	1901	± 10	1913	± 6
	105	1889	± 12	1903	± 8
	120	1868	± 13	1887	± 9
	130	1857	± 15	1877	± 9
T4	5	2005	± 1	2007	± 0
	15	1989	± 3	1995	± 1
	25	1977	± 5	1983	± 2
	30	1966	± 6	1978	± 2
	36	1956	± 7	1971	± 3
	45	1942	± 8	1960	± 3
	55	1927	± 11	1948	± 4
	65	1911	± 12	1936	± 5
	71	1901	± 13	1929	± 5
	78	1890	± 14	1921	± 6
	85	1879	± 16	1913	± 7
	90	1872	± 16	1907	± 7

5.4.4 GEOQUÍMICA DOS PERFIS DE SEDIMENTO

Assim como foi realizado para os sedimentos de superfície, para verificar o grau de associação entre os parâmetros determinados nas seções de perfis de sedimentos utilizou-se uma matriz de correlação de Pearson. Tal matriz foi realizada utilizando-se os resultados obtidos para os quatro testemunhos (tabela 40).

Os valores dos coeficientes de correlação de Pearson observados para os elementos geralmente utilizados como normalizadores com os teores da fração silte + argila foram: Al ($r=0,79$), Fe ($r=0,77$), Sc ($r=0,76$), Co ($r=0,76$), Cs ($r=0,75$) e Rb ($r=0,71$), sendo observados níveis de significância $< 0,001$, indicando correlações fortes, para tais elementos. O alumínio apresentou novamente o maior coeficiente de correlação com a fração granulométrica silte + argila dentre os elementos determinados. Observa-se, entretanto, que os coeficientes de correlação observados para os elementos que normalmente são utilizados como normalizadores e a fração silte + argila são menores para as amostras de testemunhos que aqueles exibidos para os sedimentos de superfície. Uma das hipóteses para tal fato é que os elementos possuem uma distribuição característica para cada um dos testemunhos. Para verificar se este comportamento ocorre, foram confeccionados diagramas de dispersão em função da porcentagem da fração silte + argila (figura 73) para verificar as dessemelhanças nos padrões de distribuição de tais elementos nos diferentes perfis de sedimento.

Tabela 40. Matriz de coeficientes de correlação de Pearson (r) para as variáveis determinadas nos perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI.

	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hg	Hf	K	La	Lu	Nd	P _{Total}	P _{Inorg.}	P _{Org.}	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Tm	Th	U	Yb	Zn	Zr	Argila	Silte	Silte + Arg.	Mat. Org.	Carbonato	
Al	1,00																																								
As	0,97*	1,00																																							
Ba	0,70*	0,72*	1,00																																						
Br	0,93*	0,93*	0,53	1,00																																					
Ca	0,23	0,22	0,46	-0,01	1,00																																				
Cd	0,96*	0,95*	0,68*	0,89*	0,19	1,00																																			
Ce	0,98*	0,97*	0,74*	0,91*	0,29	0,96*	1,00																																		
Co	1,00*	0,97*	0,73*	0,92*	0,28	0,96*	0,98*	1,00																																	
Cr	0,98*	0,97*	0,74*	0,90*	0,35	0,93*	0,98*	0,98*	1,00																																
Cs	0,99*	0,96*	0,71*	0,92*	0,25	0,94*	0,97*	0,99*	0,97*	1,00																															
Eu	0,99*	0,97*	0,75*	0,91*	0,28	0,96*	0,99*	1,00*	0,98*	0,98*	1,00																														
Fe	0,99*	0,97*	0,70*	0,93*	0,26	0,96*	0,99*	0,99*	0,98*	0,99*	0,99*	1,00																													
Gd	0,91*	0,90*	0,63	0,85*	0,24	0,94*	0,93*	0,91*	0,89*	0,86*	0,91*	0,91*	1,00																												
Hg	0,89*	0,87*	0,51	0,94*	0,00	0,88*	0,87*	0,87*	0,86*	0,88*	0,87*	0,89*	0,84*	1,00																											
Hf	-0,48	-0,44	-0,15	-0,53	0,46	-0,50	-0,38	-0,47	-0,33	-0,49	-0,47	-0,47	-0,38	-0,52	1,00																										
K	0,83*	0,80*	0,81*	0,71*	0,34	0,81*	0,84*	0,84*	0,83*	0,80*	0,86*	0,82*	0,77*	0,68*	-0,32	1,00																									
La	0,98*	0,95*	0,74*	0,90*	0,32	0,95*	1,00*	0,98*	0,97*	0,97*	0,98*	0,98*	0,92*	0,85*	-0,37	0,85*	1,00																								
Lu	0,79*	0,82*	0,70*	0,74*	0,41	0,78*	0,86*	0,81*	0,87*	0,78*	0,82*	0,81*	0,79*	0,72*	-0,04	0,76*	0,85*	1,00																							
Nd	0,95*	0,92*	0,67	0,85*	0,31	0,95*	0,96*	0,94*	0,92*	0,92*	0,95*	0,95*	0,94*	0,80*	-0,40	0,79*	0,96*	0,81*	1,00																						
P _{Total}	0,96*	0,94*	0,70*	0,89*	0,21	0,91*	0,95*	0,97*	0,95*	0,97*	0,97*	0,96*	0,82*	0,83*	-0,51	0,80*	0,95*	0,75*	0,88*	1,00																					
P _{Inorg.}	0,94*	0,91*	0,69*	0,87*	0,20	0,88*	0,93*	0,94*	0,93*	0,96*	0,94*	0,94*	0,78*	0,81*	-0,47	0,78*	0,93*	0,73*	0,85*	0,99*	1,00																				
P _{Org.}	0,96*	0,95*	0,67	0,88*	0,21	0,93*	0,94*	0,97*	0,94*	0,95*	0,96*	0,96*	0,86*	0,84*	-0,55	0,80*	0,93*	0,76*	0,90*	0,96*	0,92*	1,00																			
Pb	0,94*	0,90*	0,60	0,92*	0,07	0,91*	0,92*	0,93*	0,91*	0,93*	0,92*	0,94*	0,83*	0,89*	-0,51	0,76*	0,92*	0,70*	0,85*	0,93*	0,94*	0,87*	1,00																		
Rb	0,92*	0,88*	0,78*	0,83*	0,28	0,87*	0,92*	0,93*	0,91*	0,93*	0,93*	0,91*	0,80*	0,78*	-0,45	0,87*	0,92*	0,75*	0,84*	0,91*	0,90*	0,87*	0,89*	1,00																	
Sb	0,67	0,67	0,49	0,68*	0,17	0,63	0,69*	0,65	0,68*	0,67	0,66	0,67*	0,61	0,59*	-0,18	0,55	0,68*	0,55	0,66	0,60	0,62	0,53	0,67	0,66	1,00																
Sc	1,00*	0,97*	0,70*	0,93*	0,26	0,95*	0,98*	0,99*	0,98*	0,99*	0,99*	1,00*	0,90*	0,89*	-0,47	0,81*	0,98*	0,81*	0,94*	0,97*	0,95*	0,96*	0,94*	0,92*	0,66	1,00															
Sm	0,99*	0,96*	0,74*	0,90*	0,31	0,96*	0,99*	0,99*	0,98*	0,97*	0,99*	0,99*	0,93*	0,86*	-0,40	0,86*	0,99*	0,85*	0,96*	0,94*	0,92*	0,94*	0,91*	0,92*	0,67	0,98*	1,00														
Ta	0,57	0,59	0,58	0,47	0,73*	0,51	0,63	0,60	0,67	0,58	0,60	0,60	0,54	0,44	0,28	0,52	0,63	0,73*	0,59	0,51	0,50	0,52	0,44	0,52	0,48	0,60	0,63	1,00													
Tb	0,92*	0,93*	0,67	0,88*	0,18	0,92*	0,92*	0,93*	0,92*	0,91*	0,92*	0,92*	0,90*	0,87*	-0,42	0,78*	0,91*	0,79*	0,87*	0,88*	0,86*	0,89*	0,88*	0,87*	0,60	0,92*	0,93*	0,51	1,00												
Tm	0,86*	0,86*	0,72*	0,84*	0,29	0,81*	0,90*	0,86*	0,90*	0,85*	0,87*	0,86*	0,80*	0,79*	-0,16	0,80*	0,90*	0,90*	0,82*	0,82*	0,82*	0,78*	0,83*	0,84*	0,70*	0,87*	0,89*	0,66	0,82*	1,00											
Th	0,95*	0,95*	0,73*	0,88*	0,36	0,92*	0,98*	0,95*	0,97*	0,94*	0,95*	0,95*	0,90*	0,84*	-0,25	0,80*	0,98*	0,89*	0,93*	0,91*	0,90*	0,89*	0,88*	0,88*	0,67	0,96*	0,97*	0,71*	0,90*	0,91*	1,00										
U	0,07	0,12	0,14	0,00	0,43	0,15	0,19	0,07	0,16	0,03	0,07	0,07	0,22	0,01	0,61	0,05	0,18	0,39	0,24	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	0,03	0,22	0,07	0,16	0,49	0,12	0,25	0,29	1,00									
Yb	0,86*	0,87*	0,73*	0,75	0,47	0,83*	0,90*	0,88*	0,91*	0,86*	0,88*	0,87*	0,81*	0,71	-0,12	0,78*	0,90*	0,92*	0,87*	0,82*	0,81*	0,81*	0,75*	0,82*	0,65	0,87*	0,91*	0,71*	0,84*	0,87*	0,91*	0,35	1,00								
Zn	0,92*	0,88*	0,60	0,85*	0,25	0,87*	0,90*	0,92*	0,89*	0,93*	0,91*	0,92*	0,80*	0,82*	-0,47	0,78*	0,90*	0,73*	0,86*	0,90*	0,88*	0,89*	0,86*	0,90*	0,59	0,92*	0,91*	0,53	0,84*	0,78*	0,86*	0,06	0,83*	1,00							
Zr	-0,45	-0,40	-0,13	-0,49	0,43	-0,46	-0,35	-0,44	-0,31	-0,46	-0,43	-0,44	-0,37	-0,51	0,96*	-0,31	-0,34																								

Correlações marcadas em vermelho: nível de significância p < 0,05.
Correlações marcadas em vermelho, com asterisco: nível de significância p < 0,001.

Figura 73. Diagramas de dispersão para os elementos alumínio (A), escândio (B), ferro (C), rubídio (D), célio (E) e cobalto (F), com a fração silte + argila nos perfis sedimentares amostrados na região sul do CELCI.

Observa-se uma tendência nos perfis T3 e T4 a apresentarem valores superiores aos perfis T1 e T2 para os seis referidos elementos, com base na regressão da reta de tendência.

Exceções para este comportamento são verificadas no perfil T3 aos 120 e 130 cm, que datam, segundo a cronologia utilizando ^{210}Pb , dos anos de 1868 ± 13 e 1857 ± 15 respectivamente.

As seções do perfil T4 aos 25 e 55 cm também apresentaram-se como exceções com relação ao restante do testemunho. A seção obtida aos 25 cm apresenta resultados de datação de 1977 ± 5 e 1983 ± 2 para o ^{210}Pb e o ^{137}Cs , respectivamente, época na qual o canal do Valo Grande havia sido fechado por uma barragem (1978) para evitar o prosseguimento do processo erosivo de suas margens, e, como visto no capítulo 3, tal barragem rompeu-se após sucessivas enchentes ocasionadas pelo assoreamento natural do rio Ribeira de Iguape a jusante do Valo Grande, devido à redução de seu potencial de transporte de sedimentos decorrente da alteração de sua dinâmica flúvio-marinha após a abertura do canal artificial. Não há, porém, evidências de que os conteúdos diferenciados dos elementos normalizadores na seção aos 25 cm de profundidade tenham ocorrido como resultado do fechamento do Valo Grande.

A seção obtida no perfil T4 testemunho aos 55 cm data do período entre os anos de 1927 ± 11 e 1948 ± 4 , conforme as cronologias obtidas pelo ^{210}Pb e o ^{137}Cs , respectivamente. Apesar da grande incerteza com relação à datação combinada entre os referidos radioisótopos, não observou-se uma alteração natural ou antrópica importante no CELCI neste período, o que leva à hipótese de tal seção, assim como a seção obtida aos 25 cm de profundidade, ter sido resultado de um desbarrancamento episódico de margens estuarinas próximas.

O testemunho T2 foi, dentre os demais, o que apresentou valores mais baixos com relação aos expectados para todos os elementos normalizadores, quando da normalização pelos teores de silte + argila. Sua localização, na baía de Trapandé, ao sudoeste da barra de Cananéia, recebe influência dos rios que drenam a serra do Itapitangui, com foz na confluência da baía de Trapandé com o mar de Cubatão.

O testemunho T1 mostrou a maioria de suas seções dentro do intervalo de confiança de 95% e clara tendência na elevação das concentrações de Al, Sc, Fe, Rb, Cs e Co em direção ao topo do testemunho.

Além dos metais indicados como possíveis normalizadores, vários outros elementos apresentaram correlações significativas positivas e fortes com os conteúdos de silte + argila: Cd ($r=0,79$), Eu ($r=0,78$), Hg ($r=0,78$), Nd ($r=0,77$), Br ($r=0,76$), Sm ($r=0,76$), La ($r=0,75$), Ce ($r=0,75$), P org. ($r=0,74$), Pb ($r=0,74$), Zn ($r=0,73$), Rb ($r=0,71$), Tb ($r=0,70$) e Cr ($r=0,69$).

Para verificar a associação dos elementos com cada uma das frações granulométricas determinadas pela difratometria a laser, aplicou-se a matriz de coeficientes de correlação de Pearson, assim como foi realizado para os sedimentos de superfície (tabela 41).

Tabela 41. Matriz de coeficientes de correlação de Pearson entre elementos e frações granulométricas(intervalo de ¼ de φ), para os perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI.

Classificação	(µm)	Phi	Al	As	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hg	Hf	K	La	Lu	Nd	P total	P inorg.	P org.	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Tm	Th	U	Yb	Zn	Zr
Argila	< - 0,580	10,75 - >	0,64	0,59	0,36	0,64	-0,20	0,69	0,63	0,62	0,55	0,62	0,65	0,63	0,68	0,67	-0,63	0,58	0,63	0,41	0,67	0,58	0,55	0,59	0,63	0,61	0,41	0,62	0,64	0,06	0,62	0,48	0,55	-0,12	0,46	0,62	-0,58
	0,580 - 0,690	10,50 - 10,75	0,64	0,59	0,37	0,65	-0,22	0,69	0,63	0,62	0,55	0,62	0,65	0,63	0,69	0,67	-0,65	0,57	0,63	0,40	0,67	0,58	0,55	0,60	0,63	0,61	0,42	0,62	0,64	0,05	0,62	0,47	0,54	-0,15	0,45	0,61	-0,61
	0,690 - 0,821	10,25 - 10,50	0,58	0,52	0,33	0,59	-0,21	0,61	0,56	0,56	0,48	0,56	0,58	0,57	0,55	0,61	-0,61	0,50	0,56	0,35	0,59	0,53	0,52	0,53	0,60	0,54	0,41	0,57	0,57	0,10	0,51	0,43	0,48	-0,14	0,38	0,56	-0,56
	0,821 - 0,976	10,00 - 10,25	0,59	0,54	0,32	0,60	-0,21	0,62	0,57	0,57	0,49	0,58	0,59	0,59	0,57	0,61	-0,63	0,48	0,57	0,34	0,61	0,54	0,53	0,55	0,61	0,54	0,41	0,58	0,58	0,09	0,52	0,43	0,49	-0,15	0,39	0,57	-0,58
	0,976 - 1,161	9,75 - 10,00	0,61	0,55	0,31	0,60	-0,20	0,63	0,58	0,58	0,50	0,59	0,60	0,60	0,58	0,62	-0,64	0,47	0,58	0,34	0,62	0,56	0,54	0,57	0,62	0,54	0,42	0,59	0,59	0,09	0,53	0,43	0,50	-0,16	0,39	0,59	-0,59
	1,161 - 1,381	9,50 - 9,75	0,63	0,58	0,32	0,62	-0,18	0,64	0,60	0,60	0,53	0,61	0,62	0,62	0,59	0,63	-0,63	0,47	0,60	0,35	0,63	0,58	0,56	0,58	0,64	0,56	0,43	0,61	0,60	0,12	0,55	0,44	0,52	-0,13	0,42	0,60	-0,58
	1,381 - 1,642	9,25 - 9,50	0,65	0,61	0,34	0,64	-0,16	0,67	0,63	0,63	0,56	0,64	0,65	0,65	0,62	0,65	-0,64	0,49	0,62	0,38	0,66	0,61	0,59	0,62	0,66	0,58	0,45	0,64	0,63	0,14	0,57	0,46	0,54	-0,13	0,44	0,63	-0,59
	1,642 - 1,953	9,00 - 9,25	0,68	0,64	0,36	0,66	-0,13	0,70	0,65	0,66	0,59	0,67	0,68	0,68	0,64	0,67	-0,63	0,51	0,65	0,40	0,68	0,64	0,62	0,64	0,69	0,61	0,47	0,67	0,66	0,17	0,59	0,49	0,57	-0,11	0,48	0,66	-0,59
	1,953 - 2,322	8,75 - 9,00	0,70	0,66	0,38	0,68	-0,13	0,71	0,67	0,68	0,61	0,69	0,70	0,70	0,66	0,68	-0,64	0,53	0,67	0,42	0,70	0,66	0,64	0,67	0,71	0,63	0,48	0,69	0,68	0,18	0,62	0,51	0,59	-0,11	0,50	0,68	-0,60
	2,322 - 2,762	8,50 - 8,75	0,71	0,67	0,39	0,70	-0,13	0,73	0,69	0,70	0,62	0,70	0,71	0,71	0,67	0,69	-0,65	0,55	0,68	0,43	0,71	0,67	0,65	0,68	0,72	0,64	0,48	0,70	0,69	0,18	0,63	0,52	0,60	-0,12	0,51	0,69	-0,61
	2,762 - 3,285	8,25 - 8,50	0,72	0,68	0,39	0,70	-0,13	0,73	0,69	0,70	0,63	0,71	0,72	0,72	0,67	0,70	-0,66	0,55	0,69	0,44	0,72	0,68	0,66	0,69	0,72	0,65	0,48	0,71	0,70	0,18	0,64	0,52	0,61	-0,12	0,51	0,69	-0,62
	3,285 - 3,905	8,00 - 8,25	0,72	0,68	0,39	0,71	-0,13	0,73	0,69	0,70	0,63	0,71	0,72	0,72	0,67	0,70	-0,67	0,55	0,69	0,44	0,72	0,68	0,66	0,70	0,72	0,65	0,48	0,71	0,70	0,17	0,64	0,52	0,61	-0,13	0,51	0,69	-0,63
Silte muito fino	3,905 - 4,646	7,75 - 8,00	0,73	0,69	0,39	0,71	-0,13	0,74	0,70	0,71	0,64	0,72	0,73	0,72	0,67	0,70	-0,66	0,56	0,70	0,45	0,72	0,70	0,68	0,71	0,72	0,65	0,48	0,72	0,70	0,19	0,65	0,52	0,62	-0,12	0,52	0,70	-0,61
	4,646 - 5,525	7,50 - 7,75	0,73	0,70	0,39	0,72	-0,12	0,74	0,70	0,72	0,65	0,72	0,73	0,73	0,68	0,71	-0,67	0,56	0,70	0,46	0,72	0,70	0,67	0,71	0,72	0,65	0,48	0,72	0,71	0,20	0,65	0,52	0,62	-0,11	0,53	0,70	-0,62
	5,250 - 6,570	7,25 - 7,50	0,74	0,71	0,40	0,72	-0,11	0,75	0,71	0,73	0,66	0,73	0,74	0,74	0,69	0,72	-0,67	0,57	0,71	0,47	0,74	0,71	0,68	0,73	0,72	0,65	0,48	0,74	0,72	0,21	0,66	0,53	0,63	-0,11	0,54	0,71	-0,62
	6,57 - 7,80	7,00 - 7,25	0,76	0,73	0,42	0,74	-0,08	0,77	0,73	0,75	0,68	0,74	0,76	0,75	0,70	0,73	-0,66	0,60	0,73	0,50	0,75	0,72	0,69	0,74	0,73	0,67	0,48	0,75	0,74	0,23	0,67	0,54	0,65	-0,09	0,56	0,73	-0,62
Silte fino	7,80 - 9,30	6,75 - 7,00	0,78	0,74	0,44	0,75	-0,06	0,79	0,75	0,76	0,70	0,76	0,78	0,77	0,73	0,74	-0,66	0,62	0,75	0,52	0,77	0,74	0,70	0,76	0,74	0,69	0,49	0,77	0,76	0,25	0,69	0,56	0,67	-0,08	0,58	0,74	-0,61
	9,30 - 11,06	6,50 - 6,75	0,79	0,75	0,47	0,75	-0,04	0,80	0,76	0,78	0,71	0,77	0,79	0,78	0,75	0,74	-0,66	0,65	0,76	0,54	0,79	0,74	0,71	0,78	0,73	0,70	0,48	0,77	0,77	0,26	0,71	0,57	0,69	-0,08	0,60	0,75	-0,62
	11,06 - 13,10	6,25 - 6,50	0,78	0,75	0,48	0,74	-0,05	0,80	0,76	0,77	0,70	0,76	0,79	0,77	0,75	0,74	-0,66	0,66	0,75	0,54	0,79	0,73	0,69	0,77	0,72	0,71	0,47	0,77	0,77	0,24	0,71	0,57	0,68	-0,08	0,59	0,74	-0,62
	13,10 - 15,60	6,00 - 6,25	0,75	0,72	0,46	0,72	-0,09	0,78	0,73	0,75	0,67	0,73	0,76	0,74	0,73	0,73	-0,68	0,66	0,72	0,52	0,76	0,70	0,67	0,75	0,70	0,69	0,45	0,74	0,74	0,21	0,69	0,54	0,65	-0,11	0,56	0,71	-0,64
Silte médio	15,60 - 18,60	5,75 - 6,00	0,71	0,66	0,41	0,69	-0,15	0,74	0,68	0,70	0,62	0,68	0,71	0,70	0,69	0,70	-0,69	0,62	0,68	0,47	0,72	0,65	0,61	0,70	0,65	0,64	0,40	0,69	0,69	0,14	0,65	0,49	0,60	-0,14	0,50	0,67	-0,66
	18,60 - 22,10	5,50 - 5,75	0,65	0,60	0,32	0,65	-0,22	0,68	0,62	0,63	0,54	0,62	0,65	0,64	0,65	0,67	-0,70	0,55	0,61	0,42	0,66	0,58	0,55	0,63	0,60	0,57	0,35	0,63	0,63	0,08	0,59	0,43	0,53	-0,16	0,43	0,61	-0,66
	22,10 - 26,30	5,25 - 5,50	0,60	0,54	0,23	0,63	-0,28	0,63	0,57	0,57	0,49	0,57	0,58	0,59	0,60	0,66	-0,69	0,47	0,56	0,37	0,61	0,52	0,49	0,58	0,57	0,50	0,31	0,58	0,57	0,04	0,54	0,38	0,48	-0,17	0,37	0,56	-0,66
	26,30 - 31,30	5,00 - 5,25	0,60	0,53	0,20	0,64	-0,27	0,63	0,57	0,57	0,49	0,57	0,58	0,59	0,60	0,67	-0,66	0,45	0,56	0,39	0,61	0,52	0,48	0,57	0,58	0,49	0,32	0,59	0,57	0,08	0,53	0,39	0,49	-0,15	0,38	0,56	-0,62
Silte grosso	31,30 - 37,20	4,75 - 5,00	0,66	0,59	0,26	0,69	-0,19	0,68	0,64	0,63	0,57	0,63	0,64	0,66	0,66	0,73	-0,62	0,51	0,63	0,47	0,67	0,57	0,54	0,61	0,64	0,56	0,38	0,65	0,64	0,18	0,59	0,48					

Os elementos que apresentaram maiores coeficientes de correlação com a argila, o silte muito fino e o silte fino, foram P total, P inorg., P org. e Zn. Os elementos que apresentaram maiores coeficientes de correlação com silte médio e silte grosso foram: Al, As, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, Hg, K, La, Lu, Nd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Tm, Th, e Yb, com destaque para as porções mais grossas da fração silte grosso. Ca, Hf, Ta U e Zr, apresentaram seus melhores coeficientes de correlação positivos na fração areia média. Hf e Zr apresentaram coeficientes negativos e os elementos Ca, Ta e U apresentaram coeficientes não significativos com as frações de argila, silte muito fino, silte fino, silte médio, silte grosso e silte muito grosso e areia muito fina. Nota-se uma grande mudança com relação às características apresentadas pelos sedimentos de superfície do CELCI. Tal mudança pode decorrer do fato de que todas seções coletadas nos perfis de sedimentos no estuário apresentaram grau de seleção de pobremente selecionadas a muito pobremente selecionadas, enquanto as amostras de sedimentos de superfície apresentam grãos mais selecionados. Outra possibilidade é que a concentração elementar mude consideravelmente nas argilas e siltes muito finos nos diferentes testemunhos, e a composição elementar dos siltes médios e grossos apresente menor variabilidade. Tal suposição pode ser respaldada pelo fato de o material fino dos testemunhos T1 e T2 terem maior contribuição de sedimentos que adentram o estuário pela sub-bacia dos rios que drenam a serra do Itapitangui.

A variação das concentrações elementares ao longo dos perfis de sedimento são apresentadas a seguir. Os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} para as seções dos perfis de sedimento são apresentadas no apêndice G (tabelas G1 e G2, respectivamente).

5.4.4.1 FÓSFORO TOTAL E SUAS FRAÇÕES ORGÂNICA E INORGÂNICA

As concentrações de P total nos perfis de sedimentos CELCI variaram de 55,9 (60 cm) a 199,9 mg kg⁻¹ (3 cm) no perfil T1; de 109,5 (10 cm) a 236,7 mg kg⁻¹ (105 cm) no perfil T2; de 200,7 (130 cm) a 693,4 mg kg⁻¹ (55 cm) no perfil T3; e de 101,7 (55 cm) a 717,6 mg kg⁻¹ (45 cm) no perfil T4.

Os conteúdos de P inorg. nos perfis variaram de 45,4 (60 cm) a 90,1 mg kg⁻¹ (15 cm) no T1, de 48,7 (10 cm) a 128,6 mg kg⁻¹ (80 cm) no T2, de 129,5 (130 cm) a 472,7 mg kg⁻¹ (55 cm) no T3, e de 95,2 (55 cm) a 520,1 mg kg⁻¹ (45 cm) no T4. Esta fração foi majoritária em todas as seções dos perfis T3 e T4.

O P org. apresentou valores variando de 10,5 (60 cm) a 110,4 mg kg⁻¹ (3 cm) no perfil T1, de 56,9 (15 cm) a 132,3 mg kg⁻¹ (105 cm) no perfil T2, de 71,2 (130 cm) a 271,2 mg kg⁻¹ (35 cm) no perfil T3 e 6,5 (55 cm) a 248,4 mg kg⁻¹ (5 cm) no perfil T4.

Apesar dos valores mais elevados de P org. serem observados nos testemunhos T3 e T4, a % P org. se mostrou superior à % de P inorg. nos perfis T1 e T2 (figura 74). As

porcentagens médias da fração orgânica de fósforo nos perfis de sedimento foram de 42,4% no T1; 49,9% no T2; 35,5% no T3; e 30,3% no T4, apresentando valores decrescentes em direção ao norte do sistema.

Figura 74. Teores da fração orgânica e inorgânica de fósforo nas seções dos perfis sedimentares amostrados na área de estudo, sendo T1 (A), T2 (C), T3 (E) e T4 (G); e distribuição dos percentuais de P org. em relação à concentração o total deste elemento, sendo T1 (B), T2 (D), T3 (F) e T4 (H).

O padrão de aumento na % de P org. em direção ao sul do estuário pode sugerir o aumento da produtividade em tal região, padrão que foi observado para os sedimentos de superfície para este trabalho e também por Barcellos et al. (2005; 2009) e Berbel (2008).

Considerando-se os quatro testemunhos, o P org. apresentou coeficiente de correlação positivo, significativo e forte com os conteúdos de silte + argila ($r=0,74$) maior que os apresentados pelo P total ($r=0,70$) e P inorg. ($r=0,67$). Os valores de % de P org. não exibiram correlação significativa com os teores de silte + argila (tabela 40, figura 75).

É possível observar através da regressão da reta de tendência que os valores de P total, P inorg. e P org. encontram-se enriquecidos nas seções dos perfis T3 e T4 com relação aos valores observados para os perfis T1 e T2 (figura 75 A, B e C). Exceções são observadas para as seções a 120 e 130 cm do perfil T3 e para as seções a 25 e 55 cm do perfil T4, pelos motivos já relatados anteriormente. Embora a % de P org. não possua correlação significativa com a fração silte + argila, é possível observar através do diagrama de dispersão entre essas variáveis (figura 75 D) que as seções dos perfis T1 e T2 encontram-se enriquecidas com relação às seções dos perfis T3 e T4, exceto para as seções mais arenosas do perfil T1, aos 35, 50 e 60 cm.

Figura 75. Diagramas de dispersão entre P total **(A)**, P inorg. **(B)**, P org. **(C)** e % P org. **(D)**, em função dos teores da fração silte + argila nas seções dos perfis sedimentares amostrados na região sul do CELCI.

Evidencia-se, devido à elevada similaridade na distribuição dos teores de P total e suas formas inorgânica e orgânica com os elementos ferro e alumínio, que os sedimentos de todos os testemunhos podem não ter experimentado condições fortemente redutoras a ponto de haver liberação significativa de fósforo inorgânico em função da redução do Fe^{+3} ao solúvel Fe^{+2} (figura 76).

Figura 76. Diagramas de dispersão de P total (A), P inorg. (B) e P org. (C) em função da concentração de ferro; e P total (D), P inorg. (E) e P org. (F) em função da concentração de alumínio.

De acordo com o critério de Zhang et al. (2008), os testemunhos T1 e T2 apresentam valores que indicam não haver contaminação em suas amostras. O testemunho do T3 apresenta valores acima de 500 mg kg⁻¹ dos 30 aos 105 cm (73% de suas amostras), e o perfil T4 também supera este limite nas profundidades de 5, 30, 45, 65 e 78 cm (42% de suas amostras), o que, segundo os referidos autores, pode sinalizar um leve enriquecimento antrópico.

5.4.4.2 METALOIDES ARSÊNIO E ANTIMÔNIO

Os limites (máximo e mínimo), além do valor de média e mediana das concentrações elementares estão apresentados no interior dos gráficos para cada elemento. Estão sinalizados por setas cor de laranja as seções nas quais cada perfil apresentou seu FE máximo, com os valores correspondentes de FE_{UCC} e FE_{BG} apresentados na mesma cor, e por setas azuis as seções nas quais cada perfil apresentou seu FE mínimo, também com os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} indicados em azul. Tal padrão também será usado para apresentar a variação vertical das concentrações elementares, também, nos itens subsequentes deste estudo.

As concentrações do metaloide As variaram amplamente considerando-se os quatro perfis de sedimento. Tanto a menor quanto a concentração valor foram observadas no perfil T4 (1,85 e 18,62 mg kg⁻¹).

O perfil que apresentou o menor valor de média e mediana para o As foi o T1 e o que apresentou o maior valor foi o T3. Tal elemento apresentou seus maiores coeficientes de correlação positivos com os elementos Al, Ce, Co, Cr, Eu, Fe ($r=0,97$), Cs, Sm ($r=0,96$), La, Th e P org. ($r=0,95$), todos com níveis de significância $p < 0,001$. Coeficientes negativos significativos foram observados para os elementos Hf ($r=-0,44$) e Zr ($r=-0,40$). O único coeficiente de correlação não significativo se deu com o U.

Os valores de FE_{UCC} para o As variaram de 6,64 a 9,08, com média de 8,13 no perfil T1; de 6,78 a 9,74, com média de 8,22 no perfil T2; de 7,85 a 12,57, com média de 10,26 no perfil T3; e de 4,24 a 12,47, com média de 9,07 no perfil T4.

Os níveis de FE_{BG} para o As se apresentaram entre 0,82 e 1,12 para o perfil T1; entre 0,83 e 1,20 para o perfil T2; entre 0,97 e 1,55 para o perfil T3; e entre 0,52 e 1,54 para o perfil T4. Valores de FE_{BG} apresentaram médias próximas a 1 para todos os testemunhos, de forma que os elevados valores de FE_{UCC} não refletem altos níveis de contaminação, mas sim enriquecimento natural deste elemento na região de estudo.

Concentrações de As acima do valor guia para TEL foram observadas em 60% das seções amostradas: no perfil T1, apenas para a seção de 3 cm; no perfil T2, para as seções a 45, 55, 70, 90 e 105 cm de profundidade; no perfil T3, para todas as seções exceto a 120 e 130 cm de profundidade; no perfil T4, para as seções a 5, 15, 30, 36, 45, 65, 71, 78, 85 e 90 cm de profundidade.

As distribuições verticais de As estão apresentadas na figura 77 A para o perfil T1, na figura 78 A para o perfil T2, figura 79 A para o perfil T3, e figura 80 A para o perfil T4.

Os teores de Sb exibiram variação de 0,13 a 0,83 mg kg⁻¹, com ambos valores ocorrendo no perfil T4. Os menores valores de média e mediana foram apresentados pelo perfil T2 (0,29 e 0,31 mg kg⁻¹, respectivamente), e os maiores no perfil T4 (0,44 e 0,39 mg

kg⁻¹, respectivamente). Os maiores coeficientes de correlação positivos para este elemento foram apresentados para o Tb ($r=0,70$), o Ce ($r=0,69$), o Cr e o La ($r=0,68$). Zircônio, háfnio e urânio apresentaram coeficientes de correlação não significativos com este elemento.

Os valores de FE_{UCC} para o Sb variaram entre 4,64 e 1,68, com média de 3,22 para o perfil T1; entre 1,08 e 3,98, com média de 2,68 para o perfil T2; entre 0,96 e 3,46, com média de 2,60 para o perfil T3; e entre 1,91 e 4,06, com média de 2,80 para o perfil T4.

O FE_{BG} para o Sb se apresentou entre 0,80 e 2,21 no testemunho T1, 0,52 e 1,90 no testemunho T2, 1,46 e 1,65 no testemunho T3, e 0,91 e 1,94 no testemunho T4. O perfil de distribuição dos teores de Sb encontra-se apresentado na figura 77 B para o perfil T1, na figura 78 B para o perfil T2, na figura 79 B para o perfil T3, e na figura 80 B para o perfil T4.

Enquanto os perfis sedimentares T2, T3 e T4 apresentaram maior FE em seções com teores mais elevados de silte + argila, tanto para o As quanto para o Sb, o perfil T1 apresentou o maior enriquecimento de Sb na seção amostrada aos 50 cm, que possui conteúdo de sedimentos finos superior apenas à amostra da base do testemunho.

Figura 77. Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio **(A)** e antimônio **(B)** no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ¹³⁷Cs. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Figura 78.

Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Figura 79.

Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Figura 80. Perfis de distribuição dos teores dos metalóides arsênio (A) e antimônio (B) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição de sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Os diagramas de dispersão dos elementos As e Sb, em função dos teores do elemento normalizador Al, encontram-se plotados na figura 81. Com relação ao arsênio, encontram-se levemente acima da reta de tendência as seções superiores dos perfis T3 e T4 (acima dos 35 cm). O antimônio apresenta distribuição na qual destacam-se acima da reta de regressão as seções aos 45 e 78 cm do perfil T4, e abaixo da reta de regressão as seções aos 35 e 45 cm do T3 e a seção aos 80 cm do T2.

Figura 81. Diagramas de dispersão de arsênio (A) e antimônio (B), em função dos teores do elemento normalizador alumínio, nos perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI.

Assim como ocorreu para os sedimentos de superfície, o As apresentou melhor coeficiente de correlação com o P org. ($r=0,95$) do que com o P inorg. ($r=0,91$) e o Sb exibiu

comportamento antagônico, com coeficiente de correlação $r=0,62$ com o P inorg. e $r=0,53$ com o P org. Tais correlações apresentadas são significativas e fortes para o arsênio, e significativas para o antimônio.

5.4.4.3 METAIS TRAÇO E FERRO

A distribuição dos teores dos metais Cd, Co, Cr, Cs, Fe e Hg nos perfis sedimentares da região sul do CELCI são exibidas da figura 82 à figura 85. A distribuição vertical das concentrações dos metais Pb, Rb, Sc e Zn são exibidas da figura 86 a figura 89. A distribuição vertical ao longo dos perfis sedimentares nos teores de háfnio e tório então apresentados da figura 90 a figura 93. O perfil de distribuição das concentrações de tório e urânio nos testemunhos estão exibidos entre a figura 94 e a figura 97. Os padrões de cores e destaques utilizados para apresentar os perfis de distribuição dos metalóides arsênio e antimônio serão também usados para tais metais.

O *background* geoquímico obtido a partir de Armelin e Saiki (2009) e Mahiques (2009; 2013) não disponibiliza valores de concentração para toda a gama de elementos avaliados por este trabalho, portanto, para tais elementos não foi possível calcular valores de FE_{BG} , apresentando-se apenas os valores de FE_{UCC} .

A figura 82 apresenta os conteúdos dos metais Cd, Co, Cr, Cs, Fe e Hg ao longo do testemunho T1. Os elementos Co, Cs e Fe apresentaram distribuições similares ao longo do perfil, com seus maiores valores de fator de enriquecimento ocorrendo aos 15 cm e os menores ocorrendo na base do perfil. O Hg apresentou seu maior valor para FE_{UCC} na seção do topo do testemunho, e o Cd apresentou seu maior FE_{UCC} na seção a 30 cm de profundidade. Tanto os valores de FE_{UCC} quanto de FE_{BG} não ultrapassaram o valor de 1,50, exceto o FE_{UCC} para o Cr, em todas as seções do testemunho. As amostras deste perfil não apresentaram concentrações acima do valor guia para TEL, tanto para o Cd como para o Cr.

A figura 83 apresenta os perfis de distribuição dos metais Cd, Co, Cr, Cs, Fe e Hg ao longo do testemunho T2. Os elementos Co, Fe e Hg exibiram similitude em suas distribuições ao longo do perfil, com seus maiores valores de FE ocorrendo aos 45 cm e os menores ocorrendo aos 15 cm do perfil. Cs e Cr apresentaram seus fatores de enriquecimento máximos nas seções aos 70 cm, com os menores valores para este parâmetro ocorrendo, assim como para o Co, o Fe e o Hg, aos 15 cm de profundidade. O Cd mostrou seu maior valor de FE na seção aos 35 cm, e o menor na seção aos 70 cm. Nenhum destes metais exibiu FE acima de 1,50 neste perfil sedimentar, com exceção do FE_{UCC} para o Cr, em todas as seções amostradas. As amostras do T2 não apresentaram concentrações acima do valor guia para TEL, tanto para o Cd como para o Cr.

A figura 84 exibe a distribuição vertical das concentrações de Cd, Co, Cr, Cs, Fe e Hg nas seções de sedimentos obtidas no perfil T3. Dentre tais elementos, com exceção do Cs, os demais apresentam seus fatores de enriquecimento mais elevados aos 35 cm do perfil, e com exceção do Cd, os menores fatores de enriquecimento são apresentados entre as amostras a 120 e 130 cm de profundidade. Os valores de FE_{BG} indicam conteúdos naturais para todos os elementos ($< 1,50$), embora, o FE_{UCC} do Cr apresente valor maior que 1,5 para todas as seções amostradas. Observa-se uma leve anomalia no perfil de Hg aos 35 cm de profundidade. Tal seção apresentou o maior FE_{UCC} exibido para este elemento nos perfis sedimentares contemplados neste estudo (0,84). O Cr apresenta valores acima dos estabelecidos para TEL em todas as amostras do perfil sedimentar, exceto para as duas seções da base (a 120 e 130 cm de profundidade). O Cd não apresenta valores acima de TEL para nenhuma seção.

Os perfis de distribuição dos teores de Cd, Co, Cr, Cs, Fe e Hg ao longo do perfil T4 são exibidos na figura 85. Os menores níveis de FE foram apresentados na seção aos 55 cm de profundidade para os seis elementos. Enquanto o Co e o Cr apresentaram seus maiores valores de FE na seção de topo do perfil (5 cm), Cd, Cs e Fe apresentaram maiores enriquecimentos na camada aos 45 cm. Os níveis apresentados pelo FE_{UCC} indicam enriquecimento, com relação aos valores da crosta continental superior, para os elementos Cr e Cs. Os valores de FE_{BG} exibidos por tais elementos sugerem que a variação em seus teores é natural. O Cd apresentou concentrações menores que as indicadas pelos valores guia para TEL em todas as seções do perfil. O Cr apresentou valores acima dos indicados para TEL para a maioria das amostras do testemunho, nas seções a 5, 15, 30, 45, 65, 78, 85 e 90 cm de profundidade.

Figura 82.

Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Figura 83.

Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Figura 84.

Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), cério (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Figura 85.

Perfis de distribuição dos teores dos metais cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), célio (D), ferro (E) e mercúrio (F) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

A figura 86 apresenta os conteúdos dos metais Pb, Rb, Sc e Zn ao longo do testemunho T1. Assim como o Cd, os metais Pb, Rb e zinco tiveram seus menores valores de FE ocorrendo aos 35 cm do perfil, com o Pb e o Rb apresentando os maiores valores de FE aos 15 cm e o Zn na amostra de topo do perfil, aos 3 cm. Como os elementos Co, Cs e ferro, o escândio apresentou seu maior FE na seção aos 15 cm do perfil, com o menor valor na base. Os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} foram sempre menores que 1,50. As concentrações de Pb e zinco não atingiram os valores guia estabelecidos para TEL em nenhuma seção deste perfil.

Figura 86.

Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ¹³⁷Cs. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

A figura 87 apresenta os conteúdos dos metais Pb, Rb, Sc e Zn ao longo do testemunho T2. Enquanto escândio e zinco mostraram seus fatores de enriquecimento mais elevados aos 45 cm e menos elevados aos 15 cm de profundidade, seguindo o mesmo padrão do Co, do Fe e do Hg, o Pb apresentou seu maior enriquecimento aos 35 cm e o Rb na amostra de topo do perfil. Valores de FE_{UCC} e FE_{BG} apresentaram-se acima de 1,50 apenas para o Pb, aos 35 e 45 cm de profundidade, amostras cuja datação pelo método do ^{210}Pb indica os anos de 1989 ± 3 e 1984 ± 4 . Pb e o zinco apresentaram concentrações inferiores ao valor guia estabelecido para TEL em todas as seções deste testemunho.

Figura 87. Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

A figura 88 apresenta os perfis de distribuição dos metais Pb, Rb, Sc e Zn para o testemunho T3. Os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} calculados para o Pb mostraram-se levemente

acima de 1,50 para todas as seções do testemunho, com exceção das amostras de topo e de fundo (120 e 130 cm). Observou-se uma anomalia nos teores de Zn aos 75 cm de profundidade deste perfil, seção que remete ao ano de 1920 ± 9 . O único valor de FE_{UCC} e FE_{BG} que apresentou-se acima de 1,50 para este elemento, no entanto, ocorreu para tal seção. O teor de Zn obtido nesta seção é o único que supera o valor guia sugerido para TEL. O escândio apresentou seu maior FE na camada aos 40 cm, mas tanto este elemento quanto o Rb parecem refletir teores naturais para a região, com base nos valores exibidos por FE_{UCC} e FE_{BG} .

Figura 88.

Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Os padrões de distribuição vertical dos teores de Pb, Rb, Sc e Zn no testemunho T4 estão apresentados na figura 89. Os valores de FE_{BG} sugerem enriquecimento para o elemento Pb para quase todas as seções deste perfil, sendo que $FE_{BG} < 1,5$ ocorreram apenas nas estações seções a 25 e 55 cm de profundidade. Níveis de $FE_{BG} > 1,50$ também foram observados para o Sc nas seções a 5, 30, 45, 65 e 78 cm de profundidade no perfil, no entanto não ultrapassaram o valor de 1,60. Para o rubídio e o zinco, os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} parecem refletir condições naturais. Pb e Zn não atingiram, neste testemunho, o valor guia estabelecido para TEL.

Figura 89. Perfis de distribuição dos teores dos metais chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Os elementos háfnio e zircônio (figura 90) apresentaram perfil antagônico àquele apresentado por Co, Cs, Fe e Sc no perfil T1, com seu menor FE ocorrendo aos 15 cm e o

maior sendo observado na base do perfil. O testemunho T1 é, dentre os quatro amostrados, o que apresentou as maiores concentrações e os maiores valores de FE_{UCC} para estes elementos.

Figura 90. Perfis de distribuição dos teores de háfnio (A) e zircônio (B) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs .

Apesar da semelhança no perfil de distribuição das concentrações de Hf e Zr no perfil T2 (figura 91), seus valores de FE_{UCC} mais elevados, e também os mínimos, ocorreram em seções diferentes.

Figura 91. Perfis de distribuição dos teores de háfnio (A) e zircônio (B) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{210}Pb . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Háfio e zircônio mostram distribuições similares no perfil T3 (figura 92), com os menores valores de FE_{UCC} ocorrendo aos 35 cm e os maiores aos 130 cm, em uma característica antagônica à maioria dos demais elementos determinados.

Figura 92. Perfis de distribuição dos teores de háfnio **(A)** e zircônio **(B)** no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou menor FE.

No T4, Hf e Zr mostraram diferenças nos seus padrões de distribuição e também nas seções nas quais apresentaram seus maiores e menores valores de FE_{UCC} (figura 93).

Figura 93. Perfis de distribuição dos teores de háfnio **(A)** e zircônio **(B)** no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

O Th apresentou distribuição que parece se relacionar tanto com os conteúdos de silte + argila quanto com as concentrações de Hf, Zr e U no testemunho T1 (figura 94 A). Seu maior FE ocorreu na base, aos 60 cm de profundidade, porém suas maiores concentrações ocorreram aos 45 e 15 cm de profundidade. Uma grande variação, crescente em direção à base, foi observada para as concentrações de U ao longo do perfil, fato que pode ter tido como consequência a impossibilidade de datação deste testemunho pelo método do ^{210}Pb (figura 94 B). O ^{210}Pb é um radionuclídeo natural da série do ^{238}U , e grandes variações nos conteúdos de U ao longo do perfil sedimentar impossibilitam a realização do cálculo da taxa de sedimentação através deste método.

Figura 94. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T1 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ^{137}Cs . A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Os teores de Th e U mostram distribuição similar, entretanto, quando normalizados pelo Al, seus fatores de enriquecimento, tanto os mais elevados como os mínimos, ocorrem em locais distintos (figura 95).

Figura 95. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T2 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

A distribuição vertical das concentrações de Th e U no perfil T4 encontram-se apresentadas na figura 96. Verifica-se grande dessemelhança nos perfis exibidos por tais elementos. Em comum, seus fatores de enriquecimento mais elevados ocorrem aos 10 cm da coluna sedimentar. Os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} para tais elementos sugerem teores naturais.

Figura 96. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T3 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

A distribuição de Th e U ao longo do perfil T4 encontra-se apresentada na figura 97. Os padrões de distribuição são similares, com um aparente enriquecimento de urânio ocorrendo com relação aos valores de tório nas amostras da base do perfil.

Figura 97. Perfis de distribuição dos teores de tório (A) e urânio (B) no testemunho T4 em função da profundidade (cm). A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE.

Considerando-se os quatro testemunhos amostrados na região sul do CELCI, foram plotados diagramas de dispersão elementares em função do alumínio. Observa-se coeficientes de correlação positivos, significativos e fortes para Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hg (figura 98 A, B, C, D, E e F, respectivamente), Pb, Rb, Sc, Za (figura 99 A, B, C e D, respectivamente) e Th (figura 101 A). Coeficientes de correlação muito fortes ($r > 0,99$) foram observados para as dispersões com o Co, o Fe e o Sc. Os diagramas de Cd e Cs não destacam nenhuma seção dos quatro testemunhos pela dispersão ao redor da reta de tendência, sendo que os diferentes testemunhos parecem obedecer uma mesma tendência de distribuição. O diagrama de dispersão do Cr mostra valores destacados para as seções entre 20 e 60 cm do testemunho T1, acima da reta de regressão. O Hg mostra maior variabilidade em sua distribuição ao redor da reta de regressão para os testemunhos T3 e T4, porém não se observa claramente uma tendência em função das camadas/datas de deposição. O Pb mostra as seções do perfil T4 levemente mais destacadas acima da reta de regressão do que para os demais elementos. Para o Zn, as seções do perfil T3 a 30 e 76 cm destacam-se do restante, sendo que a primeira apresenta-se abaixo da linha de tendência e a segunda acima.

Observa-se que as seções do testemunho T3 a 120 e 130 cm de profundidade se posicionam entre as seções dos testemunhos T1 e T2 nas dispersões para os elementos da

figura 98 e da figura 99. As seções do testemunho T4 aos 25 e 55 cm de profundidade apresentaram os menores valores elementares para todos os metais traços avaliados neste capítulo, destacando-se das demais do perfil.

Figura 98. Diagramas de dispersão de cádmio (A), cobalto (B), cromo (C), célio (D), ferro (E) e mercúrio (F), com o elemento normalizador alumínio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI.

Figura 99. Diagramas de dispersão de chumbo (A), rubídio (B), escândio (C) e zinco (D), com o elemento normalizador alumínio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI.

Os diagramas de dispersão de Hf e Zr contra o elemento normalizador alumínio (figura 100) apresentam coeficientes de correlação significativos negativos, porém fracos. As amostras do perfil T1 destacaram-se das demais pelos maiores conteúdos destes dois elementos. As seções dos demais testemunhos possuem seus conteúdos de Hf e Zr que parecem não ser influenciados significativamente pelas variações nas concentrações de alumínio.

O diagrama de dispersão do Th contra o Al evidencia enriquecimento de tório nos sedimentos do perfil T1 com relação aos demais testemunhos (figura 101). A mesma tendência é mostrada pelo U. A correlação não significativa do urânio com os valores de matéria orgânica sugerem que os teores apresentados por este elemento estão influenciados mais fortemente por conteúdos de minerais pesados considerando-se todos os perfis avaliados.

Figura 100. Diagramas de dispersão de háfnio (A) e zircônio (B), com o elemento normalizador alumínio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI.

Figura 101. Diagramas de dispersão de tório (A) e urânio (B), com o elemento normalizador alumínio, e distribuição de matéria orgânica (C) e tório (D) em função de urânio, nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI.

No testemunho T1, os valores da razão Hf/Al atingiram o valor máximo na base ($7,11 \times 10^{-3}$) e valor mínimo aos 15 cm de profundidade ($1,93 \times 10^{-3}$), mostrando uma grande variação nas condições deposicionais, com evidências de uma hidrodinâmica mais acentuada nas seções mais profundas sendo reduzida ao longo do tempo. As seções do topo mostram um incremento em tal razão aos 10 e 3 cm ($3,07 \times 10^{-3}$ e $3,09 \times 10^{-3}$, respectivamente), o que pode sugerir não apenas um aumento na influência dos sedimentos costeiros que adentram o estuário por ressuspensão durante as marés enchentes, como também uma mudança nos níveis energéticos hidrodinâmicos locais. Tal evidência é reforçada pela observação de pequenas quantidades de areia grossa, tanto nas seções da base do testemunho quanto nas seções do topo, denotando, também, mudança nas condições deposicionais. Aventa-se a possibilidade do deslocamento de bancos de areia submersos existentes na região da baía de Trapandé ocasionarem tais mudanças nas condições deposicionais, promovendo limitação do fluxo em determinadas regiões deste corpo hídrico. O valor médio para a razão Hf/Al, considerando-se todo o T1 foi de 4,67, o que faz deste testemunho, destacadamente, o que apresenta as condições deposicionais mais energéticas entre todos os coletados neste estudo.

Os valores da razão Hf/Al ao longo do testemunho T2 variaram de $0,97 \times 10^{-3}$ a $1,41 \times 10^{-3}$. A média para este parâmetro considerando-se todo o testemunho foi de $1,10 \times 10^{-3}$, caracterizando o T2 como o perfil que apresenta, em média, as condições deposicionais mais energéticas após o T1. Os menores valores foram obtidos nas seções a 60 cm ($0,84 \times 10^{-3}$), 45 cm ($0,86 \times 10^{-3}$) e 90 cm ($0,97 \times 10^{-3}$), e os maiores nas seções a 15 ($1,41 \times 10^{-3}$), 65 ($1,31 \times 10^{-3}$) e 70 ($1,23 \times 10^{-3}$) cm de profundidade. Apesar de verificar alterações significativas, não foi observado um padrão para a variabilidade nos valores da razão Hf/Al. Os valores da razão Hf/Al ao longo do testemunho T3 variaram de $0,51 \times 10^{-3}$ a $1,92 \times 10^{-3}$. A média para este parâmetro considerando-se todo o testemunho foi de $0,84 \times 10^{-3}$, caracterizando-o como o perfil que apresenta, em média, as condições deposicionais menos energéticas dentre os quatro testemunhos amostrados. Os menores valores foram obtidos nas seções entre os 30 ($0,52 \times 10^{-3}$) e os 60 cm ($0,63 \times 10^{-3}$), e os maiores nas seções a 120 e 130 cm de profundidade ($1,90 \times 10^{-3}$ e $1,92 \times 10^{-3}$, respectivamente).

Os valores da razão Hf/Al ao longo do testemunho T4 variaram de $0,51 \times 10^{-3}$ a $1,93 \times 10^{-3}$. A média para este parâmetro considerando-se todo o testemunho foi de $0,92 \times 10^{-3}$. O menor valor foi obtido na seção do topo do testemunho, seguido pelas seções aos 45 e 65 cm ($0,53 \times 10^{-3}$), com as seções aos 30 e 38 cm apresentando também baixos valores ($0,55 \times 10^{-3}$). O valor mais elevado foi observado na seção a 25 cm, e é muito similar aos observados na base do perfil T3. Também apresentaram valores altos as seções aos 55 e 36 cm de profundidade ($1,61 \times 10^{-3}$ e $1,32 \times 10^{-3}$, respectivamente). Apesar da ampla variação

nos teores elementares e nas características texturais, os sedimentos do perfil T4 apresentaram uma variação relativamente pequena nos valores da razão Hf/Al.

5.4.4.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Assim como para os metais traço avaliados no item anterior, os conteúdos totais de ETR variaram significativamente nos perfis de sedimentos do CELCI.

A concentração média de ΣETR , considerando-se os quatro testemunhos foi de $128,83 \text{ mg kg}^{-1}$. Os maiores valores deste parâmetro foram exibidos pelas seções do perfil T4 a 78, 45 e 5 cm de profundidade ($205,6 \text{ mg kg}^{-1}$, $203,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $198,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) e os menores valores se apresentaram, também no perfil T4, nas seções a 55 e 25 cm ($9,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $14,3 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). Com relação a este parâmetro, o melhor coeficiente de correlação ocorreu com o tório ($r=0,98$, figura 102 B), porém, observa-se um claro enriquecimento de tório com relação aos ETR para as seções abaixo dos 20 cm de profundidade no perfil T1.

Figura 102. Diagramas de dispersão de ΣETR^* contra os teores de silte + argila **(A)** e tório **(B)** nos testemunhos amostrados na região sul do CELCI.

Para avaliar o comportamento coerente entre os ETR* verificou-se se, considerando-se os quatro testemunhos, a correlação que cada um destes elementos apresentava com o seu vizinho ao longo da série do lantânio apresentava valores de $r > 0,95$. Tal fato é verdadeiro para os ETRL La, Ce e Nd, e para o ETRI Sm, mas não para os demais ETR*. Tal fato sugere que a distribuição dos elementos que apresentaram $r < 0,95$ com seus vizinhos é mais fortemente impactada por algum processo ou agente externo do que para aqueles elementos para os quais se obteve $r > 0,95$.

Os perfis de distribuição vertical para ETR* estão apresentados seguindo os mesmos padrões exibidos para os metalóides e os metais traço, da figura 103 à figura 106.

Com relação aos FE, o *background* geoquímico obtido a partir do estudo de Armelin e Saiki (2009) possui valores apenas para os ETR La, Sm e Eu, e portanto, para os demais ETR*, serão apresentados apenas os valores de FE_{UCC} .

No perfil T1 (figura 103), todos os ETR* apresentaram o maior valor de FE na seção aos 60 cm de profundidade, na base do perfil, com exceção do Eu, que apresentou maior FE na seção de topo do perfil. No que concerne os menores FE, enquanto o Eu o apresentou na seção aos 30 cm de profundidade, os demais ETR* o apresentaram entre as seções de 10 a 20 cm.

O perfil T2 (figura 104) exibiu, de forma geral, valores máximos de FE em seções mais profundas que aquelas nas quais foram observados os valores mínimos. Exceção para este comportamento ocorreu apenas para o Nd, que apresentou seu FE máximo na amostra do topo do testemunho (5 cm).

O perfil T3 (figura 105) exibiu características mais heterogêneas que os anteriormente apresentados. Enquanto o La, o Nd e o Sm exibiram menor valor de FE na seção do topo do testemunho (3 cm), o Gd apresentou seu maior fator de enriquecimento nesta seção. Os ETR Tb, Tm, Yb e Lu apresentaram valores de FE máximos na seção aos 20 cm de profundidade, com os valores mínimos variando de seção para cada um destes elementos, porém sempre abaixo da seção na qual foi apresentado o maior FE. As seções da base do perfil, que datam de período em que o Valo Grande apresentava pequena influência sobre o sistema, apresentaram FE máximo para o Nd e mínimo para o Eu e o Ce.

O perfil T4 (figura 106) mostra na seção a 55 cm de profundidade dos menores FE para os ETR*, com exceção do Tb, que mostrou menor FE na seção aos 25 cm. Os valores máximos de FE ocorreram na seção aos 85 cm para os elementos La, Nd, Sm, Tm e Lu, aos 80 cm para os elementos Ce e o Gd, na amostra do topo do perfil para o Eu e o Yb. O Tb apresentou maior FE aos 15 cm de profundidade deste perfil de sedimentos.

Figura 103. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T1. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ¹³⁷Cs. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio.

Figura 104. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T2. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio.

Figura 105. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T3. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio.

Figura 106. Perfis de distribuição dos teores de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J), lutécio (K), e os conteúdos da fração silte + argila, matéria orgânica e carbonato biodetrítico (L) no testemunho T4. A escala auxiliar indica a data estimada de deposição do sedimento das seções, calculada pelo método do ²¹⁰Pb. A seta laranja indica a seção que apresentou maior FE, e a seta azul indica a seção que apresentou o menor FE, com normalização pelos teores de alumínio.

Considerando-se os quatro testemunhos amostrados na região sul do CELCI, foram plotados diagramas de dispersão para ΣETR^* e cada um dos ETR^* em função do alumínio (figura 107). Tais diagramas mostram valores acima da reta de regressão para as seções do perfil T1 entre 20 e 60 cm de profundidade. Isso acontece para todos os ETR, com exceção do Eu. Como a razão Hf/Al indica enriquecimento de minerais pesados para tais seções, e como visto no capítulo 5.3, os minerais pesados apresentam enriquecimento para todos os ETR, porém anomalias negativas para o Eu, sua presença faz com que níveis deste ETR se alterem em menor grau considerando-se tais amostras.

Coeficientes de correlação positivos, significativos e fortes foram apresentados por todos os ETR^* com o alumínio, com destaque para o Eu ($r=0,99$), o Ce ($r=0,98$), o Sm ($r=0,98$), o La ($r=0,97$), o Nd ($r=0,95$), Gd ($r=0,91$) e o Tb ($r=0,91$). Os menores coeficientes de correlação foram apresentados pelos elementos Tm ($r=0,86$), Yb ($r=0,86$) e Lu ($r=0,80$). Evidencia-se, portanto, tendência de redução nos valores dos coeficientes de correlação com o alumínio ao longo da série do lantânio.

Também foram feitos diagramas de dispersão para ΣETR^* e cada um dos ETR^* em função do elemento zircônio (figura 108). A interpretação de tais diagramas é dificultada pelo fato do aumento do zircônio ocasionar uma provável diluição quartzáica nos conteúdos de ETR, devido aos ambientes mais energéticos onde os minerais pesados se encontram apresentarem maiores conteúdos de areia. Correlações significativas e negativas foram observadas para Tb ($r=-0,46$), Eu ($r=-0,44$), Sm ($r=-0,39$), Ce ($r=-0,38$), Nd ($r=-0,38$) e La ($r=-0,36$), e correlações não significativas foram observadas para os ETRP Tm, Yb e Lu.

Como foi observado para os sedimentos de superfície, e sugerido pelas dispersões entre os ETR^* com o alumínio e o zircônio exibidas acima, a presença de minerais pesados no testemunho T1, indicada pelas elevações nas razões Hf/Al, produz um efeito de enriquecimento para os ETR, com maior atuação para os ETRP.

Realizou-se, portanto, uma modelagem através da regressão múltipla linear para verificar a forma como parâmetros independentes atuam na distribuição de cada um dos ETR nos perfis de sedimento do CELCI. Diferentemente do que ocorreu para os sedimentos de superfície, as variáveis matéria orgânica e carbonato biodetrítico apresentaram elevada redundância com os teores de alumínio (94% para a matéria orgânica e 83% para o carbonato), e portanto nesta modelagem foram usados apenas o alumínio e o háfnio (redundância de 23%) como variáveis preditoras. As dispersões dos valores para ΣETR^* e cada um dos ETR^* em torno do modelo de regressão múltipla, as equações de regressão linear e os valores de R, R^2 e R^2 ajustado, encontram-se apresentados na figura 109.

As dispersões dos resíduos em torno do modelo de regressão múltipla linear aplicado, os resultados dos testes de Shapiro-Wilk e as frequências de distribuição dos resíduos são apresentadas na figura 110. Os parâmetros estatísticos obtidos na análise de regressão múltipla encontram-se na tabela 42.

O teste de Shapiro-Wilk mostrou normalidade dos resíduos apenas para os elementos Ce, Eu e Lu. Entretanto, a dispersão dos resíduos ao redor da função múltipla mostram que eles não apresentam um padrão de distribuição que indique a necessidade da adição de outras variáveis preditoras ao modelo.

Os valores de p dos testes de significância globais validam os modelos para todos os ETR*. Os valores de p dos testes de significância individuais mostram evidências de relação estatística entre todos os ETR e o alumínio. Com relação ao háfnio, os ETR neodímio, európio, gadolínio e térbio apresentaram valores de maiores que 0,05, indicando não haver relação estatística significativa entre este elemento preditor e tais ETR.

Os valores de R^2 múltiplo variaram relativamente pouco entre os modelos (0,81 para o lutécio a 0,99 para o európio). Os valores de R estiveram sempre acima de 0,90, enquanto os valores de r obtidos pela regressão linear com o alumínio se mantiveram acima de 0,80.

Os valores de b^* mostram que, para este conjunto de amostras, o alumínio se mostrou mais importante na determinação dos conteúdos de todos os ETR* que o háfnio.

O fato do conjunto de amostras dos perfis de sedimentos ter mostrado características texturais com maiores conteúdos de silte + argila em relação às amostras de sedimentos de superfície pode ter contribuído para o aumento da importância do alumínio na distribuição dos valores de ETR, em relação ao háfnio. Como pode ser observado na figura 107, o alumínio, por si só, já explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados de ETR, principalmente para os ETRL e ETRI.

É provável que em ambientes deposicionais de baixa energia de forma geral, conteúdos pequenos ou inexistentes de minerais pesados façam desnecessário o uso do modelo de regressão múltipla na previsão de valores naturais para os ETR. Entretanto, em um conjunto de amostras de sedimentos de superfície muito heterogêneo, obtidos em regiões sob condições hidrodinâmicas muito variadas, esta ferramenta é eficaz para prognosticar valores naturais para os ETR desde que as variáveis preditoras usadas variem de forma natural, independentemente, e com baixas redundâncias (< 80%) entre si.

Figura 107. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento normalizador alumínio, nos perfis sedimentares da região sul do CELCI.

Figura 108. Diagramas de dispersão de: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D) samário (E), európio (F), gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (K), em função do elemento zircônio, nos perfis sedimentares da região sul do CELCI.

Figura 109. Dispersão dos valores em torno do modelo de regressão múltipla linear para: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F), gadolínio (G); térbio (H), túlio (I) itérbio e lutécio (K), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio e háfnio, nos perfis de sedimentos da região sul do CELCI.

Figura 110. Dispersão dos resíduos em torno do modelo de regressão múltipla linear aplicado: ΣETR^* (A), lantânio (B), cério (C), neodímio (D), samário (E), európio (F); gadolínio (G), térbio (H), túlio (I), itérbio (J) e lutécio (H), contra os valores modelados pelos parâmetros independentes alumínio e háfnio, nos perfis de sedimentos da região sul do CELCI.

Tabela 42. Parâmetros estatísticos obtidos na análise de regressão múltipla linear para modelagem dos ETR* dos perfis de sedimento no CELCI.

		b*	Erro padrão de b*	b	Erro padrão de b	t(29)	valor de p		
ΣETR*	Intersecção							R multiplo	0,9888
	AI	1,0379	0,0247	-29,3967	3,8059	-7,7240	0,0000	R² multiplo	0,9778
	Hf	0,1098	0,0247	24,0013	0,5701	42,0974	0,0000	R² ajustado	0,9769
				0,7867	0,1767	4,4529	0,0001	F(4,29)	1057,7394
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	5,5243
La	Intersecção			-8,7968	1,2415	-7,0858	0,0000	R multiplo	0,9853
	AI	1,0381	0,0283	6,8221	0,1860	36,6820	0,0000	R² multiplo	0,9708
	Hf	0,1191	0,0283	0,2425	0,0576	4,2072	0,0001	R² ajustado	0,9696
								F(4,29)	797,1231
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	1,8020
Ce	Intersecção			-18,4595	2,3020	-8,0190	0,0000	R multiplo	0,9884
	AI	1,0345	0,0251	14,1998	0,3448	41,1772	0,0000	R² multiplo	0,9770
	Hf	0,1025	0,0251	0,4359	0,1069	4,0793	0,0002	R² ajustado	0,9760
								F(4,29)	1017,7953
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	3,3413
Nd	Intersecção			0,3884	1,7618	0,2204	0,8265	R multiplo	0,9523
	AI	0,9815	0,0505	5,1272	0,2639	19,4263	0,0000	R² multiplo	0,9068
	Hf	0,0630	0,0505	0,1020	0,0818	1,2467	0,2185	R² ajustado	0,9029
								F(4,29)	233,5937
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	2,5573
Sm	Intersecção			-1,2694	0,1630	-7,7897	0,0000	R multiplo	0,9899
	AI	1,0318	0,0235	1,0741	0,0244	43,9971	0,0000	R² multiplo	0,9799
	Hf	0,0922	0,0235	0,0298	0,0076	3,9327	0,0003	R² ajustado	0,9791
								F(4,29)	1171,7084
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,2365
Eu	Intersecção			-0,3308	0,0276	-11,9995	0,0000	R multiplo	0,9946
	AI	1,0015	0,0173	0,2397	0,0041	58,0472	0,0000	R² multiplo	0,9891
	Hf	0,0143	0,0173	0,0011	0,0013	0,8311	0,4100	R² ajustado	0,9887
								F(4,29)	2185,1639
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,0400
Gd	Intersecção			0,0823	0,5124	0,1607	0,8730	R multiplo	0,9146
	AI	0,9447	0,0669	1,0833	0,0768	14,1146	0,0000	R² multiplo	0,8365
	Hf	0,0652	0,0669	0,0232	0,0238	0,9741	0,3349	R² ajustado	0,8297
								F(4,29)	122,7795
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,7437
Tb	Intersecção			-0,1500	0,0635	-2,3624	0,0223	R multiplo	0,9153
	AI	0,9205	0,0667	0,1313	0,0095	13,8062	0,0000	R² multiplo	0,8378
	Hf	0,0106	0,0667	0,0005	0,0029	0,1594	0,8741	R² ajustado	0,8310
								F(4,29)	123,9460
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,0922
Tm	Intersecção			-0,0924	0,0281	-3,2831	0,0019	R multiplo	0,9109
	AI	1,0274	0,0683	0,0634	0,0042	15,0449	0,0000	R² multiplo	0,8298
	Hf	0,3378	0,0683	0,0065	0,0013	4,9471	0,0000	R² ajustado	0,8227
								F(4,29)	117,0196
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,0408
Yb	Intersecção			-0,3185	0,1258	-2,5316	0,0147	R multiplo	0,9329
	AI	1,0624	0,0596	0,3359	0,0188	17,8193	0,0000	R² multiplo	0,8703
	Hf	0,4101	0,0596	0,0402	0,0058	6,8793	0,0000	R² ajustado	0,8649
								F(4,29)	160,9996
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,1826
Lu	Intersecção			-0,0615	0,0241	-2,5533	0,0139	R multiplo	0,9003
	AI	1,0316	0,0720	0,0516	0,0036	14,3183	0,0000	R² multiplo	0,8106
	Hf	0,4665	0,0720	0,0072	0,0011	6,4749	0,0000	R² ajustado	0,8027
								F(4,29)	102,6955
								p	0,0000
								Erro padrão da estimativa	0,0349

Valores normalizados para os ETR em cada um dos 4 perfis de sedimento mostram que todas as seções dos perfis T1 e T2 apresentam depleção nos valores destes elementos com relação à crosta continental superior (tabela 43 e tabela 44, respectivamente).

Tabela 43. Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T1 obtido na região sul do CELCI.

Amostra	[La] _{UCC}	[Ce] _{UCC}	[Nd] _{UCC}	[Sm] _{UCC}	[Eu] _{UCC}	[Gd] _{UCC}	[Tb] _{UCC}	[Tm] _{UCC}	[Yb] _{UCC}	[Lu] _{UCC}
3 cm	0,72	0,64	0,87	0,83	0,86	0,71	0,49	0,75	0,90	0,99
10 cm	0,64	0,62	0,80	0,74	0,82	0,65	0,46	0,72	0,86	0,93
15 cm	0,85	0,81	0,93	0,91	0,90	0,81	0,60	0,65	0,68	0,70
20 cm	0,57	0,57	0,84	0,65	0,70	0,58	0,42	0,52	0,57	0,60
25 cm	0,67	0,63	0,73	0,69	0,68	0,66	0,55	0,56	0,56	0,58
30 cm	0,63	0,57	0,67	0,61	0,49	0,65	0,61	0,59	0,58	0,73
35 cm	0,54	0,51	0,63	0,55	0,51	0,57	0,51	0,63	0,69	0,72
45 cm	0,77	0,72	0,91	0,73	0,63	0,69	0,55	0,61	0,64	0,72
50 cm	0,70	0,70	0,86	0,73	0,63	0,59	0,47	0,66	0,76	0,81
60 cm	0,72	0,67	0,87	0,69	0,51	0,53	0,50	0,76	0,91	0,94

Tabela 44. Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T2 obtido na região sul do CELCI.

Amostra	[La] _{UCC}	[Ce] _{UCC}	[Nd] _{UCC}	[Sm] _{UCC}	[Eu] _{UCC}	[Gd] _{UCC}	[Tb] _{UCC}	[Tm] _{UCC}	[Yb] _{UCC}	[Lu] _{UCC}
5 cm	0,72	0,66	0,97	0,76	0,69	0,75	0,59	0,55	0,52	0,47
10 cm	0,48	0,47	0,61	0,53	0,52	0,50	0,37	0,38	0,40	0,35
15 cm	0,43	0,41	0,71	0,48	0,46	0,47	0,42	0,42	0,42	0,41
35 cm	0,67	0,66	0,97	0,74	0,73	0,81	0,75	0,62	0,54	0,54
45 cm	0,86	0,83	1,16	0,96	0,96	0,95	0,79	0,68	0,62	0,65
50 cm	0,71	0,69	1,00	0,80	0,74	0,81	0,67	0,58	0,52	0,56
55 cm	0,64	0,64	0,87	0,70	0,75	0,78	0,72	0,67	0,63	0,48
60 cm	0,73	0,72	0,97	0,80	0,83	0,83	0,71	0,66	0,62	0,53
65 cm	0,58	0,57	0,71	0,60	0,64	0,63	0,56	0,49	0,46	0,38
70 cm	0,77	0,77	1,04	0,84	0,86	0,85	0,73	0,72	0,71	0,65
80 cm	0,86	0,83	1,10	0,89	0,90	0,81	0,61	0,72	0,79	0,88
90 cm	0,78	0,78	1,07	0,86	0,86	0,78	0,58	0,68	0,73	0,89
105 cm	0,82	0,81	1,12	0,88	0,91	0,86	0,73	0,71	0,69	0,82

No testemunho T3, apenas as amostras da base do perfil, aos 120 e 130 cm de profundidade, apresentam depleção em ETR (tabela 45) e no testemunho T4 as amostras aos 25, 36 e 55 cm apresentam depleção em relação aos valores da crosta continental superior (tabela 46).

Tabela 45. Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T3 obtido na região sul do CELCI.

Amostra	[La] _{UCC}	[Ce] _{UCC}	[Nd] _{UCC}	[Sm] _{UCC}	[Eu] _{UCC}	[Gd] _{UCC}	[Tb] _{UCC}	[Tm] _{UCC}	[Yb] _{UCC}	[Lu] _{UCC}
3 cm	1,04	1,05	1,07	1,13	1,26	1,20	1,12	0,97	0,88	1,05
10 cm	1,13	1,13	1,17	1,24	1,27	1,17	0,96	0,95	0,94	1,09
20 cm	1,19	1,18	1,22	1,31	1,37	1,35	1,30	1,15	1,07	1,22
30 cm	1,41	1,38	1,52	1,48	1,69	1,52	1,40	1,15	1,01	1,13
35 cm	1,33	1,34	1,38	1,45	1,61	1,54	1,46	1,08	0,88	1,05
40 cm	1,31	1,32	1,45	1,36	1,53	1,30	1,08	0,95	0,88	1,02
45 cm	1,34	1,26	1,42	1,41	1,59	1,27	1,02	1,00	0,99	0,97
55 cm	1,45	1,33	1,53	1,49	1,68	1,37	1,12	1,06	1,02	1,20
60 cm	1,45	1,29	1,54	1,50	1,62	1,26	0,88	1,01	1,09	1,01
70 cm	1,08	1,02	1,17	1,15	1,27	1,21	1,21	1,03	0,93	0,79
76 cm	1,26	1,22	1,30	1,38	1,45	1,34	1,22	1,13	1,08	0,90
85 cm	1,19	1,22	1,26	1,28	1,39	1,26	1,16	0,99	0,90	0,90
95 cm	1,31	1,28	1,38	1,40	1,53	1,36	1,20	1,15	1,12	0,97
105 cm	1,22	1,14	1,34	1,27	1,39	1,23	1,08	0,98	0,93	0,85
120 cm	0,80	0,73	0,86	0,84	0,86	0,82	0,69	0,64	0,61	0,62
130 cm	0,74	0,69	0,87	0,81	0,83	0,78	0,64	0,61	0,60	0,60

Tabela 46. Teores de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) obtidos nas seções do perfil de sedimento T4 obtido na região sul do CELCI.

Amostra	[La] _{UCC}	[Ce] _{UCC}	[Nd] _{UCC}	[Sm] _{UCC}	[Eu] _{UCC}	[Gd] _{UCC}	[Tb] _{UCC}	[Tm] _{UCC}	[Yb] _{UCC}	[Lu] _{UCC}
5 cm	1,46	1,45	1,51	1,63	1,73	1,66	1,58	1,35	1,23	1,15
15 cm	1,02	0,97	1,09	1,10	1,15	1,17	1,15	0,97	0,86	0,83
25 cm	0,37	0,32	0,38	0,36	0,35	0,30	0,21	0,29	0,34	0,41
30 cm	1,38	1,36	1,45	1,42	1,61	1,33	1,15	1,02	0,96	0,89
36 cm	0,77	0,74	0,79	0,82	0,83	0,72	0,54	0,61	0,65	0,69
45 cm	1,56	1,51	1,56	1,56	1,66	1,37	1,08	1,07	1,06	1,03
55 cm	0,26	0,24	0,26	0,20	0,25	0,21	0,20	0,21	0,22	0,25
65 cm	1,42	1,38	1,43	1,47	1,61	1,55	1,47	1,12	0,93	1,05
71 cm	1,08	1,03	1,10	1,14	1,21	1,10	0,94	0,84	0,78	0,91
78 cm	1,55	1,49	1,60	1,62	1,70	1,53	1,24	1,12	1,06	1,12
85 cm	1,30	1,23	1,32	1,39	1,36	1,40	1,29	1,08	0,96	1,08
90 cm	1,04	1,04	1,10	1,15	1,17	1,15	1,05	0,91	0,83	0,94

A figura 111 apresenta os padrões de distribuição dos $[ETR^*]_{UCC}$ obtidos para os quatro perfis sedimentares do amostrados no CELCI no presente estudo. Anomalias negativas de Ce são observadas para praticamente todas as amostras. Anomalias positivas de Eu prevalecem em quantidade com relação às anomalias negativas para este elemento, principalmente nos testemunhos T3 e T4.

Figura 111. Padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) para os sedimentos dos testemunhos T1 **(A)**, T2 **(B)**, T3 **(C)** e T4 **(D)**, amostrados na região sul do CELCI.

Os valores das anomalias de Ce e Eu, bem como as razões $[La/Sm]_{UCC}$, $[La/Yb]_{UCC}$, $[Sm/Yb]_{UCC}$ e $[Sm/Nd]_{UCC}$ foram calculadas conforme descrito no item 4.4.5, para cada seção dos perfis de sedimento amostrados, e estão apresentadas a seguir, da tabela 47 (T1) a tabela 50 (T4).

Tabela 47. Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T1.

Amostra	$[La/Sm]_{UCC}$	$[La/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Nd]_{UCC}$	$[Ce/Ce^*]_{UCC}$	$[Eu/Eu^*]_{UCC}$
3	0,87	0,80	0,92	0,95	0,84	1,12
10	0,87	0,75	0,86	0,92	0,89	1,17
15	0,93	1,25	1,35	0,98	0,93	1,04
20	0,88	0,99	1,13	0,77	0,86	1,14
25	0,97	1,20	1,24	0,94	0,90	1,00
30	1,03	1,09	1,06	0,91	0,89	0,77
35	0,97	0,78	0,80	0,88	0,90	0,91
45	1,05	1,20	1,14	0,80	0,88	0,89
50	0,96	0,92	0,96	0,85	0,93	0,96
60	1,05	0,80	0,76	0,79	0,86	0,85

Tabela 48. Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T2.

Amostra	$[La/Sm]_{UCC}$	$[La/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Nd]_{UCC}$	$[Ce/Ce^*]_{UCC}$	$[Eu/Eu^*]_{UCC}$
5	0,94	1,36	1,45	0,79	0,83	0,92
10	0,90	1,21	1,35	0,88	0,91	1,01
15	0,88	1,01	1,15	0,68	0,79	0,97
35	0,90	1,23	1,37	0,77	0,86	0,94
45	0,89	1,39	1,55	0,82	0,87	1,01
50	0,90	1,36	1,52	0,79	0,85	0,92
55	0,91	1,01	1,11	0,81	0,89	1,02
60	0,91	1,17	1,29	0,83	0,90	1,02
65	0,96	1,27	1,32	0,85	0,91	1,04
70	0,92	1,08	1,17	0,80	0,89	1,02
80	0,97	1,09	1,13	0,81	0,88	1,06
90	0,91	1,06	1,17	0,80	0,89	1,05
105	0,93	1,19	1,28	0,79	0,88	1,04

Tabela 49. Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T3.

Amostra	$[La/Sm]_{UCC}$	$[La/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Nd]_{UCC}$	$[Ce/Ce^*]_{UCC}$	$[Eu/Eu^*]_{UCC}$
3	0,92	1,18	1,28	1,06	1,00	1,08
10	0,91	1,20	1,32	1,06	0,99	1,05
20	0,90	1,11	1,23	1,08	0,98	1,03
30	0,95	1,40	1,47	0,97	0,95	1,13
35	0,92	1,52	1,65	1,05	1,00	1,08
40	0,96	1,48	1,54	0,94	0,97	1,15
45	0,96	1,36	1,42	0,99	0,92	1,19
55	0,97	1,41	1,46	0,97	0,90	1,17
60	0,97	1,32	1,37	0,98	0,87	1,18
70	0,94	1,16	1,24	0,99	0,92	1,08
76	0,92	1,17	1,28	1,06	0,95	1,07
85	0,93	1,32	1,42	1,01	1,00	1,10
95	0,94	1,18	1,26	1,02	0,96	1,10
105	0,96	1,31	1,36	0,95	0,91	1,11
120	0,94	1,31	1,39	0,98	0,89	1,04
130	0,91	1,23	1,35	0,93	0,88	1,05

Tabela 50. Fracionamento entre ETRL e ETRI ($[La/Sm]_{UCC}$) e entre ETRL e ETRP ($[La/Yb]_{UCC}$); anomalias de cério ($[Ce/Ce^*]_{UCC}$) e európio ($[Eu/Eu^*]_{UCC}$), nos sedimentos do perfil T4.

Amostra	$[La/Sm]_{UCC}$	$[La/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Yb]_{UCC}$	$[Sm/Nd]_{UCC}$	$[Ce/Ce^*]_{UCC}$	$[Eu/Eu^*]_{UCC}$
5	0,90	1,19	1,33	1,08	0,98	1,05
15	0,93	1,18	1,27	1,00	0,93	1,01
25	1,01	1,08	1,06	0,95	0,85	1,06
30	0,97	1,45	1,49	0,98	0,96	1,17
36	0,94	1,20	1,27	1,03	0,95	1,09
45	1,00	1,46	1,46	1,00	0,97	1,14
55	1,29	1,16	0,90	0,78	0,93	1,20
65	0,97	1,53	1,58	1,02	0,97	1,07
71	0,95	1,37	1,45	1,03	0,95	1,09
78	0,96	1,46	1,53	1,01	0,95	1,08
85	0,93	1,35	1,45	1,05	0,94	0,98
90	0,91	1,26	1,38	1,04	0,98	1,02

A razão $[La/Sm]_{UCC}$ exibiu valores entre 0,87 e 1,05 para o perfil T1, entre 0,88 e 0,96 para o perfil T2; entre 0,90 e 0,97 para o perfil T3; e entre 0,90 e 1,29 para o perfil T4. Verificou-se enriquecimento de ETRI com relação aos ETRL em todas as seções dos testemunhos T2 e T3, sendo que no testemunho T1 apenas as amostras aos 30, 45 e 60 cm, e no T4 apenas as amostras aos 25 e 55 cm de profundidade, apresentaram razão $[La/Sm]_{UCC}$ maior que 1,00.

A razão $[La/Yb]_{UCC}$ apresentou valores entre 0,80 e 1,20 para o perfil T1; entre 1,01 e 1,36 para o perfil T2, entre 1,11 e 1,52 para o perfil T3; e entre 1,08 e 1,53 para o perfil T4, mostrando enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP para todas as seções dos perfis T2, T3 e T4. O perfil T1 apresentou razão $[La/Yb]_{UCC} < 1,00$ nas seções aos 3, 10, 20, 35, 50 e 60 cm de profundidade.

A razão $[Sm/Yb]_{UCC}$ mostrou valores variando de 0,76 a 1,35 no perfil T1; de 1,11 a 1,55 no perfil T2; de 1,23 a 1,65 no perfil T3; e de 0,90 a 1,58 no perfil T4. Enquanto os perfis T2 e T3 apresentaram enriquecimento de ETRI com relação aos ETRP em todas as suas seções, o perfil T1 mostrou enriquecimento de ETRP nas seções aos 3, 10, 35, 50 e 60 cm, e o perfil T4 apresentou tal fracionamento ($ETRP > ETRI$) na seção aos 55 cm de profundidade.

As razões $[Sm/Nd]_{UCC}$ apresentaram valores sempre abaixo de 1,00 em todas as seções dos perfis T1 e T2, com valores abaixo de um predominando na maioria das seções do perfil T3, e valores acima de 1,00 predominando nas seções do perfil T4.

Anomalias de Ce se mostraram negativas para todas as seções dos quatro testemunhos, com valores iguais a 1,00 ocorrendo para as seções aos 3, 35 e 85 cm do perfil T3.

Os valores para anomalia de Eu mostraram-se negativos nas seções entre os 30 e 60 cm de profundidade do perfil T1, aos 5, 15, 35 e 50 cm do perfil T2, e na amostra aos 85 cm do T4.

No testemunho T1, o perfil crescente nos valores normalizados do elemento Tb ao Lu, ao longo da série, evidencia um padrão influenciado pelo mineral pesado titanita (figura 111 A). Anomalias negativas de Eu nas seções dos 30 aos 60 cm de profundidade deste testemunho sugerem que as maiores concentrações de tal mineral ocorrem nestas camadas, hipótese reforçado pelo crescimento nos teores de Hf, Zr, Th e U em direção à base do perfil. Anomalias crescentes de Eu em direção ao topo do testemunho podem ser resultado da presença também crescente de feldspato, uma vez que, como visto para o capítulo anterior, a Ilha do Cardoso representa uma importante fonte de tal mineral. Como o feldspato é bastante suscetível ao intemperismo e menos denso que os minerais pesados, a redução da razão Hf/Al em direção ao topo do testemunho (redução da energia hidrodinâmica sobre a posição de coleta do testemunho) pode estar propiciando sua retenção na região.

O perfil T2 apresenta as anomalias negativas de Ce mais significativas. Dentre os demais, este testemunho é o que possui maior proximidade com a foz dos rios que drenam a serra do Itapitangui, e seria esperado encontrar maiores valores para $[Ce/Ce^*]_{UCC}$ devido à oxidação do Ce^{+3} ao Ce^{+4} .

O perfil T3 é o que possui, em média, as anomalias mais positivas de Eu, ocorrendo principalmente entre os 30 e 60 cm de profundidade.

O testemunho T4, apesar de apresentar a maior variabilidade composicional dentre os amostrados neste estudo, exibe constância nos valores de anomalia de Ce (negativa).

Utilizando-se os dados padronizados para todos os parâmetros determinados nos perfis de sedimentos amostrados na região sul do CELCI, realizou-se a análise de agrupamento hierárquico, de forma a produzir um dendrograma (figura 112), no qual as seções amostradas dividem-se basicamente em dois grupos: A e B.

O grupo A é composto por 28 seções, e se divide em três subgrupos, A1, A2 e A3, descritos a seguir.

O subgrupo A1 é composto exclusivamente pelas seções 11 do testemunho T1, com o agrupamento das seções a 3, 10, 15, 20 e 25 cm de profundidade se acoplando ao agrupamento das seções aos 30, 35, 40, 45, 50 e 60 cm a uma distância de 11,0. Todos os sedimentos deste perfil são classificados como pobremente selecionados e unimodais, com exceção da seção aos 60 cm de profundidade, que apresenta bimodalidade. Com relação à geoquímica deste testemunho/subgrupo, suas seções mais profundas, destacadas à esquerda no dendrograma, apresentaram as razões Hf/Al mais elevadas dentre todas as seções dos perfis sedimentares, indicando enriquecimento de minerais pesados. Visualiza-se pela dispersão dos pontos aos redor da reta de regressão com o alumínio, enriquecimento de Cr, Hf, Th, U, Zr e ETR, sobretudo os ETRP Yb e Lu, principalmente nas seções entre a base do perfil e os 20 cm de profundidade.

O subgrupo A2 é formado por 14 seções. Nele, o agrupamento constituído pelas seções a 120 e 130 cm de profundidade do perfil T3 se acoplam ao agrupamento constituído pelas seções a 5, 35, 50, 60 e 65 cm de profundidade do perfil T2. Aproximadamente à mesma distância euclidiana (9,5) estas seções se unem ao agrupamento composto pelas seções de 45, 55, 70, 80, 90 e 105 cm do perfil T2, e a seção a 36 cm de profundidade do perfil T4. A maior similaridade apresentada para as seções de perfis de sedimentos ocorreu entre as seções a 120 e 130 cm de profundidade do perfil T3. A presença de tais seções neste subgrupo sugere que nas épocas que antecederam os anos 1860, as características dos sedimentos desta região eram similares às apresentadas pelas seções dos testemunhos T1 e T2 atualmente. Os sedimentos deste subgrupo têm como características se classificarem como areias finas ou muito finas, pobremente selecionadas e com simetria muito positiva. No que concerne as características geoquímicas deste subgrupo, em comum tais seções apresentam razão Hf/Al entre 0,84 e 1,92 (relativamente altas). Não foram observados enriquecimentos elementares importantes para tais seções.

O subgrupo A3 é constituído apenas por 4 seções: as seções a 10 e 15 cm de profundidade do perfil T2 e as seções a 25 e 55 cm do perfil T4. Este subgrupo se acopla ao subgrupo A2 a uma distância euclidiana de 24,2, e ambos se acoplam ao subgrupo A1 a uma distância euclidiana de 34,3.

O grupo B é composto por 22 seções, e se divide em dois subgrupos, B1 e B2, descritos a seguir.

O subgrupo B1 é formado por nove seções, sendo que cinco pertencem ao perfil T3 (aos 3, 10, 20, 70 e 105 cm de profundidade) e quatro ao perfil T4 (aos 15, 71, 85 e 90 cm de profundidade). São amostras que apresentam classificação entre areia muito fina e silte grosso, grau de seleção considerado pobremente selecionado (com exceção da amostra aos 105 cm do perfil T3, muito pobremente selecionada), sendo que todas são unimodais e apresentam simetria muito positiva.

O subgrupo B2 é constituído, assim como o subgrupo B1, apenas por seções dos perfis T3 (aos 30, 35, 40, 45, 60, 76, 85 e 95 cm de profundidade) e T4 (aos 5, 30, 45, 65 e 78 cm de profundidade). São amostras classificadas como areias muito finas ou siltes grossos, pobremente ou muito pobremente selecionadas e unimodais. Este subgrupo se acopla ao subgrupo B1 a uma distância euclidiana de 19,1.

Os grupos A e B mostram grande dessemelhança, acoplando-se a uma distância euclidiana de 147.

Figura 112. Dendrograma contendo o agrupamento de todas as seções amostradas nos perfis de sedimentos, considerando-se todos os parâmetros determinados.

A ACP foi aplicada, também aos dados padronizados das seções dos perfis sedimentares amostrados, para verificar de que forma as variáveis estudadas influenciaram na variabilidade das amostras. As duas CPs que resultaram na maior explicabilidade da variância dos dados encontram-se plotadas na figura 113. Juntas, tais CPs representam 86,55% da variância total, sendo a CP1 responsável por 76,27% da variância e a CP2 responsável por 14,13% da variância dos dados.

Figura 113. Análise de Componentes Principais dos parâmetros analisados nos sedimentos de superfície do CELCI.

A Tabela 51 apresenta os coeficientes de correlação dos parâmetros determinados nas seções dos perfis sedimentares e as cinco componentes principais extraídas na ACP. Segundo o critério de Kaisen, apenas as três primeiras CPs são adequadas para avaliar a distribuição dos resultados.

Tabela 51. Porcentagem da variância explicada no plano de cada uma das cinco componentes principais significativas extraídas, e correlação dos parâmetros determinados com cada uma das componentes, na Análise de Componentes Principais dos perfis sedimentares do CELCI.

Variável	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
<u>variância expl.</u>	<u>76,26%</u>	<u>10,29%</u>	<u>3,07%</u>	<u>2,07%</u>	<u>1,50%</u>
<u>eigenvalue</u>	<u>30,51</u>	<u>4,11</u>	<u>1,23</u>	<u>0,82</u>	<u>0,60</u>
Al	0,99*	-0,02	-0,03	0,02	-0,04
As	0,97*	0,02	0,00	0,08	-0,05
Ba	0,74	0,28	-0,30	-0,14	0,32
Br	0,92*	-0,17	0,18	0,23	-0,02
Ca	0,27	0,75*	-0,37	-0,31	-0,05
Cd	0,96*	-0,06	0,09	-0,03	-0,08
Ce	0,99*	0,07	0,04	0,02	-0,01
Co	0,99*	0,00	-0,06	0,01	-0,03
Cr	0,98*	0,13	-0,03	0,07	-0,03
Cs	0,99*	-0,04	-0,07	0,07	-0,01
Eu	1,00*	0,00	-0,06	-0,02	-0,01
Fe	0,99*	-0,01	-0,02	0,03	-0,04
Gd	0,92*	0,02	0,16	-0,07	-0,12
Hg	0,88*	-0,18	0,20	0,12	-0,09
Hf	-0,47	0,84*	0,13	0,03	0,01
K	0,86*	0,09	-0,18	-0,16	0,22
La	0,99*	0,08	0,01	0,00	0,00
Lu	0,83*	0,39	0,08	-0,07	-0,06
Nd	0,95*	0,06	0,08	-0,11	-0,08
P total	0,96*	-0,07	-0,16	0,10	-0,05
P inorg.	0,94*	-0,06	-0,17	0,15	0,00
P org.	0,96*	-0,09	-0,14	-0,01	-0,15
Pb	0,93*	-0,15	0,05	0,19	0,04
Rb	0,93*	-0,01	-0,12	0,02	0,18
Sb	0,69	0,13	0,30	0,28	0,49
Sc	0,99*	-0,01	-0,03	0,05	-0,05
Sm	0,99*	0,06	0,00	-0,02	-0,02
Ta	0,58	0,68*	-0,01	-0,11	-0,03
Tb	0,93*	-0,03	0,05	0,09	-0,08
Tm	0,89*	0,26	0,08	0,13	0,14
Th	0,96*	0,19	0,07	0,05	-0,06
U	0,08	0,73*	0,53	-0,05	-0,17
Yb	0,88*	0,36	0,03	-0,05	0,00
Zn	0,92*	-0,03	-0,05	-0,02	-0,06
Zr	-0,44	0,83*	0,20	0,05	0,09
Argila	0,70*	-0,44	0,27	-0,34	0,11
Silte	0,79*	-0,38	0,26	-0,36	0,07
Silte + Arg.	0,79*	-0,39	0,27	-0,36	0,08
Mat. Org.	0,96*	-0,10	-0,04	0,08	-0,08
Carbonato	0,92*	0,14	-0,29	-0,03	-0,03

A CP1 apresentou coeficientes de correlação significativos com todas as variáveis avaliadas, com exceção do cálcio e do urânio. Os elementos háfnio e zircônio apresentaram coeficientes de correlação significativos negativos com tal componente. O tálio, o antimônio e o bário apresentaram coeficientes de correlação significativos positivos ($p < 0,05$) e os demais elementos exibiram coeficientes de correlação significativos, positivos e fortes ($p < 0,001$) com a CP1. Tal CP está positivamente relacionada com a textura sedimentar, e escores positivos para esta componente são mostrados apenas por seções do perfil T3 (exceto a 120 e 130 cm) e do perfil T4 (exceto aos 25, 36 e 55 cm de profundidade). As amostras do perfil T4 que apresentam os menores conteúdos para todos os elementos analisados (aos 25 e 55 cm) são as que mesmas apresentam os menores escores com esta componente.

A CP2 apresentou coeficientes de correlação significativos, positivos e fortes com os elementos háfnio, zircônio, cálcio, urânio e tálio. Coeficientes de correlação significativos e positivos foram apresentados pelos ETRP itérbio e lutécio, e coeficientes de correlação significativos e negativos foram observados para as frações silte + argila, silte, e argila. Tal CP apresenta-se relacionada positivamente aos elementos diagnóstico de minerais pesados e os principais elementos que se enriquecem na presença destes. Escores positivos para tal CP foram observados para todas as amostras do perfil T1, que exibiram os mais altos valores (1,11 a 6,34). Além destes, escores positivos, porém próximos a zero, foram observados para as amostras aos 20, 40, 45, 55, 60, 76, 85 e 95 cm de profundidade do perfil T3 e as amostras a 5 e 45 cm de profundidade do T4.

A tabela 52 apresenta os escores de cada amostra dos perfis T1 e T2 no plano das cinco componentes principais extraídas pela análise de ACP e a tabela 53 apresenta os escores para os perfis T3 e T4.

Tabela 52. Escores (coordenadas) de cada amostra dos perfis sedimentares T1 e T2, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais dos perfis sedimentares do CELCI.

Amostra	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
T1(3)	-2,97	3,20	-0,59	-0,45	-0,22
T1(10)	-3,79	2,94	-0,67	-0,05	-0,21
T1(15)	-2,02	1,11	-1,08	-1,53	-0,12
T1(20)	-4,98	1,87	-0,59	-0,47	0,12
T1(25)	-5,35	1,60	-1,00	-0,10	-0,18
T1(30)	-7,11	2,86	0,01	0,55	-0,92
T1(35)	-7,22	3,06	-0,38	0,78	0,28
T1(45)	-5,02	3,94	0,55	0,03	0,07
T1(50)	-5,07	6,34	1,95	0,14	0,14
T1(60)	-6,03	5,33	1,55	0,46	-0,18
T2(5)	-4,20	-1,06	1,12	0,09	0,15
T2(10)	-6,95	-1,95	-0,71	0,77	-0,05
T2(15)	-7,84	-2,34	-1,34	0,74	-0,40
T2(35)	-3,66	-2,34	0,48	-0,26	0,18
T2(45)	-1,33	-1,30	0,93	-0,64	-0,29
T2(50)	-3,91	-1,80	0,28	0,07	-0,78
T2(55)	-4,16	-2,08	0,99	0,04	-0,72
T2(60)	-3,13	-2,31	0,71	-0,15	-0,38
T2(65)	-5,51	-2,63	0,36	-0,27	0,40
T2(70)	-2,45	-1,13	0,99	-0,25	0,33
T2(80)	-1,85	-1,33	1,04	-2,18	-1,21
T2(90)	-2,09	-1,22	1,66	-1,20	-0,34
T2(105)	-1,74	-1,07	1,07	-1,66	-0,60

Tabela 53. Escores (coordenadas) de cada amostra dos perfis sedimentares T3 e T4, no plano das cinco componentes principais significativas extraídas na Análise de Componentes Principais dos perfis sedimentares do CELCI.

Amostra	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3	Componente principal 4	Componente principal 5
T3(3)	2,82	-0,07	-0,35	0,12	1,21
T3(10)	3,44	-0,09	1,17	-1,27	0,81
T3(20)	4,74	0,93	-0,19	0,29	1,15
T3(30)	7,45	-0,12	0,69	0,70	-0,14
T3(35)	7,05	-0,42	-0,75	0,77	-2,65
T3(40)	5,98	0,46	-0,43	1,17	-1,19
T3(45)	6,30	0,23	-1,92	-2,06	0,33
T3(55)	7,22	0,87	-2,27	-0,64	-0,56
T3(60)	6,12	0,58	-2,35	-0,70	0,01
T3(70)	3,06	-0,54	-0,11	-0,74	0,86
T3(76)	5,69	0,02	-0,83	-0,55	-0,71
T3(85)	4,06	1,05	-1,79	0,94	0,28
T3(95)	5,58	0,91	-1,61	0,41	-0,33
T3(105)	3,99	-0,14	0,11	-0,90	0,15
T3(120)	-2,90	-0,36	-1,24	-0,55	1,72
T3(130)	-3,57	-0,23	-1,47	-0,22	1,59
T4(5)	8,89	0,69	-0,13	1,67	-0,78
T4(15)	1,56	-0,84	0,13	1,27	-0,59
T4(25)	-8,74	-2,91	-0,87	0,90	0,08
T4(30)	7,26	-0,67	1,32	0,37	1,06
T4(36)	-2,46	-1,35	0,28	0,40	0,47
T4(45)	8,87	0,18	1,42	2,28	1,28
T4(55)	-10,54	-3,63	-1,17	1,88	0,47
T4(65)	7,71	-1,00	0,84	-0,09	-0,64
T4(71)	2,48	-1,47	0,30	-0,06	0,41
T4(78)	8,94	-0,23	1,59	-0,17	0,98
T4(85)	5,12	-0,49	1,04	-0,04	-0,45
T4(90)	2,38	-1,09	1,36	0,40	-0,03

A ACP (figura 113) evidencia a grande semelhança das seções a 120 e 130 cm de profundidade (datadas de 1870 ± 13 e 1860 ± 15 , respectivamente) do perfil T3, com as seções do perfil T2. O perfil, amostrado até os 130 cm, atingiu recuperação total de 141 cm e apresentou características descritivas muito similares dos 116 aos 141 cm.

As amostras do perfil T4 aos 25 e 55 cm apresentaram-se afastadas das amostras do perfil T3 as 120 e 130 cm na ACP. Tal indício sugere que, enquanto as referidas amostras do perfil T4 têm origem em processos de erosão das margens próximas do local onde o testemunho foi coletado, as amostras da base do perfil T3 representam uma época em que o CELCI recebia em sua porção sul um menor aporte de sedimentos finos. Aventa-se a possibilidade do canal do Valo Grande exercer uma influência importante na disponibilização de sedimentos finos para a região sul do estuário.

Tal entendimento é reforçado pelos valores de FE de Pb serem, de forma geral, maiores nos testemunhos T4 e T3 que nos outros dois perfis sedimentares (ver apêndice G).

5.5 FOSFOGESSO: UM RISCO PARA O ESTUÁRIO?

O fosfogesso é um subproduto ácido de indústrias que produzem fertilizantes fosfatados, extraído durante a etapa de obtenção de ácido fosfórico a partir de rochas fosfáticas. No principal processo de produção de ácido fosfórico, este é gerado através do processo úmido, que utiliza ataque com ácido sulfúrico. Segundo Becker (1989), o processo úmido é reconhecido como responsável por mais de 90% da produção mundial de ácido fosfórico. Rochas fosfáticas, compostas na maioria dos casos por apatita (rocha fosfática ígnea) ou por fosforita (rocha fosfática sedimentar ou biogênica) (LEHR; McCLELLAN; 1972; HABASHI; 1980), são primeiramente beneficiadas por processos físicos como a quebra da rocha, calcinação a 900°C para reduzir o conteúdo orgânico, lavagem, triagem e flotação, gerando o concentrado de rocha fosfática, e posteriormente tratadas com ácido sulfúrico concentrado e água, produzindo sulfato de cálcio diidratado, ácido fosfórico (principal matéria-prima para fertilizantes) e ácido fluorídrico, conforme a equação 40.

O carbonato de cálcio, uma vez cristalizado, é separado da fase líquida por filtração, podendo também ser carregado por um fluxo aquoso até uma área de deposição, de onde, após sua deposição, é retirado e colocado empilhado em uma área de espera. A água ácida obtida no processo contendo ácido fluorídrico é normalmente reciclada através da reação com impurezas silicáticas não dissolvidas da rocha fosfática, produzindo H_2SiF_6 (RUTHERFORD; DUDAS; SAMEK; 1994).

O fosfogesso é composto basicamente de sulfato de cálcio (gesso) e impurezas, cuja composição é grandemente influenciada pela matriz de rocha fosfática usada no processo de produção de fertilizantes fosfatados. Os níveis de fluoreto, certos radionuclídeos de ocorrência natural e elementos traço são relativamente altos, de forma que há a preocupação de que tal material possa causar um impacto negativo no meio ambiente (RUTHERFORD; DUDAS; SAMEK; 1994). Tal fato limita o seu aproveitamento na agricultura e na construção civil, fazendo, muitas vezes, com que o sub-produto fique estocado através de empilhamento, geralmente ao ar livre e por tempo indeterminado, nas proximidades das plantas industriais que o geraram (ABRIL et al., 2008).

A produção de ácido fosfórico que gera sulfato de cálcio diidratado, utilizada na grande maioria das plantas industriais no Brasil, apesar de gerar fosfogesso com maior quantidade de impurezas, exige menos investimentos, tem menor custo de produção, e processa rochas fosfáticas de diferentes graus de pureza, quando comparada ao processo que gera sulfato de cálcio hemiidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) (RUTHERFORD; DUDAS; SAMEK; 1994).

O pH apresentado pelo fosfogesso é geralmente ácido, devido à quantidade residual de ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido fluorídrico oriundos do processo de obtenção de ácido fosfórico. Tal natureza ácida pode manter os elementos traço em um estado potencialmente móvel. Com a exposição do fosfogesso às intempéries, há a possibilidade de que haja lixiviação e carreamento de material para os cursos hídricos.

Elementos traço que geralmente encontram-se enriquecidos com relação aos valores da crosta continental superior incluem Ag, Ba, Cd, ETR, Mg, Se, Sr e Zr, entretanto a composição da rocha fosfática minerada é determinante nas concentrações destes elementos encontrados no fosfogesso.

O fosfogesso pode ser composto por até 0,5% de óxidos de ETR, principalmente se a rocha fosfática da qual é extraído tiver altas concentrações de fluorapatita, mineral com teores acima de 1% em massa de ETR. Segundo Berdonosova et al. (1989), de 60 a 80% dos ETR presentes nas rochas fosfáticas são particionados para o fosfogesso durante a produção de ácido fosfórico. May e Sweeney (1984) constataram que ETRP são preferencialmente particionados para o ácido fosfórico em comparação com os ETRL, o que produz um acentuado fracionamento destes elementos no fosfogesso, com enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP.

Devido ao exposto acima, os ETR tem sido amplamente utilizados para examinar contaminações ambientais provocadas por fosfogesso. De fato, a contribuição antrópica de ETR para o meio marinho já foi relatada por diversos autores e se dá principalmente pela má gestão de rejeitos da extração de minerais fosfatados (BORREGO et al., 2004; SILVA; MAZZILLI; FÁVARO, 2005; OLIVEIRA et al., 2007; TRANCHIDA et al., 2011; SANDERS et al., 2013) e também por drenagem ácida de minas (*Acid Mine Drainage - AMD*) (ELBAZ-POULICHET e DUPEY, 1999; JOHANNESSON E ZHOU, 1999; BORREGO et al., 2004; PEREZ-LOPEZ et al., 2010; SHYNU et al., 2011; MAO et al., 2014).

Devido às enormes quantidades de fosfogesso produzido anualmente no mundo (aproximadamente 5 toneladas de fosfogesso por tonelada de ácido fosfórico produzido) e a apreciável quantidade de impurezas que ele pode conter, há a necessidade de entender melhor a sua química, com o objetivo de definir as melhores metodologias para o gerenciamento deste resíduo, além de estratégias de políticas ambientais mais adequadas (OLIVEIRA et al., 2007).

No Vale do Ribeira ocorre a exploração de rochas fosfáticas por diversas empresas, dentre as quais se destaca a Vale Fertilizantes, localizada na cidade de Cajati, com capacidade produtiva de 222.000 t. ano⁻¹ de ácido fosfórico, extraído principalmente de carbonatitos ígneos. A empresa situa-se às margens do rio Jacupiranguinha, no baixo curso

do rio Ribeira. O empreendimento está localizado na rodovia BR 116, na latitude 24°47,217' S e longitude 48°10,617' W.

As atividades de industrialização e comercialização de fertilizantes do Complexo de Cajati começaram em 1938, com a empresa Serrana S. A., quando em função da II Guerra Mundial a importação de apatita foi interrompida, e desde então não cessaram. A fusão de diversas empresas de mineração no início dos anos 2000 deram origem à Bunge Fertilizantes S.A., comprada pela empresa Vale em 27 de janeiro de 2010.

Com a finalidade de verificar a possível chegada ao CELCI de material originado no processo de produção de fertilizantes, realizou-se a medida elementar de duas amostras de subprodutos da produção de fertilizantes na empresa Vale.

A primeira, denominada Fosfogesso de Cajati (FC), foi obtida de uma das pilhas de fosfogesso da empresa, no dia 10 de março de 2014, pelo Laboratório de Radiometria Ambiental do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, coordenado pela Profa. Dra. Barbara Pacci Mazzilli. A segunda amostra, denominada Tanque de Decantação (TQ), foi obtida através de um pegador de fundo do tipo van Veen diretamente do córrego que transporta o rejeito do processo de produção de ácido fosfórico para os tanques de decantação da empresa, em maio de 2015, pela equipe do Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos do IOUSP, sob coordenação da Profa Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva.

Ambas as amostras foram analisadas através das técnicas de INAA, GF-AAS e espectrofotometria, seguindo os mesmos critérios adotados para a análise das amostras de sedimentos estudadas neste trabalho.

Os teores elementares apresentados pelas amostras FC e TQ (tabela 54) mostraram enriquecimento e depleção similares para a maioria dos elementos.

Tabela 54. Valores assumidos para a composição da crosta continental superior e composição elemental das amostras Fosfogesso de Cajati (FC) e Tanque de Decantação (TQ), em mg kg⁻¹, exceto para os elementos Al, Ca e Fe (%).

	Crosta continental superior (UCC)	FC	TQ
Al (%)	7,74	4,13	5,10
As	1,50	< LD	< LD
Ba	668	468	870
Br	1,60	0,79	0,00
Ca (%)	4,24	23,1	43,3
Cd	0,098	0,827	0,566
Ce	64	592	288
Co	10,0	4,5	25,2
Cr	35,0	6,4	8,7
Cs	3,70	< LD	< LD
Eu	0,90	13,99	6,49
Fe(%)	3,50	0,12	1,69
Gd	3,8	41,6	19,5
Hf	5,8	2,2	1,7
Hg	0,056	0,040	0,155
La	30,0	258,4	197,0
Lu	0,32	0,18	0,53
Nd	26,0	312,4	218,5
P total	665	3238	10110
P inorg.	*	3224	9243
P org.	*	14,21	867
Pb	17	5,2	7,6
Rb	110	< LD	5
Sb	0,20	< LD	< LD
Sc	11,00	0,62	18,19
Sm	4,5	51,0	31,8
Ta	2,20	1,77	8,24
Tb	0,66	4,25	2,27
Tm	0,33	0,51	0,87
Th	10,3	9,55	4,39
U	2,50	1,13	17,09
Yb	2,20	2,65	2,42
Zn	71	< LD	< LD
Zr	237	618	375

* concentrações não estipuladas para a crosta continental superior.

Tanto a amostra FC como a amostra TQ apresentaram altos teores de Ca (23,1 e 43,3%, respectivamente). O Ca⁺² e o SO₄⁻² são os principais componentes do fosfogesso, chegando a compor somados, teores maiores que 90% deste sub-produto (RUTHERFORD; DUDAS; SAMEK; 1994).

O P apresentou os teores de 3238 e 10110 mg kg⁻¹, nas amostras FC e TQ respectivamente, sobretudo na sua forma inorgânica (99,5 para a amostra FC e 91,4% para a amostra TQ). Segundo Luther, Dudas e Rutherford (1993), elevados valores de P nestes materiais geralmente estão associados a resíduos da rocha fosfática minerada. A dominância da fração inorgânica provavelmente se deve à calcinação do concentrado de rocha nos processos físicos que precedem o ataque com ácido sulfúrico.

O enriquecimento de elementos traço com relação aos valores da crosta continental superior foi observado no FC para Cd (8,5 x), P (4,9 x), Zr (2,6 x) e os ETR La (8,6 x), Ce (9,2 x), Nd (12,0 x), Sm (11,3 x), Eu (15,5 x), Gd (10,9 x) e Tb (6,4 x). Os elementos que apresentaram depleção com relação à crosta continental superior nesta amostra são: Zn (> 70 x), Cs (> 70 x), Rb (> 50 x), As (30 x), Fe (30 x), Sc (17x), Sb (> 10 x), Cr (5,5 x), Pb (3,3 x), Co (2,2 x), U (2,2 x), Lu (1,8 x) e Al (1,8 x). Os elementos Ba e Yb apresentaram valores próximos àqueles apresentados pela crosta continental superior.

Na amostra obtida no córrego que leva ao tanque de decantação da empresa (TQ), foi observado o enriquecimento dos seguintes elementos: P (15 x), Cd (5,8 x), U (6,8 x), Ta (3,7 x), Co (2,5x), Zr (1,6 x) e os ETR La (6,6 x), Ce (4,5 x), Nd (8,4 x), Sm (7,1 x), Eu (7,2 x), Gd (5,1 x), Tb (3,4 x) e Lu (1,6 x). Depleção foi observada para os elementos Zn (> 70 x), Cs (> 70 x), As (30 x), Rb (24 x), Sb (> 10 x), Cr (4,0 x), Th (2,3 x), Pb (2,2 x), Fe (2,1 x) e Al (1,5 x). Os elementos Ba e Yb novamente apresentaram valores próximos àqueles apresentados pela crosta continental superior.

O grande enriquecimento de Cd tanto na amostra FC quanto na amostra TQ provavelmente está associado à substituição isomórfica do Ca por este elemento na apatita. Valores elevados de Cd também foram observados por May e Sweeney (1984) no fosfogesso da Flórida (70 x), Rouis e Bensalah (1990), no fosfogesso tunisiano (400 x) e Luther, Dudas e Rutherford (1993) em amostras de fosfogesso de Idaho e Alberta (90 a 300 x), quando comparados os valores apresentados pela crosta continental superior.

Saueia et al. (2013), analisando a mobilidade dos elementos no fosfogesso e fertilizantes de três grandes indústrias de produção de fertilizantes no Brasil (Copebrás, Ultrafertil e Fosfertil) encontraram valores abaixo de 1,5 mg kg⁻¹ para o Cd para as amostras de fosfogesso analisadas, e mostraram que amostras dos fertilizantes produzidos por tais empresas contém teores de Cd maiores que aqueles observados no fosfogesso, embora tal elemento tenha se apresentado com mobilidade baixa em todas as amostras analisadas. Cabe ressaltar que mesmo os valores menores que 1,5 mg kg⁻¹ encontrados por Saueia, embora se apresentem dentro dos limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2006), pela instrução normativa n. 27, para fertilizantes (< 20 mg kg⁻¹) e condicionadores de solo (< 8 mg kg⁻¹), e dos níveis estabelecidos pela

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) para níveis de prevenção do solo ($< 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$), estão muito acima dos valores apresentados pela crosta continental superior ($0,098 \text{ mg kg}^{-1}$), e também do valor guia estabelecido para TEL ($0,7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Embora os elementos U, Pb e Zn também possam substituir o Ca na apatita (ALTSCHULER, 1980) apenas o U apresentou enriquecimento (6,9 x) em relação à crosta continental superior na amostra TQ, sendo que os demais mostraram-se empobrecidos em ambas as amostras. Segundo Habashi (1980), o U geralmente se apresenta mais concentrado nos sub produtos de fosforitas que aqueles obtidos a partir da mineração de apatitas. As apatitas, geralmente contém altos teores de Th e ETR.

Com relação aos ETR, houve um grande fracionamento, com os ETRL enriquecidos com relação aos ETRP, a amostra de FC apresentando uma grande anomalia positiva de európio e a amostra TQ apresentando uma grande anomalia negativa de Ce (figura 114).

Figura 114. Padrões de distribuição de ETR normalizados pelos valores da crosta continental superior (UCC) para as amostras Fosfogesso de Cajati (FC) e Tanque de Decantação (TQ).

Em um contexto de mudanças globais, modificação no uso dos solos, e crescente demanda para os fertilizantes, mas também de ETR para aplicação em diversos produtos tecnológicos, alteram-se as formas como o homem concentra e destina estes elementos em seu cotidiano.

A amostra obtida na estação R6 mostra características em comum com a amostra TQ. As principais são: os maiores FE_{UCC} para Cd, Co e Hg dentre as amostras coletadas; e após a modelagem com a regressão múltipla linear, verificação de valores acima da reta de tendência para todos os ETR. Entretanto, elementos que são depletados na amostra TQ também apresentam altos valores de FE nesta estação, como o Zn, o Pb e o Sb. Não é descartada a hipótese, porém, destes metais terem origem antrópica relacionada a outros aportes no rio Ribeira. Além disso, a amostra da estação R6 apresentou anomalia de Ce levemente positiva, enquanto a amostra TQ mostrou uma anomalia negativa de Ce (0,63).

Não há, desta forma, evidências suficientes para caracterizar a contaminação de tal estação por subprodutos da mineração em Cajatí.

Embora indícios neste trabalho sugiram contribuição da mineração em Cajatí nos altos valores de P, tanto dissolvido quanto no sedimento, encontrado no CELCI, este elemento tem mobilidade alta na forma de fosfato em águas doces, sendo removido, principalmente por adsorção às partículas, com posterior deposição no ambiente estuarino. O Cd tem mobilidade intermediária em ambientes oxidantes, com sua solubilidade aumentando bastante em pH ácido (REIMANN; de CARITAT, 1998). Scigliano (2016) verificou condições de pH ácidas no tanque de decantação da empresa Vale, em Cajatí, na ocasião da coleta da amostra TQ utilizada neste estudo (~5,33). A depender do tratamento de tal efluente e das condições de pH em que este atinge o corpo receptor (rio Jacupiranguinha), pode haver potencialização do alcance de tal metal para as regiões a jusante. Os ETR são provavelmente ferramentas geoquímicas que poderão atestar a origem de anomalias nas concentrações elementares provocadas por tal atividade mineradora. Entretanto, com mobilidade mais limitada, tais elementos normalmente não se distanciam muito da fonte que os originou - por exemplo Borrego et al. (2004), Oliveira et al. (2007) e Sanders et al. (2013). Tais elementos encontram-se também enriquecidos, porém em menores proporções que o Cd na amostra TQ.

É necessário que estudos sejam feitos nas regiões próximas às unidades industriais, principalmente nos sedimentos do rio Jacupiranguinha e Jacupiranga, que não tem recebido a atenção adequada frente ao potencial impacto que tais atividades podem causar.

A Vale Fertilizantes obteve licença de instalação para o projeto de ampliação da área escavada e de estruturas de apoio à mineração do Complexo Mineroquímico de Cajati, de acordo com nota divulgada pela companhia (VALE, 2016). A expansão da lavra para extração de minério de fosfato estenderá a vida útil do complexo até 2036, de acordo com o comunicado.

6. CONCLUSÕES

A capacidade de acumular elementos e compostos químicos ao longo do tempo confere aos sedimentos grande importância ecológica. Existem diversos estudos utilizando os ETR como ferramentas geoquímicas para avaliação de processos naturais e antrópicos, porém poucos contemplam a integração destes elementos aos processos biogeoquímicos que ocorrem no sistema hídrico sobrejacente, e a outros elementos que podem ser utilizados como suporte na interpretação de padrões e anomalias de ETR observados nos sedimentos. Executar tal integração foi o objetivo principal deste trabalho.

Os tratamentos estatísticos revelaram que o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape apresentou características hidroquímicas marcantes que diferenciaram as regiões norte e sul devido à introdução de águas do rio Ribeira de Iguape diretamente no estuário, através do canal do Valo Grande, uma interferência antrópica na região norte da área de estudo, cujos efeitos também influenciaram o aporte de material particulado e afetaram o padrão de distribuição dos sedimentos.

Com base nos resultados obtidos em campo e a partir de amostras coletadas na coluna de água, verificou-se que mesmo no período sazonal mais seco, entre o final do inverno e começo da primavera, tal aporte provocou redução nos valores de pH e salinidade, e contribuiu com concentrações elevadas de nutrientes, principalmente PID e nitrato, além de MOPS na região norte do Complexo.

Processos de remoção de componentes ocorrem intensamente no setor do mar Pequeno. Os baixos teores de COD na região de formação da ZMTE, entre o canal do Valo Grande e a barra de Icapara, podem sinalizar sua utilização em processos de adsorção e floculação de coloides. A turbidez, constantemente alta na área de ocorrência da ZMTE, possui capacidade de promover significativa redução nos conteúdos de OD por limitar a penetração de luz solar e, dessa forma desfavorecer a produção primária, enquanto processos de degradação de matéria orgânica e respiração aeróbia continuam a ocorrer. Os resultados obtidos nas estações localizadas na intercomunicação do mar Pequeno com o mar adjacente ao norte demonstram que, no período amostral estudado, o alcance longitudinal das águas fluviais que chegam a essa região é pequeno.

Na região sul o estuário mostra-se bem conservado e os processos biogeoquímicos mostram-se mais atuantes. Valores de turbidez alta não são constantes, mas derivam de eventos provocados pela ressuspensão de sedimentos em determinados momentos de maré. Valores de % de saturação de OD estiveram sempre muito próximos a 100%. Os maiores teores de COD e clorofila-a confirmam uma região mais produtiva, e ocorrem justamente nas estações onde há maior penetrabilidade de luz. O equilíbrio entre as formas nitrogenadas, sem acúmulo de N-amoniaco e nem excedentes de nitrato convergem para o entendimento

acima exposto. Valores baixos de nutrientes, principalmente PID, sugerem que há uma efetiva remoção destes das águas, tanto por processos físicos (mistura) e geoquímicos (adsorção, floculação e coagulação estuarina), que devem ser mais intensos na região norte, quanto por assimilação pelo fitoplâncton, indicado pelos maiores teores de clorofila, combinados com os baixos valores de turbidez e de coeficiente de extinção de luz, além de efeitos na variabilidade dos valores de pH.

Os sedimentos de superfície mostraram características fortemente relacionadas a junção de processos atuantes no sistema com marcada atuação das condições deposicionais, sendo constituídos predominantemente por areias, onde há maior hidrodinâmica e com algumas regiões nas quais a deposição de sedimentos finos é favorecida.

Os conteúdos de P nos sedimentos superficiais, em suas frações orgânica e inorgânica, ao mesmo tempo que mostraram o aumento da importância de P org. em direção ao sul do estuário, evidenciando uma região de maior produtividade, apresentaram concentrações tão altas quanto a de estuários poluídos na região próxima ao “Tombo das Águas”, no mar Pequeno. Assim o estudo da partição do P em sedimentos pode ser uma importante ferramenta biogeoquímica para avaliação de impacto ambiental em sistemas estuarinos pois corrobora ao registro de processos da coluna d’ água adjacente e revela processos que ocorrem no próprio sedimento de modo mais permanente.

Considerando como referência os valores guia de qualidade dos sedimentos canadenses, os elementos As, Cd, Cr, Pb, Hg e Zn apresentaram concentrações inferiores às que indicam frequente ocorrência de efeitos adversos nos organismos aquáticos (PEL), mas foi observado que, em determinados locais, os teores de As, Cr, Pb e Zn superaram os valores de concentração que indicam uma baixa probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota (TEL).

Fatores de enriquecimento calculados com base nos valores da crosta continental superior (FE_{UCC}) e com base no *background* geoquímico regional (FE_{BG}), entretanto, indicaram que os altos valores de As e Cr são resultantes da composição naturalmente enriquecida dos sedimentos da região, porém apontaram que Cd, P, Pb, Sb e Zn exibiram concentrações acima dos níveis considerados naturais nas estações R6 e/ou Pedra do Tombo.

Apesar de P, Pb e Zn já terem sido apontados em outros estudos como enriquecidos nos sedimentos de determinadas áreas do estuário, não se encontrou em bibliografia outros trabalhos que tenham verificado o enriquecimento de Cd e Sb no CELCI. Os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} sugerem o aporte antrópico de Sb na região norte do sistema. Os níveis de *background* geoquímico de Cd para a região não foram encontrados em bibliografia, de forma que o leve enriquecimento mostrado por FE_{UCC} na estação R6 merece ser melhor estudado, uma vez que o Cd apresentou valores normalizados menores que 0,5 para este elemento na maioria das

amostras, e devido a tal fato, o enriquecimento apontado por FE_{UCC} pode estar sendo subestimado. Indústrias que produzem fertilizantes fosfatados a partir de rochas calcárias podem produzir rejeitos com níveis elevados deste elemento. Salienta-se, porém, que nenhuma estação apresentou concentração de Cd que superasse o valor guia para TEL.

Os elementos terras raras (ETR) exibiram valores de FE_{UCC} e FE_{BG} que indicam enriquecimento na região do mar adjacente às barras de Icapara e Cananéia, em estações do rio Ribeira de Iguape/Valo Grande, e no mar Pequeno. A aplicação de modelagem por regressão múltipla linear utilizando-se regressores indicados estatisticamente como determinantes na distribuição de ETR no sistema sugere que os teores destes elementos, que seriam em uma análise simples indicados como anômalos em tais estações, são naturais e refletem a presença de minerais pesados nestes locais, provavelmente relacionados ao processo de seccionamento hidrodinâmico.

A observação de padrões de distribuição semelhantes aos apresentados pelos ETR mostrou que outros elementos que parecem se enriquecer onde há a ocorrência de minerais pesados são: As, Ca, Cr, Th e U, além dos ditos elementos sinalizadores, Hf e Zr.

As poucas anomalias de Ce positivas apresentadas nos sedimentos do Complexo mostraram ter relação com o processo de oxidação do Ce^{+3} ao menos solúvel Ce^{+4} que ocorre nas zonas de baixa salinidade do estuário, com consequente incorporação às partículas e deposição em regiões contendo sedimentos finos. Anomalias positivas também mostraram uma possível oxidação deste elemento mediada biologicamente nas zonas mais produtivas do estuário (estações 6, 14, 15 e 16). Tal processo merece ser estudado com maior profundidade.

Anomalias de Eu mostraram estar associadas a diferentes fenômenos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. Anomalias positivas indicaram a presença de feldspatos em sedimentos relativamente bem selecionados, com provável origem nos granitos do embasamento que ocorrem na Ilha do Cardoso, na confluência do mar de Cubatão com o mar Pequeno, e na área ao norte da cidade de Iguape. Em sedimentos pouco triados, com maior composição da fração silte + argila, anomalias positivas de Eu possivelmente estavam associadas a baixas taxas de dissociação de complexos Eu-húmicos. Anomalias negativas de Eu foram observadas em todas as amostras que apresentaram a razão Hf/Al indicando enriquecimento de minerais pesados.

A identificação da “assinatura geoquímica” dos principais minerais pesados presentes na região permitiu identificar a zirconita como o principal mineral pesado que ocasiona anomalias positivas de ETR nas estações que apresentaram elevadas razões Hf/Al.

Nos perfis de sedimentos, a comparação das concentrações elementares obtidas com os valores guia mostrou que o único valor que superou os limites estabelecidos para TEL

ocorreu para o Zn, em apenas uma amostra no testemunho T3, aos 76 cm (1923 ± 9). Não foram observados valores de Pb ou Hg acima do limite de TEL nos perfis de sedimentos, entretanto, os valores de FE_{UCC} e FE_{BG} indicaram enriquecimento de Pb em diversas seções nos testemunhos T2, T3 e T4, com tendência a maiores valores nos testemunhos em direção ao norte do Complexo, sem que tenha sido notada, no entanto, tendências temporais.

Não foram encontradas evidências suficientes para caracterizar aporte de resíduos da indústria de fertilizantes na área de estudo utilizando-se os ETR como indicadores de contaminação por fosfogesso. Devido à sua mobilidade limitada, tais elementos não devem se afastar muito da fonte que os deu origem. É necessário que estudos sejam feitos nas regiões próximas às unidades industriais, principalmente nos sedimentos do rio Jacupiranguinha e Jacupiranga, que não tem recebido a atenção adequada frente ao potencial impacto que tais atividades podem causar. Entretanto, valores de FE_{UCC} relativamente elevados foram observados para o Cd nas estações R6 e Pedra do Tombo, elemento fortemente enriquecido nas amostras PG e TQ, fato que merece ser melhor investigado.

Este trabalho apresentou a presença e distribuição de elementos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e em domínios contíguos no período de final de inverno e início de primavera, com ênfase à utilização dos ETR para compreender melhor os processos naturais e os sinais antrópicos que podem colocar em risco a qualidade do sistema.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB'SABER, A. *Litoral do Brasil*. São Paulo: Metalivros, 2001. 287 p.

ABBOTT, A. et al. The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 154, p. 186-200, 2015.

ABD EL-NABY, H. H.; SALEH, G. M. Radioelement distributions in the Proterozoic granites and associated pegmatites of Gabal El Fereyid and Southeastern Desert, Egypt. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 54, n. 4, p. 289-299, 2003.

ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM; CNPq, 1994, v. 66, 212 p.

ABRIL, J-M. et al. The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: 226Ra, 238U and Cd contents in soils and tomato fruit. *Science of the Total Environment*, v. 403, p 80 – 88, 2008.

ACEVEDO-FIGUEROA, D.; JIMENEZ, B. D.; RODRIGUEZ-SIERRA, C. J. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, v. 141, p. 336-342, 2006.

AFONSO, C. M. *Uso e ocupação do solo na zona costeira do estado de São Paulo: uma análise ambiental*. São Paulo: Annablume, 1999. 180 p.

AGOSTINHO, K. L. *Estudo do Nitrogênio e do Fósforo (N e P) no setor norte do Complexo Estuarino Lagunar de Cananeia-Iguape (SP) considerando as condições naturais do sistema e a influência dos aportes antrópicos*. 2015. 107 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

AGUIAR, V. M. C.; BRAGA, E. S. Seasonal and tidal variability of phosphorous along a salinity gradient in a heavily polluted estuarine system of Santos-São Vicente, São Paulo, Brasil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, n. 4, p. 464-471, 2007.

AGUIAR, V. M. C. *Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos/São Vicente e na porção sul do CELCI (São Paulo)*. 2005. 243 fls. Tese. (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

AKSENTOV, K. I.; SATTAROVA, V. V.; Geochemistry of rare earth elements in the modern sediments of Amur Bay (the Japan/East Sea). *Russian Geology and Geophysics*, v. 57, p. 1040-1047, 2015.

AL-MASRI, M. S. et al. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Applied Geochemistry*, v. 19, n. 5, p. 747-753, 2004.

ALBUQUERQUE, C. A. R. Rare earth elements in “younger” granites, northern Portugal. *Lithos*, v.11, p. 219-229, 1978.

ALLEGRE, C.; MICHARD, G. *Introduction to geochemistry (geophysics and astrophysics monographs)*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1974.

ALEXANDER, C. R.; CALDER, F. D.; WINDOM, H. L. The historical record of metal enrichment in two Florida estuaries. *Estuaries*, v. 16, n. 3, p. 627-637, 1993.

ALFASSI, Z. B. Activation Analysis. *CRC Press* - Boca Raton, Florida, v. 1 e 2, 1990, 440 p.

ALLEN, T. *Particle Size Measurement*. 5.^a ed. Londres: Chapman and Hall, 1997, v. 1.

ALLER, R. C. Diagenetic processes near the sediment–water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. *Advances in Geophysics*, v. 22, p. 351-415, 1980.

ALMEIDA, F.F.M. Os fundamentos geológicos do relevo paulista. *Boletim do Instituto de Geografia e Geologia*, v. 41, p. 167-263, 1964.

ALMEIDA, F.F.M. The system of continental rifts bordering the Santos Basin. An. *Academia Brasileira de Ciências*, v. 4, p. 15-26, 1976.

ALMEIDA, F.F.M.; CARNEIRO, C. dal R. Origem e evolução da Serra do Mar. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 28, n. 2, p. 135-150, 1998.

ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M. O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Iesvos, Aegean Sea. *Environmental Pollution*, v. 113, n. 2, p. 211-219, 2001.

ALTSCHULER, Z. S. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part I. Characteristics, abundances and enrichment in marine phosphorites. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists – Special Publication*, n. 29, p. 19-30, 1980.

ALVEIRINHO DIAS, J. *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*. E-book - Universidade de Algarve, Faro, 2004, 80 p.

Disponível em: <<http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/ebooks>>. Acesso em 07 de fevereiro de 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21.^a ed. Method 2130B. Washington: Port City Press, 2005.

AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, R. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Ed. 1. Brest, France: Centre National pour l'Exploitation des Océans (CNEXO), 1983. 395 p.

AMORIM, E. P. Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse ambiental em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/São Vicente e Cananéia, estado de São Paulo, Brasil. 2012. 290 fls. Tese (Doutorado em Ciências - Tecnologia Nuclear - Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ANDERSSON, K. et al. Colloidal rare earth elements in a boreal river: Changing sources and distribution during the spring flood. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 3261-3274, 2006.

ANGULO, R. J. *Geologia da planície costeira do estado do Paraná*. 1992. 334 fls. Tese (Doutorado em Geociências - Paleontologia e Estratigrafia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

ANDREWS, S.; SUTHERLAND, R. A. Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii. *Science of the Total Environment*, v. 324, p. 173-182, 2004.

ANGELIDIS, M. O.; ALOUPI, M. Geochemical study of coastal sediments influenced by river-transported pollution: southern Evoikos Gulf. Greece. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, n. 1, p. 77-82, 2000.

ANZANO, J. M. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination. *Analytica Chimica Acta*, v. 575, n. 2, p. 230-235, 2006.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. The calculation of Lead-210 dates assuming constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to sediment, *Catena*, v. 5, p. 1-8, 1978.

ARMELIN, M. J. A.; SAIKI, M. INAA applied to the multielemental characterization of a sedimentary column: a contribution to oceanographic studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 282, p. 91-94, 2009.

ARSOUZE, T. et al. Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. *Chemical Geology*, v. 239, p. 165-177, 2007.

ARSOUZE, T. et al. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical - biogeochemical model. *Biogeosciences*, v. 6, p. 2829-2846, 2009.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, v. 101, p. 187-197, 1976.

ASTON, S. R.; HEWITT, C. N. Phosphorus and carbon distributions in a polluted coastal environment. *Estuarine and Coastal Marine Science*, v. 5, p. 243-254, 1977.

BALASHOV, Y. A. et al. The effects of climate and facies environment on the fractionation of rare earths during sedimentation. *Geochemistry International*, v. 10, p. 951-969, 1964.

BARCELLOS, R. L. *Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (SP)*. 2005. 89 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BARCELLOS, R. L. et al. Distribuição e características do fósforo sedimentar do Sistema Estuarino Lagunar Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 19, p. 22-36, 2005.

BARCELLOS, R. L. et al. Sedimentary organic matter in cores of the Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo estate, Brazil. *Journal of Coastal Research (Proceedings of 10th International Coastal Symposium)*, v. 56, p. 1335-1339, 2009.

BARRERA-ALBA, J. J. *Dinâmica Metabólica e Transporte de Propriedades no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape*. 2004. 405 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

BARRERA-ALBA, J. J. et al. Influence of allochthonous organic matter on bacterioplankton biomass and activity in a eutrophic, sub-tropical estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 82, p. 84-94, 2009.

BASKARAN, M.; SANTACHI, P. H. The role of particles and colloids in the transport of radionuclides in coastal environments of Texas. *Marine Chemistry*, v. 43, n. 1-4, p. 95-114, 1993.

BASTOS, A. T. C. C. *Estudo do ciclo biogeoquímico do silício em diferentes sistemas marinhos como ferramenta para identificação de alterações ambientais de origem natural e/ou antrópica*. 2014. 104 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BATURIN, G. N. Phosphorous cycle in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, v. 38, p. 101-119. Traduzido de *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, n. 2, p.126-146, 2003.

BAU, M.; ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crust of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, v. 35, p. 519- 535.

BAUER, J.E., BIANCHI, T.S., 2011. Dissolved organic carbon cycling and transformation. In: MIDDLEBURG, J., LAANE, R. (Eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Biogeochemistry, vol. 5, Academic Press, Waltham, MA, p. 7-67. In: WOLANSKI, E., MCLUSKY, D. (Eds-in-Chief).

BAVINGTON, O. A.; TAYLOR, S. R. Rare earth geochemistry of Archean metasedimentary rocks from Kambalda, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, n. 5, p. 639-648, 1980.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. Norwalk: Perkin Elmer, 1993.

BECKER, P. Phosphates and Phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. *Fertilizer Science and Technology Series*. New York. 2ª ed., v. 6, p. 752, 1989.

BENES, P. et al. Kinetics of radioeuropium sorption on Goresben sand from aqueous solutions and groundwater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 256, p. 465-472, 2003.

BERBEL, G. B. B. *Distribuição espacial das especiações de fósforo sedimentar, suas relações com as componentes da matéria orgânica nas plataformas sudeste e região Antártica e sua interação com a água adjacente de fundo no Sistema Estuarino de Santos - São Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (Estado de São Paulo)*. 2008. 280 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BERBEL, G. B. B.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 93, p. 44-52, 2015.

BERDONOSOVA, D. G. et al. Characteristics of transfer of europium ions from phosphoric acid solution into $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ solid phase. *Journal of Applied Chemistry of URSR* (English Translation), v. 62, n. 2, p. 211-216, 1989.

BÉRGAMO, A. L. *Característica da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé*. 2000. 254 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BERNARD, M.; CHURCH T. M. Uranium and Thorium decay series in the modern marine environment. In: FRITZ, P.; FONTES, J. C. H. (Eds.). *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1989. p. 357-383, v. 3.

BESNARD, W. Considerações gerais em torno da região lagunar de Cananéia e Iguape. *Boletim do Instituto Paulista de Oceanografia*, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 9-26, 1950.

BIANCHI, T. S. *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford: Oxford University Press, 2007. 706 p.

BIDDANDA, B; BENNER, R. Major contribution from mesopelagic plankton to heterotrophic metabolism in the upper ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 44, n. 12, p. 2069-2085, 1997.

BOAK, J. L.; DYMEK R. F.; GROMET, L. P. Early crustal evolution: constraints from variable REE patterns in metasedimentary rocks from the 3800 Ma Isua Supra-crustal Belt, West Greenland. *Lunar and Planetary Science*, v. 13, p. 51-52, 1982.

BOAK, J. L. Petrology and rare earth element geochemistry of clastic metasedimentary rocks from the Isua supracrustal belt, West Greenland. *Geology Survey of Greenland Bulletin*, v. 112, p. 23-33, 1983.

BODE, P. *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*. Delft, Netherlands: Interfaculty Reactor Institute, 1996, 147 p.

BONETTI-FILHO, J.; CONTI, L. A.; FURTADO, V. V. Suspended sediment concentration variability and its relation to tidal currents in microtidal system. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 68, n. 3, p. 485-494, 1996.

BORGES et al. Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, p. 1750-1754, 2009.

BORREGO, J. et al. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, p. 1045-1053, 2004.

BORTOLUZZI, E. C.; PETRY, C. Partículas minerais: da rocha ao sedimento. In: POLETO, C. (Org.). *Ambiente e sedimentos*. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2008. p. 1-38.

BORTOLUZZI, E. C.; POLETO, C. Metodologias para estudos de sedimentos: ênfase na proporção e na natureza mineralógica das partículas. In: MERTEN, G. H.; POLETO, C. organizadores. *Qualidade de sedimentos*. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2006. p. 80-140.

BOYLE, E. A.; EDMOND, J. M.; SHOLKOVITZ, E. R. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 1313-1324, 1977.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V. G., 2008. Nutrientes dissolvidos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia/Iguape: Influência do Valo Grande no setor sul (1992 e 2005), In: BRAGA, E. S. (Org.). *Oceanografia e Mudanças Globais. Proceedings do III SBO*, p. 573-582.

BRAGA, E. S. *Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do estado de São Paulo*. 1995. 196 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

BRAGA, E. S. Determinação automática de nitrato. In: WAGENER, A. R. L.; CARREIRA, R. *Métodos analíticos de referência em Oceanografia Química*. Rio de Janeiro: MMA/SMA, 1997a. p. 27-29.

BRAGA, E. S. Determinação automática de nitrito. In WAGENER, A. R. L.; CARREIRA, R. *Métodos analíticos de referência em Oceanografia Química*. Rio de Janeiro: MMA/SMA, 1997b. p. 31-35.

BRAGA, E. S. et al. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 40, n. 2, p. 165-173, 2000.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V. G. Alteration on the nitrogen balance on the Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex (Brazil) in function of the anthropogenic influence. In: *Anais do II Workshop Antropicosta Iberoamerica*, Montevideo, 2012

BRAGA, R. *Planejamento regional no Estado de São Paulo: A experiência do Vale do Ribeira nas décadas de 1970 e 1980*. 1998. 226 fls. Tese (Doutorado em Geografia Humana). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Sinopse do Censo Demográfico 2010*, 2011. Disponível em: <<http://censo2010.ibge.gov.br/sinopse>>. Acesso em: 22 ago. 2016.

BRASIL. Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 10 abr. 2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA, de 27 de 05 de junho de 2006, publicada no Diário Oficial da União no dia 09 de junho de 2006, Brasília - Brasil, n. 110, seção 1. p. 15-16.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 357/2005*. Publicada no Diário Oficial da União nº 053, de 18 de março de 2005, e alterada pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011. Estabelece a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento em todo o Território Nacional. Brasília, 2005, 27 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 454/2012*. Publicada no Diário Oficial da União nº 087, de 7 de maio de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Brasília, 2012, 18 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Macrodiagnóstico da Zona Costeira do Brasil*. Brasília, 2008, 225 p.

BRICKER, S.B. et al. Effects of Nutrient Enrichment in the Nation's Estuaries. *National Estuarine Eutrophication Assessment*. NOAA e NOS Special Projects Office, Silver Spring, Maryland, USA, 1999, 71 p.

BUYNEVICH, I. V.; FITZGERALD, D. M.; VAN HETEREN, S. Sedimentary records of intense storms in Holocene barrier sequences, Maine, USA. *Marine Geology*, v. 210, p. 135-148, 2004.

BURDIGE, D. J. The biogeochemistry of Mn and Fe reduction in marine sediments. *Earth Sciences Review*, v. 35, p. 249-284, 1993.

BURKOV, V. V.; PODPORINA, E. K. Rare earths in the weathering crusts of granitoids: Doklady Akademii Nauk, SSSR, v. 177, p. 691-694, 1967.

BYRNE, R. H.; KIM, K. H. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 2645-2656, 1990.

BYRNE, R. H.; KIM, K. H. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: the limiting role of PO_4^{3-} on dissolved rare earth concentrations in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, n. 3, p. 519-526, 1993.

BYRNE, R. H.; LIU, X.; SCHIJF, J. The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 17, p. 3341-3346, 1996.

CACCIA, V. G.; MILLERO, F. J. Distribution of yttrium and rare earths in Florida Bay sediments. *Marine Chemistry*, v. 104, p. 171-185, 2007.

CALVERT, S. E.; PEDERSEN, T. F. Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments Interpretation and Application. In: HILLAIRIE-MARCEL, C.; VERNAL, A. (Eds). *Palaeoceanography of the Late Cenozoic*, Part I, Methods. New York: Elsevier, 2007. p. 567-644.

CAMARGO, M. G. SYSGRAN: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 36, n. 2, p. 371-378, 2006.

CAMERON, W. M.; PRITCHARD, D. W. Estuaries. In: HILL, M. N. (Ed.). *The Sea: ideas and observations on progress in the study of the seas*. New York: Wiley, 1963. p. 306-324, v. 2.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). *Canadian Environmental Quality Guidelines – Summary Table*, 2001. Disponível em: <sts.ccme.ca/en/index.html>. Acesso em: 25 nov. 2014.

CANET, A.; JACQUEMIN, R. *Methods for measuring radium isotopes: Gamma spectrometry*. In: Environmental Behavior of Radium, International Atomic Energy Agency – IAEA, Technical Reports Series 310, Viena, v. 1, C. 4, 1990, 189 p.

CARMOUZE, J. *O metabolismo dos ecossistemas aquáticos – Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas*. São Paulo: Edgard Blücher, FAPESP. 1994. 254 p.

CARVALHO, V. C.; RIZZO, H. *A zona costeira brasileira – subsídios para uma avaliação ambiental*. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal; Secretaria de Coordenação de Assuntos de Meio Ambiente, 1994. 211p.

CASSIANO, A. M. *Estudo da contaminação por metais na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha*.

2001. 159 fls. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CAZATI, S. A. *Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá, PR – Brasil*. 2010. 95 fls. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos). Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

CAZZOLI Y GOYA, S.; TESSLER, M. G. Variações morfológicas espaço temporais entre as praias de Cibratel e Itanhaém-Suarão, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Oceanografia*, v. 48, n. 2, p. 151-156, 2000.

CAZZOLI Y GOYA, S. *Taxa de sedimentação atual na plataforma continental centro - norte do Embaíamento de São Paulo*. 2011. 136 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. *Situação dos recursos hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul*. São Paulo, 1999. 213 p.

CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO. *Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Relatório Zero)*. São Paulo, 2002. 119 p.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL. *Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento nº 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul*. São Paulo – SP, 2007. 648 p.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL. *Plano Diretor de Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento nº 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul*. Registro – SP, 2008a. 169 p.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL. *Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento nº 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul*. São Paulo – SP, 2008b. 659 p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. *Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2003*. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo, 2004.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. *Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2012*. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo, 2013.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. *Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2014*. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo, 2015.

CHAILLOU, G. et al. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry*, v. 100, p. 39-52, 2006.

CHARETTE, M. A.; BUESSLER, K. O. Submarine groundwater discharge of nutrients and copper to an urban subestuary of Chesapeake Bay (Elizabeth River). *Limnology and Oceanography*, v. 49, p. 376-385, 2004.

CHARETTE, M. A.; SHOLKOVITZ, E. R.; HANSEL, C. M. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 2095-2109, 2005.

CHESTER, R. *Marine Geochemistry*. Boston, USA: Unwin Hyman, 1990. 698 p.

CHEVIS, D. A. et al. Submarine groundwater discharge of rare earth elements to a tidally-mixed estuary in Southern Rhode Island. *Chemical Geology*, v. 397, p. 128-142, 2015.

CHIOZZINI, V. G. et al. Variabilidade sazonal (inverno-verão) das especiações químicas de nitrogênio no complexo estuarino- lagunar de Cananéia-SP. In: BRAGA, E.S. (Org.). Oceanografia e Mudanças Globais, Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, p. 629-647, 2008.

CHIOZZINI, V. G. et al. Tide influence on hydrochemical parameters in two coastal regions of São Paulo (Brazil) under different environmental occupations. In: *Safety, Health and Environmental World Congress*, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo - SP, 2010.

CHIOZZINI, V. G. et al. The Valo Grande influence on the balance of nitrogen forms in the Cananeia/Iguape Estuarine-Lagoon Complex. In: *Anais do I Simpósio Internacional sobre a Transferência de Matérias Continente-Oceano*, Fortaleza - CE, 2011.

CLARK, A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P (Ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1984. p. 33-61.

CLARK, M. W. et al. Selective chemical extraction and grain size normalization for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. *Science of Total Environment*, v. 258, p. 149-170, 2000.

COELHO, L. H. F. *Estudo biogeoquímico do fósforo no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP): influência do Valo Grande e fluxo bêntico*. 2011. 142 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. Chumbo, Zinco e Cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). *Geociências*, v. 22, p. 49-61, 2003.

CREMERS, D.; RADZIEMSKI, L. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1^a ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006. 283 p.

CULLERS, R. L. et al. Rare earth distributions in clay minerals and in clay-sized fraction of Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 39, p. 1691-1703, 1975.

CUNHA-LIGNON, M. *Dinâmica do Manguezal no Sistema Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo – Brasil*. 2001. 105 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CURRAY, J. R. Sediments and history of Holocene transgression, continental shelf, northwest Gulf of Mexico. In: PHLEGER, S.; ANDEL, V. (Eds.). *Recent sediments, northwest Gulf of Mexico*. American Association of Petroleum Geologists, 1960. p. 221-266.

CURRAY, J. R. *History of continental shelves*. In: The New Concepts of Continental Margin Sedimentation. American Geological Institute, Washington DC., JC6, p. 1-18, 1969.

DALRYMPLE, R. W.; ZAITLIN, B. A. A conceptual model of estuarine sedimentation. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 62, p. 1130-1146, 1992.

DELL'AGLIO, M. et al. Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, n. 5, p. 1422-1426, 2011.

DELLWIG, O. et al. Changing sedimentation in tidal flat sediments of the southern North Sea from the Holocene to the present: a geochemical approach. *Journal of Sea Research*, v. 44, p. 195-208, 2000.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. *Controle de erosão: bases conceituais e técnicas; diretrizes para o planejamento urbano e regional; orientações para o controle de voçorocas urbanas*. São Paulo: DAEE/IPT, 1989, 92 p.

DIEGUES, A. C. *Pesca e marginalização no litoral paulista*. 1973. 201 fls. Dissertação (Mestrado em Sociologia). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.

DIEPHUIS, J. G. H. R. The Guiana Coast. *Tijdschr. Koninklijk Nederlandsch Aardrijkskundig Genootschap*, v. 83, p. 145-152, 1966.

DI GIULIO, G. M. et al. Comunicação e governança do risco: a experiência brasileira em áreas contaminadas por chumbo. *Ambiente & Sociedade*, v. 13, n. 2, p. 283-297, 2010.

DI GIULIO, G. M. et al. Experiências brasileiras e o debate sobre comunicação e governança do risco em áreas contaminadas por chumbo. *Ciência e Saúde Coletiva*, v. 17, n. 2, p. 337-349, 2012.

DYER, K. R. *Estuaries: a physical introduction*. 2ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997. 140 p.

ECKERT, J. M.; SHOLKOVITZ, E. R. The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 847-848, 1976.

EL HADDAD, J.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Good Practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 101, p. 171-182, 2014.

ELBAZ-POULICHET, E.; DUPEY, C. Behavior of rare earth elements at the freshwater – seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry*, v. 14, p. 1063-1082, 1999.

ELDERFIELD, H.; GRAVES, M. J. The rare earth elements in seawater. *Nature*, v. 296, p. 214-219, 1982.

ELDERFIELD, H. et al. The oceanic chemistry of the Rare-Earth Elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 325, p. 105-126, 1988.

ELDERFIELD, H.; UPSTILL-GODDARD, R.; SHOLKOVITZ, E. R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 971-991, 1990.

ELLIOTT, M.; WHITFIELD, A. K. Challenging paradigms in estuarine ecology and management. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 94, p. 306-314, 2011.

EMERY, K. O. Relict sediments on continental shelves of the world. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, v. 52, p. 445-464, 1968.

EREL, Y.; STOLPER, E. M. Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 513-518, 1993.

ESCHRIQUE, S. A. *Hidrogeoquímica do fósforo no Estuário do rio Jaguaribe*. 2007. 100 fls. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

ESCHRIQUE, S. A. *Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do Nordeste e Sudeste do Brasil*. 2011. 230 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2ª edição. Editora Interciência/FINEP, Rio de Janeiro – RJ. 1998. 602 p.

EYSINK, G. G. J. et al. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. *Ambiente*, v. 2, n. 1, p. 6-13, 1988.

FAIN, A. M. et al. Seasonal and tidal monthly patterns of particulate matter dynamics in the Columbia River estuary. *Estuaries*, v. 24, p. 770-786, 2001.

FAIRBRIDGE, R. W. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In: OLAUSSEN, E.; CATO, I. (Eds.). *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Chichester: John Wiley & Sons, 1980. p. 1-35.

FAURE, G. *Principles of Isotope Geology: the U-Series disequilibrium methods of dating*. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 363-385.

FENG, J. L. Behavior of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. *Chemical Geology*, v. 271, p. 112-132, 2010.

FERREIRA, P. A. L. *Aplicação do modelo de migração vertical de ¹³⁷Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em sistemas costeiros*. 2014. 93 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FIGUEIRA, R. C. L. *Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil*. 2000. 153 fls. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos Elementos Terras Raras. *Boletim IG-USP - Série Científica*, v. 16, p. 15-31, 1985.

FITZGERALD W. et al. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 1-7, 1998.

FITZSIMONS, M. F. et al. The Role of Suspended Particles in Estuarine and Coastal Biogeochemistry. In: WOLANSKI, E.; MCLUSKY, D.S. (Eds.). *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Elsevier, 2011. v. 4, p. 71-114.

FOFONOFF, P.; MILLARD, R. C. TR Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. *Unesco Technical Papers in. Marine Sciences*, v. 44, 1983. 58 p.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River Bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 27, p. 3-26, 1957.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. Trace metals analysis on the polluted sediments. Part I: Assessment of source and intensities. *Environmental Technology Letters*, v. 1, p. 494-505, 1980.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 486 p.

FÖRSTNER, U. Metal transfer between solid and aqueous phases. In: FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin: Springer-Verlag, 1981. p. 197-270.

FÖRSTNER, U.; PATCHINEELAM, S. R. Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine River. In: KAVANAUGH, M. C.; LEKIE, J. O. (Eds.) *Particulates in Water – Characterization, Fate, Effects and Removal*. American Chemical Society, Washington, D.C. Advances in Chemistry Series, v. 189, p. 177-193, 1980.

FREITAS, R. C. et al. O Canal do Valo Grande e o assoreamento no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. Simpósio Brasileiro de Oceanografia: Oceanografia e Mudanças Globais, São Paulo. *Anais do III SBO*. São Paulo, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2006. 3 p.

FRESLON, N. et al. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 140, p. 177-198, 2014.

FREY, F. A. et al. Rare earth abundances in some basic rocks. *Journal of Geophysical Research*, v. 73, p. 6085-6098, 1968.

FROELICH, P. N. et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 1075-1090, 1979.

FÜTTERER, D. K. The Solid Phase of Marine Sediments. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Eds.). *Marine Geochemistry*. 1ª ed. Berlin: Springer-Verlag, 2000. p. 1-25.

GABRIEL, K. R. The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. *Biometrika*, v. 58, n. 3, p. 453-467, 1971.

GAILLARDET, J. et al. Global silicate Weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, v. 159, p. 3-30, 1999.

GALUSZKA, A. Methods of determining geochemical background in environmental studies. *Problems of Landscape Ecology*, v. 16, n. 1, p. 507-519, 2006.

GEOBRÁS ENGENHARIA E FUNDAÇÕES S/A. Complexo Valo Grande, Mar Pequeno e Rio Ribeira de Iguape. *Relatório Geobrás S/A, Engenharia e Fundações para o Serviço do Vale o Ribeira do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE)*, São Paulo, 1966. v. 2.

GEYER, W. R.; WOODRUF, J. D.; TRAYKOVISKI, P. Sediment transport and trapping in the Hudson River Estuary. *Estuaries*, v. 24, p. 670-679, 2001.

GIANNINI, P. C. F. *Sedimentação quaternária na planície costeira de Peruíbe-Itanhaém, SP*. 1987. 2 v. Dissertação (Mestrado em Geociências - Paleontologia e Estratigrafia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.

GIANNINI, P. C. F.; RICCOMINI, C. Sedimentos e processos sedimentares. In: TEIXEIRA, W. et al. (Eds.) *Decifrando a Terra*. São Paulo, Oficina de Textos, 2000. p. 167-179.

GIBBS, R. J. The Geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors control the salinity and the composition and concentration of suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*, New York, v. 78, p. 1203-1232, 1967.

GIBBS, R. J. Mechanisms of trace metal transport in river. *Science*, v. 180, p. 71-73, 1973.

GIBBS, R. J. Suspended sediment transport and the turbidity maximum. In: OFFICER, C. (Ed.). *Estuaries, Geophysics and the Environment*, Washington DC., National Academy of Sciences, p. 104-109, 1977.

GOLDBERG, E. D. Geochronology with ²¹⁰Pb. In: *International Symposium on Radioactive Dating*, Vienna, p. 121-131, 1963.

GOLDSCHMIDT, V. M. Skrifter Norske videnskapskad. Oslo I. *Mat. Naturv. Kl.*, n. 4, 1, 1938.

GOLDSTEIN, S. L.; JACOBSEN, S. B. REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 88, p. 241-252, 1988.

GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN, S. B. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 89, p. 35-47, 1988.

GOMES, F. C. et al. Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, v. 59, p. 123-133, 2009.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. *Methods of seawater analysis*. 3^a ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1999. 419 p.

GRAY, J.S.; SHIU-SUN, R.; OR, Y.Y. Effects of hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment. *Marine Ecology Progress Series*, v. 238, p. 249-279, 2002.

GREEN-RUIZ C.; PÁEZ-OSUNA, S. F. Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata-Ensenada del Pabellón coastal system (SE Gulf of California). *Environment International*, v. 26, p. 265-273, 2001.

GRESENS, R. L. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, v. 2, p. 47-55, 1967.

GROMET, L. P. et al. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2469-2482, 1984.

GUEDES, C. C. F. *Evolução sedimentar Quaternária da Ilha Comprida, Estado de São Paulo*. 2009. 133 fls. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GUIMARÃES, V. *Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora no rio Ribeira de Iguape-SP*. 2007. 160 fls. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Interação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. *Revista de Geologia da Universidade de São Paulo*, v. 8, n. 2, p. 1-10, 2008.

GUSTAFSSON, O.; GSCHWEND, P. M. Aquatic colloids: concepts, definitions and current challenges. *Limnology and Oceanography*, v. 42, p. 519-528, 1997.

HABASHI, F. The recovery of uranium from phosphate rocks: progress and problems. In: *Proceedings of the Second International Congress on Phosphorous Compounds*, Boston, Massachusetts, p. 629, 1980.

HAHN, D. W.; OMENETO, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, v. 64, n. 12, p. 335A-366A, 2010.

HAIR JUNIOR, J. F. et al. *Análise multivariada de dados*. Tradução de Sant'Anna, A. S. e Neto, A. C., 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 668 p.

HALEY, B. A. et al. Biogeochemical implications from dissolved rare earth element and Nd isotope distributions in the Gulf of Alaska. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 126, p. 455-474, 2014.

HANNIGAN, R.; DORVAL, E.; JONES, C. The Rare Earth Element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. *Chemical Geology*, v. 272, p. 20-30, 2010.

HANSEN, D. V.; RATTRAY JR., M. New dimensions in estuary classification. *Limnology Oceanography*, v. 11, n. 3, p. 319-325, 1966.

HASKIN, M. A.; HASKIN, L. Rare earth elements in European Shales, a redetermination. *Science*, v. 154, p. 507-509, 1964.

HASKIN, L. A. et al. Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 7, p. 169-321, 1966.

HASWELL, S. J. *Atomic Absorption Spectrometry – Theory, design and applications*. Amsterdam: Elsevier, 1991. 530 p.

HELLY, J.J., LEVIN, L.A. Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep-Sea Research - Part I. Oceanographic Research Papers*, v. 51, n. 9, p. 1159-1168, 2004.

HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: HENDERSON, P (Ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1984. 510p.

HERMAN, P. H.; HEIP, C. H. P. Biogeochemistry of the MAXimum TURbidity zones of the Estuaries (MATURE): some conclusions. *Journal of Marine Systems*, v. 22, p. 89-104, 1999.

HINRICHS, J.; DELLWIG, O.; BRUMSACK, H. J. Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 621-632, 2002.

HOLLINSON, H. R. *Using of geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Geochemistry Series. Longman Scientific & Technical. Michigan University, 1993, 352 p.

HOROWITZ, A. J. A primer on trace metal-sediment chemistry. US Geological Survey Water Supply. Paper 2277, Washington DC., 1985. 67 p.

HORTELLANI et al. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário de Santos – São Vicente. *Química Nova*, v. 31, p. 10 – 19, 2008.

HOYLE, J. et al. The behavior of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 143-149, 1984.

HUBBARD, R. The widespread misinterpretation of p-values as error probabilities. *Journal of Applied Statistics*, v. 38, n. 11, p. 2617-2626, 2011.

HUETTEL, M.; ZIEBIS, W.; FORSTER, S. Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 41, n. 2, p. 309-322, 1996.

HUETTEL, M. et al. Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, p. 613-631, 1998.

HULL, C. D.; BURNETT, W. C. Radiochemistry of Florida Phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 32, n. 3, p. 213-238, 1996.

HUMPHRIS, S. E. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: HENDERSON, P (Ed.). *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1984, p. 317-342.

HUNTER, K. A. et al. Aggregation of iron colloids in estuaries: a heterogeneous kinetics study using continuous mixing of river and sea waters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 120, p. 111-121, 1997.

IDSO, S. B.; GILBERT, R. G. On the universality of the Poole and Atkins Secchi disk-light extinction equation. *Journal of Applied Ecology*, v. 11, p. 399-401, 1974.

INGRAM, R. L. Sieve analysis. In: CARVER, R. E. (Ed.). *Procedures in sedimentary petrology*. New York: Wiley-interscience, 1971. p. 47-67.

IAEA (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY). *Measurements of radionuclides in foods and the environment*. Viena: Technical reports series n. 295, 1989. 172 p.

IAEA (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY). *Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory*. Viena: TECDOC, 1990. 564p.

ITALIANI, D. M.; MAHIQUES, M. M. O registro geológico da atividade antropogênica na região do Valo Grande, Estado de São Paulo, Brasil. *Quaternary and Environmental Geosciences*, v. 5, p. 33-44, 2014.

IVANOVICH, M.; HARMON, K. A. *Uranium-series disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Oxford: Claredon Press, 1992. 910 p.

JACKSON T. A. A long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and importance of antropogenic emissions: a critical review and evaluation of published evidence. *Environmental Reviews Journal*, v. 5, p. 99-120, 1997.

JANG, Y. D.; NASLUND, H. R. Major and trace element variation in ilmenite in the Skaergaard intrusion: petrologic implications. *Chemical Geology*, v. 193, p. 109-125, 2003.

JAHNKE, R. A.; ALEXANDER, C. R.; KOSTKA, J. E. Advective pore water input of nutrients to the Satilla River Estuary, Georgia, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 56, p. 641- 653, 2003.

JEANDEL, C.; OELKERS, E. H. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chemical Geology*, v. 395, p. 50-66, 2015.

JEANDEL, C. et al. Ocean Margins: the missing term for oceanic element budgets? EOS Transactions. *American Geophysical Union Journal*, v. 92, p. 217-224, 2011.

JEFFREY, S. W.; HUMPHREY, G. F. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*, v. 167, n. 2, p. 191-194, 1975.

JENNE, E. A.; LUOMA, S. N. Forms of trace elements in soils, sediments and waters: An overview of their determination and biological availability. In: DRUCKER, H.; WILDUNG, R.E. (Eds.). *Biological implications of metals in the environment*. ERDA Series, n. 42. Washington, DC., 1977, p. 110–143.

JOHANNESSON, K. H.; ZHOU, X. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 153-165, 1999.

JOHANNESSON, K. H. et al. Rare Earth Element concentrations and speciation in organic-rich black waters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chemical Geology*, v. 209, p. 271-294, 2004.

JOSHI, S. R.; SHUKLA, B. S. AB initio derivations of formulation for ^{210}Pb dating of sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 148, p. 73-79, 1991.

KALIN, M.; WHEELER, W. N.; MEINHARTH, G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 78, n. 2, p. 151-177, 2005.

KARIMPOUR, M. H. et al. Petrochemistry of the reduced, ilmenite-series granitoid intrusion related to the Hired gold–tin prospect (Basiran), Eastern Iran. *Journal of Applied Sciences*, v. 9, p. 226-236, 2009.

KEITH, L. H. et al. Principles of environmental analysis. *Analytical Chemistry*, v. 55, p. 2210-2218, 1983.

KELLER, O. *Radiochemistry*. Chichester: Ellis Horwood Limited (series in Physical Chemistry), 1988. 208 p.

KEMP, W. M. et al. Temporal responses of coastal hypoxia to nutrient loading and physical controls. *Biogeosciences*, v. 6, n. 12, p. 2985-3008, 2009.

KENNISH, M. J. *Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1992.

KEPLAY, P. E. Particle aggregation and the biological reactivity of colloids. *Marine Ecology Progress Series Journal*, v. 109, p.293-304, 1994.

KHADIJEH, S. R. E. et al. Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts. *Journal of Rare Earths*, v. 27, n. 6, p. 1066-1071, 2009.

KJERFVE, B. Volume Transport, Salinity Distribution and Net circulation in Duplin Estuary. *Technical Report, ERC 0273*. Marine Institute, Georgia, University of Georgia, 1973. 30 p.

KNOX, A. S.; KAPLAN, D. I.; PALLER, M. H. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. *Science of The Total Environment*, v. 357, n. 1- 3, p. 271-279, 2006.

KOLDITZ, K. et al. Geochemistry of Holocene salt marsh and tidal flat sediments on a barrier island in the southern North Sea (Langeoog, North-west Germany). *Sedimentology*, v. 59, p. 337-355, 2012.

KOPPI, A. J. et al. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koogarra, Northern Territory, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 10, p. 1695-1770, 1996.

KOUKINA, S. E.; VETROV, A. A. Metal forms in sediments from Arctic coastal environments in Kandalaksha Bay, White Sea, under separation processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 130, p. 21-29, 2013.

KRAEPIEL, A. M. L. et al. Geochemistry of trace metals in the Gironde Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 1421-1436, 1997.

KRANE, K. S. *Introductory Nuclear Physics*. 2^a ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1988. 846 p.

KRUMBEIN, W. C. Size frequency distribution of sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 4, p. 65-77, 1934.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the north sea. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 260, n. 1-2, p. 361-371, 2007.

KUTNER, A. S. Granulometria dos sedimentos de fundo da região de Cananéia, SP. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, v. 11, n. 2, p. 41-54, 1962.

LACERDA, L. D. *Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. 1983. 121 fls. Tese (Doutorado em Biofísica). Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1983.

LARSSONEUR, C.; BOUYSE, P.; AUFFRET, J. P. The superficial sediments of the English Channel and its western approaches. *Sedimentology*, v. 29, p. 851-864, 1982.

LAWRENCE, M. G.; KAMBER, B. S. The behaviour of the Rare Earth Elements during estuarine mixing — revisited. *Marine Chemistry*, v. 100, p. 147-161, 2006.

LEHR, J. R.; McCLELLAN, G. H. A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct applications. *Tennessee Valley Authority, Bulletin Y-43*, Muscle Shoals, Alabama, 1972.

LEME, F. O. *Avaliação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) para a análise de embalagens plásticas*. 2011. 102 fls. Tese (Doutorado em Química da Agricultura e do Meio Ambiente). Programa de Pós-Graduação em Ciências, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

LEVIN, L. A. et al. The function of marine critical transition zones and the importance of sediment biodiversity. *Ecosystems*, v. 4, p. 430-451, 2001.

LEYBOURNE, M. I. et al. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, v. 15, p. 695-723, 2000.

LI, X. et al. Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Applied Geochemistry*, v. 15, p. 567-581, 2000.

LIBES, S. M. *An introduction to marine biogeochemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1992. 734 p.

LIBES, S. M. *Introduction to marine biogeochemistry*. 2nd edition, Academic Press, 2009, 909 p.

LIGERO, R. A.; BARRERA, M.; CASAS-RUIZ, M. Levels of ¹³⁷Cs in muddy sediments of the seabed of the Bay of Cádiz, Spain. Part I. Vertical and spatial distribution of activities. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 80, p. 75-86, 2004.

LISITZIN, A. P. Marginal filters of oceans. *Okeanologiya*, v. 34, n. 5, p. 735-743, 1994.

LISITZIN, A. P. *Oceanic sedimentation: Lithology and Geochemistry*. Washington DC.: American Geophysical Union, 1996. 400 p.

LIU, Y. et al. Provenance discrimination of surface sediments using rare earth elements in the Yalu River estuary, China. *Environmental Earth Sciences*, v. 74, p. 3507-3517, 2015.

LOPES JR., I. *Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente*. 2ª edição revisada. São Paulo: Serviço Geológico do Brasil - CPRM, 2007. 77p.

LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, v. 12, n. 2, p. 343-346, 1967.

LOUREIRO, F. E. L. *Terras-Raras no Brasil: Depósitos, Recursos Identificados, Reservas*. Ministério da Ciência e Tecnologia, Conselho Nacional de Desenvolvimento científico e Tecnológico, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), v. 21, 1994, 183 p.

LUTHER, S. M.; DUDAS, M. J.; RUTHERFORD, P. M. Radioactivity and chemical characteristics of Alberta phosphogypsum. *Water, Air, Soil Pollution*, v. 69, p. 277- 290, 1993.

MA, J. L. et al. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 3223 – 3237, 2007.

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. 57, n. 4, p. 325-337, 2009.

MAHIQUES, M. M. et al. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v. 68, p. 1073-1087, 2013.

MAKSIMOVIC Z.; ROALDSET E. Lanthanide elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium* (ICSIBA), v. 13, p. 199-220, 1976.

MAO, L. et al. Rare earth elements geochemistry in surface floodplain sediments from the Xiangjiang River, middle reach of Changjiang River, China. *Quaternary International*, v. 336, p. 80-88, 2014.

MARMOLEJO-RODRÍGUEZ, A. J. et al. Rare earth elements in iron oxy-hydroxide rich sediments from the Marabasco River-Estuary System (pacific coast of Mexico). REE affinity with iron and aluminium. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 94, p. 43-51, 2007.

MARTIN, J. M.; HOGDAHL, O.; PHILLIPPOT, J. C. Rare earth element supply to the oceans. *Journal of Geophysic Research*, v. 81, p. 3119-3124, 1976.

MARTIN, J. M.; WHITFIELD, M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: WONG, C. S. et al. (Eds.). *Trace metals in seawater*. London: Plenum Press, 1983. v. 4, p. 265-296.

MARTINS, C. C.; FIGUEIRA, R. C. L. Emprego de colunas sedimentares em estudos do histórico da poluição ambiental. In: POLETO, C. (Org.). *Ambiente e sedimentos*. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2008, p. 291-327.

MARTINS, C. C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history. *Marine Pollution Bulletin*, v. 63, p. 452-458, 2011.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology*, v. 39, n. 9, p. 990-1000, 2000.

MATTHAI, C.; BIRCH, G. F. Detection of anthropogenic Cu, Pb and Zn in continental shelf sediments off Sydney, Australia – A new approach using normalization with cobalt. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, n. 11, p. 1055-1063, 2001.

MAY, A.; SWEENEY, J. W. Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida. In: KUNTZE, R. A., (Ed.), *The chemistry and Technology of Gypsum*. ASTM Special Technical Publication, n. 861, p. 116-139, 1984.

MAZZILLI, B. et al. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 49, n. 1, p. 113-122, 2000.

McLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: the influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B.R.; McKAY, G.A. (Eds.). *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy*, v. 21, p. 169-200, 1989.

McLENNAN, S. M. Relationships between the Trace Element Composition of Sedimentary Rocks and Upper Continental Crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 2, n. 4, p. 1-24, 2001.

McLENNAN, S. M.; TAYLOR, S. R.; MCGREGOR, V. R. Geochemistry of Archean metasedimentary rocks from West Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 1-13, 1984.

MELO, V. F. et al. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.

MENG, J. et al. Distribution, mixing behavior, and transformation of dissolved inorganic phosphorus and suspended particulate phosphorus along a salinity gradient in the Changjiang Estuary. *Marine Chemistry*, v. 168, p. 124-134, 2015.

MESQUITA, A. R. de; HARARI, J. Tides and Tide Gauges of Cananéia and Ubatuba. *Relatório interno do Instituto Oceanográfico da USP*, v. 11, p. 1-14, 1983.

MEYBECK, M. et al. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global Planetary Change Journal*, v. 39, p. 65-98, 2003.

MIHÁLY, P.; ANGULO, R. J. Dinâmica da desembocadura do corpo lagunar do Ararapira. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 32, n. 2, p. 217-222, São Paulo, 2002.

MILLIMAN, J. D.; SYVITSKI, J. P. M. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: The importance of small mountainous rivers. *The Journal of Geology*, v. 100, p. 525-544, 1992.

MILLWARD, G. E. et al. Intra- and inter-estuarine variability of particle microstructure. *Science of the Total Environment*, v. 97-98, p. 289-300, 1990.

MINIUSI, I. C. Propagação da onda de maré em torno da Ilha de Cananéia. Contribuições Avulsas do IO/USP, *Série Oceanografia Física*, v. 2, p. 1-8, 1959.

MIRANDA, L. B. *Cinemática e dinâmica de estuários*. São Paulo: Edição do Autor, 1984. 360 p.

MIRANDA, L. B. Sistemas estuarinos de planície costeira: estrutura dinâmica, processos de mistura e aplicações. II Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. *Publicação ACIESP*, v. 71, n. 2, p. 1-46, 1990.

MIRANDA, L. B.; MESQUITA, A. R.; FRANÇA, C. A. S. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do Mar de Cananéia: condições de dezembro de 1991. *Boletim do Instituto Oceanográfico - USP*, v. 43, n. 2, p. 153-164, 1995.

MISHIMA, M. et al. Hidrografia do complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia (25° S, 48° W). São Paulo, Brasil. I. Salinidade e temperatura (1973 a 1980). *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 12, n. 3, p. 109-121, 1985.

MIYAO, S. Y.; HARARI, J. Estudo preliminar da maré e das correntes de maré da região estuarina de Cananéia (lat. 25°S long. 48°W). *Boletim do Instituto Oceanográfico - USP*, 1989. 87 p.

MIYAO, S. Y. *Contribuição ao estudo da oceanografia física da região de Cananéia (lat. 25°S long. 48°W)*. 1977. 87 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.

MIYAO, S. Y.; NISHIHARA, L.; SARTI, C. C. Características físicas e químicas do sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. *Boletim do Instituto Oceanográfico - USP*, v. 34, p. 23-36, 1986.

MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. New York: Pergamon, 1985. 104p.

MONBET et al. Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 2762-2779, 2007.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. *Heavy Metals in Natural Waters*. New York: Springer-Verlag, 1984. 268 p.

MOORE, W. S. The subterranean estuary: a reaction zone of groundwater and sea water. *Marine Chemistry*, v. 65, p. 111-125, 1999.

MORAES, R. P. *Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. 1997. 94 fls. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MOREIRA, E.G. *Preparo e caracterização de um material de referência de mexilhão perna perna (Linnaeus, 1758)*. 2010. 283 fls. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MORTEANI, G.; PREINFALK, C. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). In: JONES, A. P.; WALL, F.; WILLIAMS,

C. T. (Eds.). *Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. New York: Chapman and Hall, 1996. p. 227-255.

MOTURI, M. C. Z.; RAWAT, M.; SUBRAMANIAN, V. Distribution and partitioning of phosphorus in solid waste and sediments from drainage canals in the industrial belt of Delhi, India. *Chemosphere*, v. 60, p. 237–244, 2005.

MUECKE, G. K.; PRIDE, C.; SARKAR, P. Rare-earth element geochemistry of regional metamorphic rocks. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 11, p. 449-464, 1979.

MUNKSGAARD, N. C.; LIM, K.; PARRY, D. L. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 57, p. 399-409, 2003.

MURCK, B. W. & SKINNER, B. J., *Geology Today: understanding our planet*. 2^a edition. John Wiley & Sons, New Jersey, United States, 1999.

MURPHY, K.; DYMOND, J. Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific. *Nature*, v. 307, p. 444-447, 1984.

NANCE, W. B.; TAYLOR, S. R. Rare earth patterns and crustal evolution I: Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 1539- 1551, 1976.

NANCE, W. B. Rare earth element patterns and crustal evolution II: Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 225-231, 1977.

NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, v. 279, p. 206, 1979.

NESBITT, H. W.; MARKOVICS, G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, n. 8, p. 1653-1670, 1977.

NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climate and plates motion inferred from major element chemistry in lutites. *Nature*, v. 199, p. 715-717, 1982.

NETER, J. et al. *Applied linear statistical models*. 1^a ed. New York: McGraw-Hill, 1996. 1408 p.

NEUMANN, H. et al. Distribution patterns of rare earth elements in minerals. *Rev. nor. geológ.*, v. 50, p. 357-373, 1966.

NICHOLS, M. N.; BIGGS, R. B. Estuaries. In: DAVIS, R. A. *Coastal Sedimentary Environments*. New York: Springer-Verlag, 1985. p. 77-186.

NITTROUER, C. A. et al. The use of ²¹⁰Pb geochronology as a sedimentological tool: Application to the Washington Continental Shelf. *Marine Geology*, v. 31, p. 297-316, 1979.

NOZAKI, Y. et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 3983-3994, 2000.

ODUM, H. T.; COPELAND, B. J.; MCMAHON, E. *Coastal Ecological Systems of the United States*. Washington, DC.: The Conservation Foundation, 1974. v. 4.

OGRINC, N; FAGANELI, J. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuarine and Coastal Shelf Science*, v. 67, p. 579-588, 2006.

OLIVEIRA, S. M. B. et al. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, Southern Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 837-850, 2007.

PEREZ-LOPEZ, R. et al. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, v. 276, p. 29-40, 2010.

PERILLO, G. M. E. Definitions and geomorphic classifications of estuaries. In: *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Developments in Sedimentology. Elsevier Science*, v. 53, p. 17- 47, New York, 1995.

PERKIN ELMER. *Analytical Methods – Atomic Absorption Spectroscopy* – Shelton, USA, 1996.

PERRETTI, A. R. *Estudo biogeoquímico das águas de fundo e de matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo*. 2006. 106 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PEUCKER-EHRENBRINK, B. et al. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry Geophysics Geosystems Journal*, v. 11, n. 3, p. 1-22, 2010.

PIEDADE, T. C. et al. Three-dimensional data interpolation for environmental purpose: lead in contaminated soils in southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 186, p. 5625-5638, 2014.

PIPER, D. Z. Rare-Earth Elements in the Sedimentary Cycle: A Summary. *Chemical Geology*, v. 14, n. 4, p. 285-304, 1974.

PIPER, D. Z.; BAU, M. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 4, p. 69-83, 2013.

PISETTA, M. *Transporte de Sedimentos por Suspensão no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape*. 2006. 176 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PISETTA, M. *Análise do processo de distribuição do material particulado em suspensão e metais associados no sistema Cananéia-Iguape (SP)*. 2010. 175 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PISETTA, M.; BARCELLOS, R. L.; FURTADO, V. V. Circulação de material particulado em suspensão no Mar Pequeno – Sistema Cananéia-Iguape (SP). In: *Resumos do V Simpósio Brasileiro de Oceanografia (SBO)*. São Paulo: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2011. 5 p.

POSTMA, H. Sediment transport and sedimentation. In: OLAUSSON, E., CATO, I., (Eds.). *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Chichester: John Wiley & Sons, 1980. p. 153-186.

PRAJITH, V. A.; RAO, V. P.; KESSARKAR, P. M. Controls on the distribution and fractionation of yttrium and rare earth elements in core sediments from the Mondovi estuary, western India. *Continental Shelf Research*, v. 92, p. 59-71, 2015.

PRITCHARD, D.W. What is an estuary, physical viewpoint. In: LAUF, G.H., (Ed.). *Estuaries*, American Association for the Advancement of Science publications, n. 83, p. 3-5, 1967.

QI, S. et al. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. *Journal of Marine Systems*, v. 82, p. 528-542, 2010.

RADZIEMSKI, L.; CREMERS, D., 2013. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 87, p. 3-10.

RANDLE, K.; AL-JUNDI, J. Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) of estuarine sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 249, n. 2, p. 361-367, 2001.

RANKIN, P. C.; CHILDS, C. W. Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chemical Geology*, v. 18, p. 55-64, 1976.

RASHID, M. A. *Geochemistry of marine humic compounds*. New York: Springer-Verlag, 1985. 300 p.

RASMUSSEN, B.; BUICK, R.; TAYLOR, W. R. Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 164, p. 135-149, 1998.

RAVISANKAR, R. et al. Determination and distribution of rare earth elements in beach rock samples using instrumental neutron activation analysis (INAA). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 251, p. 496-500, 2006.

REIMANN, C.; de CARITAT, P. *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1998. 398 p.

REIMANN, C.; de CARITAT, P. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 5084-5091, 2000.

REIMANN, C.; de CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, v. 337, p. 91-107, 2005.

ROALDSET, E.; ROSENQVIST, I. T. Absorbed rare earth elements as a clue to the origin of some glacial clays: Bulletin of Groul. *Argiles*, v. 23, p. 191-194, 1971.

ROALDSET, E. Rare earth elements in different size fractions of a marine quick clay from Ullensaker, and a till from Upper Numedal, Norway. *Clay Mineralogy*, v. 14, p. 229-240, 1979.

ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 39, p.117-150.

ROLLINSON, H. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific and Technical. Cidade: London, 1993. 352 p. (Geochemistry Series).

RONOV, A. B. et al. Regularities of rare-earth element distribution in the sedimentary shell and in the crust of the earth. *Sedimentology*, v. 21, p. 171-193, 1974.

ROSA (De La), R. T. *Arsênio e metais associados à região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil*. 1999. 56 fls. Dissertação (Mestrado em Geociências - Metalogênese). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1999.

ROSENBERG, R. et al. Marine eutrophication case studies in Sweden. *Ambio*, v. 19, p. 102-108, 1990.

ROSS, J. L. S. A morfogênese da Bacia do Ribeira de Iguape e os sistemas ambientais. *GEOUSP – Espaço e Tempo*, n. 12, 2002.
Disponível em <<http://www.geografia.fflch.usp.br/publicacoes/Geousp/Geousp12>>. Acesso em 03 de maio de 2015.

ROSS, J. L. S.; MOROZ, I. C. *Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo – escala 1:500.000* (relatório interno do Laboratório de Geomorfologia do Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas - USP), São Paulo, p. 41-58, 1997.

ROSS, G. L.; GUEVARA, S. R.; ARRIBÉRE, M. A. Rare earth geochemistry in sediments of the Upper Manso River Basin, Río Negro, Argentina. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 133, p. 47-57, 1995.

ROUIS, M. J.; BENSALAH, A. Phosphogypsum management in Tunisia: environmental problems and required solutions. In. *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum*, Orlando - Florida, v. 1, p. 87-105, 1990.

ROUSSEAU, T. C. C. *Concentrations en terres rares (REE) et composition isotopique du Nd à l'interface fleuve Amazone/océan Atlantique*: traçage de processus et bilan. 2013. 228 fls. Tese (Doutorado em Hidrologia, Química da Água e do Solo). Universidade de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2013.

RUBIO, B.; NOMBELA, M. A.; VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ría de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, p. 968-980, 2000.

RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J.; SAMEK, R. A. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of Total Environment*, v. 149, p. 1-38, 1994.

RUTHERFORD, P. M.; DUDAS, M. J.; AROCENA, J. M. Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. *Waste Management & Research*, v. 13, n. 5, p. 407-423, 1995.

SADOWSKY, V. Observações sobre as modificações em curso na entrada de Cananéia, de sua barra e da região adjacente. I – Desgaste das costas, n. 1 – Ponta da Trincheira. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, São Paulo. t. III, fascículos 1 e 2, p. 201-211, 1952.

SADOWSKY, V. Novas contribuições ao estudo da entrada da barra de Cananéia. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, São Paulo. t. IV, fascículos 1 e 2, p. 151-177, 1954.

SAITO, R. T. et al. A model of recent sedimentation in the Cananeia-Iguape estuary, Brazil. *Radioactivity in the Environment*, v. 8, p. 419-430, 2006.

SAKAR, A.; ALAMELU, D.; AGGARWAL, S. K. Gallium Quantification in solution by LIBS in the presence of bulk Uranium. *Opt. Laser Technology*, v. 44, p. 30-34, 2012.

SALOMONS, W.; FÖSTNER, U. *Metal in the Hidrocycle*. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 340 p.

SANDERS, L. M. et al. Rare earth element and radionuclide distribution in surface sediments along an estuarine system affected by fertilizer industry contamination. *Water, Air E Soil Pollution*, v. 224, p. 1742-1749, 2013.

SANT'ANNA NETO, J. L. *Ritmo climático e a gênese das chuvas na zona costeira paulista*. 1990. 156 fls. Dissertação (Mestrado em Geografia Física). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

SANTISCHI, P. H. Seasonality in nutrient concentrations in Galveston Bay. *Marine Environment Research*, v. 40, p. 337-362, 1995.

SANTSCHI, P. H.; LENHART, J. J.; HONEYMAN, B. D. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. *Marine Chemistry*, v. 58, p. 99-125, 1997.

SÃO PAULO – SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE. Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira. 2ª edição. São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente e Secretaria da Educação, 1992, p.129-223.

SARAIVA, E. S. B. G. *Nitrogênio e fósforo totais dissolvidos e suas frações inorgânicas e orgânicas*: Considerações sobre a metodologia aplicada e estudo de caso em dois sistemas estuarinos do estado de São Paulo. 2003. 2 vols. Tese (Livre-docência). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SAUEIA, C. H. R. et al. Availability of metals and radionuclides present in phosphogypsum and phosphate fertilizers used in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 297, p. 189-195, 2013.

SCAVIA, D.; BRICKER, S. B. Coastal eutrophication assessment in the United States. *Biogeochemistry*, v. 79, p. 187-208, 2006.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. S. L.; CINTRÓN-MOLERO, G. The Cananéia Lagoon Estuarine System, São Paulo, Brazil. *Estuaries*, v. 13, n. 12, p. 193-203, 1990.

SCHÄFER, J. et al. The 13th International Estuarine Biogeochemistry Symposium: 'Estuaries and bays under anthropogenic pressure: past-present-future'. *Marine Chemistry*, v. 185, p. 1-2, 2016.

SCHMITT, R. A. et al. Abundances of fourteen Rare-Earth Elements, Scandium and Yttrium in meteoritic and Terrigenous Matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 27, n. 6, p. 577-622, 1963.

SCHROPP, S. J. A. *Guide to the interpretation of metal concentrations in estuarine sediments*. Savannah, Georgia: Florida Department of Environmental Regulation – Skidaway Institute of Oceanography, 1988. 65 p.

SCHROEDER W. H.; MUNTHER J. Atmospheric Mercury – an overview. *Atmospheric Environment*, v. 32, p. 809-822, 1998.

SCHUBEL, J. H.; CARTER, H. H. The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment. In: KENNEDY, V. S. (Ed.). *The Estuary as a Filter*. New York: Academic Press, 1984. p. 81-105.

SCIGLIANO, B. F. Estudo do equilíbrio biogeoquímico das formas de fósforo considerando sua distribuição, partição e comportamento ao longo do CELCI como ferramenta para avaliação do grau de impacto ambiental. 2016. 118 fls. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2016.

SELINUS O.; ESBENSEN K. Separating anthropogenic to natural anomalies in environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 50, p. 55-66, 1995.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallography Sect. A*, v. 32, p. 751-767, 1976.

SHARMA, S. *Applied multivariate techniques*. New York: John Wiley & Sons, 1996.

SHIELDS, G.; STILLE, P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, v. 175, p. 29-48, 2001.

SHOLKOVITZ, E. R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, v. 1, p. 1-34, 1995.

SHOLKOVITZ, E. R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 2181-2190, 1993.

SHOLKOVITZ, E. R.; SZYMCAK, R. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 179, p. 299-309, 2000.

SHOLKOVITZ, E. R.; ELDERFIELD, H. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 2, p. 157-176, 1988.

SHOLKOVITZ, E. R.; LANDING, W. M.; LEWIS, B. L. Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 1567-1579, 1994.

SHYNU, R. et al. Rare earth elements in suspended and bottom sediments of the Mandovi estuary, central west coast of India: influence of mining. *Estuarine and Coast Shelf Science*, v. 94, p. 355-368, 2011.

SHYNU, R. et al. REE in suspended particulate matter and sediment of the Zuari estuary and adjacent shelf, western India: influence of mining and estuarine turbidity. *Marine Geology*, v. 346, p. 326-342, 2013.

SIAL, A. N.; FIGUEIREDO, M. C. H.; LONG, L. E. Rare-earth element geochemistry of the Meruoca and Mucambo plutons, Ceará, Northeast Brazil. *Chemical Geology*, v. 31, p. 271-283, 1981.

SILVA C. G. Pláceres marinhos. *Revista Brasileira de Geofísica*, v.18, n. 3, p. 327-336, 2000.

SILVA, M. M. V. G.; PINTO, M. M. S. C.; CARVALHO, P. C. S. Major, trace and REE geochemistry of recent sediments from lower Catumbela River (Angola). *Journal of African Earth Sciences*, v. 115, p. 203-217, 2016.

SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P.; FÁVARO, D. I. T. Distribution of U and Th decay series and rare earth elements in sediments of Santos Basin: correlation with industrial activities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 264, p. 449-455, 2005.

SISTEMA NACIONAL DE UNIDADES DE CONSERVAÇÃO. *Unidades de conservação no Brasil*. Disponível em: <<https://uc.socioambiental.org/uc/584183>>. Acesso em: 9 set. 2016.

SMITH, J. Why should we believe ^{210}Pb sediment geochronologies. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 55, p. 121-123, 2001.

SOLÓRZANO, L. Determination of ammonia in natural waters by the phenolhypochlorite method. *Limnology and Oceanography*, v. 14, n. 5, p. 799-801, 1969.

SOUZA, L. A. P.; TESSLER, M. G.; GALLI, V. L. O gráben de Cananéia. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 26, n. 3, p. 139-150, 1996.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SPINELLI, F. P.; GOMES, C. B. A ocorrência alcalina de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo: geologia e geocronologia. *Revista do Instituto de Geociências da USP - Série Científica*, v. 8, p. 53-64, 2008.

STRICKLAND, J. L. H.; PARSONS, T. R. A Practical Handbook of Seawater Analysis. *Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada*, v. 167, 1968, 341 p.

STROM, S. L., et al. Planktonic grazers are a potentially important source of marine dissolved organic carbon. *Limnology Oceanography*, v. 42, p. 1364-1374, 1997

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd edition. John Wiley. New York, 1996, 1022 p.

STUMMEYER, J.; MARCHIG, V.; KNABE, W. The composition of suspended matter from Ganges – Brahmaputra sediment dispersal system during low sediment transport season. *Chemical Geology*, v. 185, p.125-147, 2002.

SUDELPA, 1987. Plano Básico de desenvolvimento auto-sustentado para a região lagunar de Iguape e Cananéia. Superintendência do Desenvolvimento do Litoral Paulista, São Paulo, 69 p.

SUGIMURA Y.; SUZUKI, Y. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of nonvolatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry*, v. 24, p. 105-131, 1988.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense. In: *International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary*. São Paulo - SP. Special Publication, n. 1. The Brazilian National Working Group for the IGCP Project. 1978, 55 p.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Mecanismos e Gênese das Planícies Sedimentares Quaternárias do Litoral do Estado de São Paulo. In: *XXV Congresso Brasileiro de Geologia - Anais SBG*, v. 1, Ouro Preto, 1976.

SUGUIO, K.; TESSLER, M. G. Planícies de Cordões Litorâneos Quaternários do Brasil: origem e nomenclatura. In: LACERDA, L. D.; et al. (Org.). *Restingas: origem, estruturas e processos*. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 1984.

SUGUIO, K. et al. Perfilagens geofísicas e sedimentação na área submersa entre Cananéia e Barra de Cananéia. In: *Simpósio sobre ecossistemas da costa sul e sudeste brasileira*, Cananéia - São Paulo. *Anais ACIESP*, v. 2, p. 234-241, 1987.

SUMMERS, J. K. S. et al. Normalization of Metal Concentrations in Estuarine Sediments From the Gulf of Mexico. *Estuaries*, v. 19, n. 3, p. 581-594, 1996.

SWIFT, D. J. P. Continental shelf sedimentation. In: STANLEY, D. J.; SWIFT, D. J. P. (Eds.). *Marine Sediment Transport and Environmental Management*. New York: John Wiley, 1976. p. 311-351.

SYVITSKI, J. P. M. et al. Predicting the terrestrial flux of sediment to the global ocean: a planetary perspective. *Sedimentary Geology*, v. 162, p. 5-24, 2003.

SZEFER, P. et al. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into the Puck Bay, southern Baltic. *Applied Geochemistry*, v. 13, p. 293-304, 1998.

TAYLOR, S. R. Rare earths (Lanthanide series). In: FAIRBRIDGE, R. W. (Ed.). *The encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1972. p. 1020-1029.

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A301)*, p. 381-399, 1981.

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. *The Continental Crust: Its composition and Evolution*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, 1985. 312 p.

TELEGINSKI, A. Aspectos históricos e fundiários do Vale do Ribeira e sua influência no desenvolvimento econômico da região. *Anais do III Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileira, Serra Negra, São Paulo, 1982*. v.1, p. 104-106.

TEODORO, A. C. et al. Analysis of foraminifera assemblages and sediment geochemical properties to characterise the environment near Araçá and Saco da Capela domestic sewage submarine outfalls of São Sebastião Channel, São Paulo State, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, p. 536-553, 2010.

TESSLER, M. G. *Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo*. 1982. 2 v. Dissertação (Mestrado em Geociências - Paleontologia e Estratigrafia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

TESSLER, M. G. *Dinâmica sedimentar quaternária no litoral sul paulista*. 1988. 277 fls. Tese (Doutorado em Geociências - Paleontologia e Estratigrafia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

TESSLER, M. G. *Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo*. 2001. 155 fls. Tese de Livre Docência. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TESSLER, M. G. et al. Evolução temporal e espacial da desembocadura lagunar de Cananéia (SP). *Boletim do Instituto Oceanográfico*, v. 38, p. 23-29, 1990.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. A. P. Dinâmica sedimentar e feições sedimentos identificadas na superfície de fundo do sistema Cananéia-Iguape, SP. *Revista Brasileira de Oceanografia*, v. 46, n. 1, p. 69-83, 1998.

TESSLER, M. G.; FURTADO, V. V. Dinâmica sedimentar e feições de assoreamento da região lagunar de Cananéia-Iguape, estado de São Paulo. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 117-124, 1983.

TESSLER, M. G.; SUGUIO, K.; ROBILOTA, P. R. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região lagunar de Cananéia-Iguape (SP). *Anais da Academia de Ciências do Estado de São Paulo*, v. 2, p. 255-263, 1987.

TESSLER, M. G.; MAHIQUES, M. M. Utilization of coastal geomorphic features as indicators of longshore transport: example of the southern coastal region of the state of São Paulo, Brasil. *Journal of Coastal Research*, v. 9, n. 3, p. 823-830, 1993.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, A. R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Interdivisional Working Party for Harmonization of Quality Assurance Schemes - Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, v. 78, n. 1, p. 145-196, 2006.

TOMAZELA, J. M. Vale do Ribeira tem recorde de pedidos de exploração de minérios. O Estado de São Paulo, São Paulo, 1 de julho de 2013. *Caderno Economia*. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,vale-do-ribeira-tem-recorde-de-pedidos-de-exploracao-de-minerios-imp-,1048814>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

TOMAZZI, L. R. Poluição marinha no Brasil: síntese do conhecimento. *Publicação especial do Instituto Oceanográfico*, São Paulo, v. 5, p. 1-30, 1987.

TRAMONTE, K. M. *Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos do Sistema Cananéia-Iguape*. 2014, 135 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

TRAMONTE, K. M. et al. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 103, p. 260-269, 2016.

TRANCHIDA, G. et al. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, p. 182-191, 2011.

TRÉGUER, P.; LE CORRE, P. *Manuel d'analysis des sels nutritifs dans l'eau de mer*. 2^a ed. Brest. Université de Bretagne Occidentale, Brest: 1975. 110 p.

TULI, J. K. *Nuclear Wallet Cards*. National Nuclear Data Center. U. S. Nuclear Data Program – Department of Energy. 8th edition, Upton - New York, 2011, 84 p. Disponível em: <<http://www.nndc.bnl.gov/wallet/wall35.pdf>>. Acesso em 5 de abril de 2014.

TURNER, A; MILLWARD, G. E.; MORRIS, A. W. Particle metals in the five major North Sea estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 32, p. 325-346, 1991.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 55, p. 857-883, 2002.

UM, I. K. et al. Discrimination of sediment provenance using rare earth elements in the Ulleung Basin, East - Japan Sea. *Marine Geology*, v. 346, p. 208-219, 2013.

UM, I. K. et al. Origin and depositional environment of fine-grained sediments since the last glacial maximum in the southeastern Yellow Sea: evidence from rare earth elements. *Geo-Marine Letters*, v. 35, p. 421-431, 2015.

UNESCO (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION). *MAB Biosphere Reserves Directory: biosphere reserve information*. Paris, 2011. Disponível em <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment>>. Acesso em 10 de outubro de 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Requirements for quality assurance project plans*. Washington, 2001. 133 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Method SW-846 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, Revision 1. Washington, 2007. 30 p.

VAN der WEIJDEN, C. H.; VAN der WEIJDEN, R. D. Mobility of major, minor and some redox sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in Central Portugal. *Chemical Geology*, n. 125, p. 149-167, 1995.

VALDÉS, J. et al. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23° S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p. 1558-1568, 2005.

VALE. Vale Fertilizantes obtém licença de instalação para ampliação da cava da mina do Complexo de Cajati (SP), 2016. Disponível em <<http://www.valefertilizantes.com>>. Acesso em 18 de novembro de 2016.

VELOSO, H. P.; RANGEL FILHO, A. L. R.; LIMA, J. C. A. Classificação da vegetação brasileira, adaptada a um sistema universal. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro, 1991, 124 p.

VIERS, J.; WASSENBURG, G. J. Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 2043-2054, 2004.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insights from a new database. *Science of Total Environment*, v. 407, p. 853-868, 2009.

WALLING, D. E. Human Impact on land-ocean sediment transfer by the world's rivers. *Geomorphology*, v. 79, p. 192-216, 2006.

WANG, Y. S.; TAM, N. F. Y.; LAN, C. Y. Mangrove wetlands as wastewater treatment facility: a field trial. *Hydrobiologia*, v. 352, p. 49-59, 1997.

WEBER, W. *Geologia e geocronologia da Ilha do Cardoso, sudeste do estado de São Paulo*. 1998, 82 fls. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Geotectônica). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 1217-1232, 1995.

WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. Weinheim: Wiley – VCH, 1999. p. 1-56.

WEN, L. et al. Trace element behavior in Gulf of Mexico estuaries. In: BIANCHI, T. S.; PENNOCK, J. R.; TWILLEY, R. R. (Eds.). *Biogeochemistry of Gulf of Mexico estuaries*. New York: John Wiley, 1998. p. 303-346.

WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geology*, v. 5, n. 30, p. 377-392, 1922.

WHITE, W. M. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 2013, p. 660.

WILD-ALLEN, K.; ANDREWARTHA, J. Connectivity between estuaries influences nutrient transport cycling and water quality. *Marine Chemistry*, v. 185, p. 12-26, 2016.

WILDEMAN, T. R.; RASKIN, L. A. Rare earths in Precambrian sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 419-438, 1973.

WINDOM, H. I. Contamination of the marine environment from land-based sources. *Marine Pollution Bulletin*, v. 25, p. 32-36, 1992.

WINDOM, H. L. Lithogenous material in marine sediments. In: RILEY, J. P.; CHESTER, R. (Eds.). *Chemical Oceanography*. London: Academic Press, 1976. p. 103-135.

WINDOM, H. L. et al. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the Southeastern United States. *Environmental Science Technology*, v. 23, p. 314-320, 1989.

WU, Y.; TAM, N. F. Y.; WONG, M. H. Effects of salinity on treatment of municipal wastewater by constructed mangrove wetland microcosms. *Marine Pollution Bulletin*, v. 57, p. 727-734, 2008.

XU, Z.; HAN, G. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry*, v. 24, n. 9, p. 1803-1816, 2009.

YANG et al. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth Planetary Science Letters*, v. 201, p. 407-41, 2002.

YUSOF, A. M.; AKYIL, S.; WOOD, A. K. H. Rare earth element determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 249, n. 2, p. 333-341, 2001.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science Letters*, v. 54, p. 1051-1070, 2002.

ZHANG, R. et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. *Environmental Pollution*, v. 152, p. 366–372, 2008.

ZHANG, Y., GAO, X., CHEN-TUNG, A. C. Rare earth elements in intertidal sediments of Bohai Bay, China: Concentration, fractionation and the influence of sediment texture. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 105, p. 72-79, 2014.

ZHUANG, W. et al. Geochemical characteristics of phosphorus in surface sediments of two major Chinese mariculture areas: The Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island. *Marine Pollution Bulletin*, v. 83, p. 343-351, 2014.

APÊNDICES

- Apêndice A.** Coordenadas geográficas das estações espaciais e testemunhos amostrados no CELCI em setembro de 2013 (**tabelas A1 e A2**);
- Apêndice B.** Valores dos parâmetros ambientais, climatológicos e hidroquímicos observados no CELCI em setembro de 2013 (**tabelas B1 a B3**);
- Apêndice C.** Composição das frações granulométricas (%) observadas nos sedimentos de superfície e nos testemunhos coletados no CELCI, em setembro de 2013 (**tabelas C1 a C5**);
- Apêndice D.** Diâmetro médio de grão (ϕ), desvio padrão inclusivo, classificação textural, do grau de seleção, do tipo, da simetria e da curtose dos sedimentos de superfície e dos testemunhos coletados no CELCI, em setembro de 2013 (**tabelas D1 a D5**).
- Apêndice E.** Percentual de matéria orgânica e carbonato biodetrítico observados nas amostras de sedimentos de superfície e testemunhos coletados no CELCI, em setembro de 2013 (**tabelas E1 a E5**).
- Apêndice F.** Valores de FE_{UCC} e FE_{BG} , com base nos valores normalizados pelo alumínio, utilizando-se como referência os dados da crosta continental superior (UCC) sugeridos por Wedepohl (1995), para amostras de sedimentos de superfície obtidas no CELCI (**tabelas F1 e F2**).
- Apêndice G.** Valores de FE_{UCC} e FE_{BG} , com base nos valores normalizados pelo alumínio, utilizando-se como referência os dados da crosta continental superior (UCC) sugeridos por Wedepohl (1995), para seções de perfis sedimentares obtidos na região sul do CELCI (**tabelas G1 e G2**).
- Apêndice H.** Concentrações elementares sugeridas por Wedepohl (1995) para a crosta continental superior (*Upper Continental Crust - UCC*) e valores de *background* geoquímico para o CELCI obtidos por Armelin e Saiki (2009) e Mahiques (2009; 2013) utilizados nos cálculos de FE_{UCC} e FE_{BG} (**tabela H1**).
- Apêndice I.** Critérios para avaliação da qualidade de sedimentos segundo o *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (**tabela I1**).

Tabela A1. Coordenadas geográficas e profundidades da coluna d'água das estações realizadas no CELCI, em setembro de 2013.

Estação	Latitude (S)	Longitude (W)	Prof total (m)
R1	24°40,843'	47°35,820'	8,5
R2	24°40,485'	47°34,933'	9,5
R3	24°40,588'	47°34,067'	6,0
R4	24°40,099'	47°33,945'	7,9
R5	24°39,450'	47°33,909'	7,5
R6	24°41,628'	47°34,165'	9,5
MY1	24°41,669'	47°24,158'	6,0
MY2	24°41,985'	47°23,654'	9,6
MY3	24°42,298'	47°23,025'	12,0
MY4	24°42,703'	47°22,297'	14,9
1	24°40,478'	47°26,139'	4,0
2	24°41,730'	47°30,686'	5,0
3	24°42,168'	47°32,277'	5,5
4	24°42,821'	47°33,750'	4,4
4A	24°42,044'	47° 34,028'	9,5
5	24°44,489'	47°35,949'	6,0
P. Tombo	24°48,335'	47°40,910'	4,1
6	24°54,126'	47°48,525'	7,2
7	25°00,189'	47°54,113'	9,2
8	25°00,492'	47°55,290'	8,4
9	25°01,844'	47°54,918'	5,6
10	25°03,265'	47°54,839'	7,9
11	25°04,201'	47°56,036'	8,7
12	25°04,488'	47°58,926'	10,6
13	25°03,767'	48°01,093'	9,3
14	25°05,418'	48°01,138'	7,2
15	25°09,317'	48°01,984'	8,2
16	25°10,851'	48°01,404'	7,0
17	25°13,848'	48°01,471'	9,4
18	25°17,995'	48°05,664'	5,9
MC1	25°04,720'	47°50,819'	7,6
MC2	25°05,109'	47°50,268'	10,7
MC3	25°05,241'	47°49,483'	14,5
MC4	25°05,362'	47°48,472'	16,4
MC5	25°05,512'	47°47,693'	17,8

Tabela A2. Coordenadas geográficas e comprimento (recuperado) dos perfis sedimentares amostrados no CELCI, em setembro de 2013.

Perfil	Latitude (S)	Longitude (W)	Comp. (m)
T1	25°04,324'	47°55,903'	63
T2	25°04,211'	47°58,960'	107
T3	25°00,000'	47°54,845'	139
T4	24°57,505'	47°51,912'	94

Tabela B1. Data, hora, altura da maré, temperatura do ar, precipitação e coeficiente de extinção de luz, no momento das amostragens, em setembro de 2013.

Estação	Data	Hora (local)	Temperatura do ar (°C)	Precipitação* (mm)	Altura da maré (m)	Transparência (K)
R1	14/09/2013	11:10	30,5	0	1,1	1,1
R2	14/09/2013	12:45	32,6	0	1,0	1,4
R3	14/09/2013	11:55	30,9	0	1,0	1,5
R4	14/09/2013	11:35	31,1	0	1,1	1,7
R6	14/09/2013	13:10	30,7	0	1,1	1,4
MY1	12/09/2013	11:00	29,0	0	0,3	1,4
MY2	12/09/2013	12:20	29,1	0	0,5	0,9
MY3	12/09/2013	14:15	29,3	0	0,6	0,5
MY4	12/09/2013	15:00	30,2	0	0,8	0,4
1	13/09/2013	15:20	28,2	0	1,0	1,1
2	13/09/2013	16:10	27,8	0	1,0	1,7
3	13/09/2013	16:20	27,4	0	1,0	1,7
4	13/09/2013	15:40	26,5	0	0,9	1,3
4A	13/09/2013	14:52	25,9	0	1,1	1,4
5	13/09/2013	13:00	24,9	0	0,9	1,1
P. Tombo	13/09/2013	11:50	24,7	0	1,0	ND
6	13/09/2013	10:20	22,5	0	1,1	0,7
7	16/09/2013	7:20	21,6	0	0,0	0,9
8	16/09/2013	8:50	21,0	0	0,4	1,1
9	16/09/2013	9:40	21,1	0	0,5	0,9
10	16/09/2013	10:35	21,2	0	0,8	0,9
11	16/09/2013	12:10	21,3	0	1,2	1,7
12	16/09/2013	13:15	21,6	0	1,0	1,1
13	15/09/2013	17:46	23,2	0	0,7	0,6
14	15/09/2013	16:20	26,7	0	0,8	0,5
15	15/09/2013	15:00	30,1	0	0,9	0,4
16	15/09/2013	13:50	26,2	0	1,0	0,3
17	15/09/2013	12:20	23,2	0	1,1	0,9
18	15/09/2013	10:50	22,3	0	0,9	1,7
MC1	17/09/2013	7:10	20,5	18	0,1	5,7
MC2	17/09/2013	8:05	20,1	18	0,3	3,4
MC3	17/09/2013	9:00	20,0	18	0,5	2,3
MC4	17/09/2013	10:10	20,0	18	0,8	2,8
MC5	17/09/2013	11:20	19,8	18	1,1	0,9

*Precipitação total no dia da amostragem; ND – não determinado.

Tabela B2. Parâmetros hidroquímicos das águas de sub superfície amostradas no CELCI, em setembro de 2013.

Estação	Temp. (°C)	Turbidez (NTU)	MPS (mg L ⁻¹)	MOPS (mg L ⁻¹)	% MOPS	O ₂ (mg L ⁻¹)	% Sat. O ₂	Salin.	pH	PID (μmol L ⁻¹)
R1	23,50	5,3	5,4	2,7	50	8,39	99	0,04	7,19	6,11
R2	23,50	5,8	5,7	3,0	53	8,31	98	0,04	7,25	5,96
R3	23,60	7,0	10,1	3,7	37	8,16	96	0,04	7,62	5,82
R4	25,10	8,0	5,6	3,3	58	8,44	102	0,04	7,21	6,26
R6	23,60	4,9	7,2	2,7	37	8,43	100	0,41	7,28	5,73
MY1	22,55	4,7	46,0	9,3	24	7,40	96	19,99	7,88	0,98
MY2	21,90	4,3	44,9	9,4	21	7,68	98	17,79	7,86	1,22
MY3	21,77	4,5	45,9	10,7	23	7,48	103	31,27	7,98	0,37
MY4	21,35	2,3	26,4	5,1	19	7,40	100	30,86	8,09	0,30
1	23,60	5,2	17,8	5,8	33	8,89	105	0,04	7,48	3,35
2	24,20	9,6	12,8	4,8	38	9,01	110	3,75	7,76	4,14
3	23,10	9,7	11,2	4,4	39	6,87	81	1,82	7,76	4,53
4	22,87	9,6	7,4	2,9	38	8,61	100	0,04	7,49	6,10
4A	22,89	8,4	4,5	3,0	67	8,13	95	0,04	7,44	6,38
5	22,75	5,7	6,9	3,2	47	9,24	107	0,06	7,59	5,27
P. Tombo	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	22,25	1,3	5,9	2,1	36	8,03	99	11,89	7,54	1,25
7	22,54	11,8	21,7	4,9	23	7,54	98	21,10	7,94	0,73
8	22,46	3,5	21,7	6,3	29	7,61	100	21,96	7,95	0,86
9	22,13	3,6	22,7	5,6	25	7,43	99	24,61	7,98	0,80
10	21,33	8,8	56,3	12,0	21	7,39	99	28,86	8,07	0,35
11	20,51	8,3	54,3	12,7	23	7,29	96	29,25	8,08	0,55
12	22,07	5,8	53,2	12,0	23	7,41	100	27,48	8,05	0,61
13	23,36	1,6	28,6	6,5	23	7,79	106	25,89	8,01	0,41
14	24,13	1,4	26,4	6,4	24	7,67	105	25,20	7,94	0,33
15	24,20	0,9	28,9	7,8	27	6,94	95	23,98	7,64	0,13
16	23,85	1,6	19,3	4,3	22	7,09	97	24,66	7,77	0,13
17	22,62	2,3	37,6	7,3	19	7,66	105	30,06	8,07	0,14
18	20,71	8,0	112,7	23,0	20	7,66	102	31,00	8,14	0,45
MC1	20,11	15,1	58,3	15,3	26	7,77	102	29,29	8,03	0,62
MC2	20,02	10,7	59,6	15,2	26	7,19	94	29,46	8,03	0,40
MC3	19,95	9,9	43,0	10,0	23	7,16	94	29,51	8,02	0,51
MC4	19,70	7,3	44,8	11,2	25	7,16	93	29,82	8,01	0,66
MC5	19,62	3,5	33,6	7,9	23	7,49	98	30,17	8,04	0,50

* Não houve amostragem de parâmetros hidroquímicos na estação P. do Tombo.

Tabela B3. Parâmetros hidroquímicos das águas de fundo amostradas no CELCI, em setembro de 2013.

Estação	Prof. (m)	Temp. (°C)	Turbidez (NTU)	MPS (mg L ⁻¹)	MOPS (mg L ⁻¹)	% MOPS	O ₂ (mg L ⁻¹)	% Sat. O ₂	Salin.	pH	PID (μmol L ⁻¹)
R1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
R2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
R3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
R4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
R6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
MY1	3	20,04	2,7	44,3	9,0	24	7,46	97	33,90	8,11	0,18
MY2	8	18,47	3,3	40,5	8,5	20	7,70	98	35,13	8,17	0,88
MY3	10	18,55	3,9	51,0	11,8	23	7,44	102	35,16	8,18	0,33
MY4	10	17,58	1,3	26,4	5,1	20	7,47	101	35,24	8,09	0,21
1	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
4	3	22,89	10,50	7,0	2,8	40	8,49	99	0,04	7,50	6,32
4A	5	22,86	11,90	7,0	3,1	45	8,17	95	0,04	7,56	6,34
5	5	22,51	7,46	ND	ND	ND	8,97	104	0,06	7,59	5,33
Tombo	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	5	22,19	1,52	23,0	6,5	28	7,67	96	14,26	7,60	0,93
7	8	22,59	3,92	46,6	11,9	25	7,57	99	21,96	7,91	0,71
8	5	22,40	3,91	31,3	7,9	25	7,41	98	23,07	7,95	0,87
9	4	22,01	4,85	30,3	7,1	23	7,70	102	24,61	7,99	0,62
10	5	19,77	21,00	73,5	14,9	20	7,33	96	29,96	8,08	0,35
11	5	19,02	19,70	78,0	17,2	22	7,30	94	30,58	8,10	0,55
12	8	20,80	9,33	42,4	9,8	23	7,36	98	29,59	8,09	0,46
13	8	22,00	2,42	32,5	8,7	27	7,30	98	26,62	8,01	0,49
14	5	23,07	2,27	32,3	8,1	25	7,70	104	26,01	8,01	0,39
15	5	24,05	0,87	29,6	7,8	26	6,86	94	24,00	7,64	0,08
16	5	23,30	1,34	21,9	4,9	23	7,19	97	25,28	7,83	0,14
17	8	22,34	2,74	29,2	6,0	21	7,61	104	30,24	8,10	0,37
18	5	20,58	16,25	56,8	10,9	19	7,79	103	29,85	8,13	0,36
MC1	5	18,98	22,90	81,0	20,0	25	7,21	93	29,46	8,05	0,62
MC2	8	18,13	17,50	95,2	22,0	23	7,01	90	31,37	8,05	0,52
MC3	10	18,34	3,21	32,9	6,7	20	7,47	96	31,26	8,09	0,44
MC4	10	18,14	1,84	27,2	6,1	22	7,54	96	31,30	8,10	0,55
MC5	15	17,94	3,23	39,4	9,4	24	7,40	94	31,37	8,08	0,51

* Não amostrada; ND – não determinado.

Tabela C1. Composição das frações granulométricas (%) observadas nos sedimentos de superfície coletados ao longo do CELCI, em setembro de 2013.

Estação	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Argila	Silte + Argila
R1	0,00	1,62	27,18	56,68	12,20	0,92	0,46	0,32	0,27	0,35	2,31
R2	0,00	6,50	47,15	33,34	3,70	3,69	1,94	1,29	1,08	1,32	9,31
R3	0,00	13,47	53,42	29,94	1,16	1,51	0,50	0,00	0,00	0,00	2,01
R4	0,00	10,42	42,56	31,23	4,76	3,93	2,85	1,77	1,19	1,29	11,02
R6	0,00	1,08	5,62	5,33	9,62	16,63	17,63	15,60	12,71	15,77	78,35
MY1	0,00	0,00	0,89	48,52	48,50	1,03	0,00	0,00	0,10	0,97	2,10
MY2	0,06	1,42	6,89	34,66	36,69	9,20	5,31	2,66	1,22	1,88	20,27
MY3	0,18	1,90	6,80	33,27	38,68	8,36	4,37	2,94	1,38	2,11	19,17
MY4	0,63	5,84	18,88	37,24	22,10	6,01	4,35	2,11	1,23	1,61	15,31
1	0,00	0,00	11,48	73,99	14,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	0,00	0,92	26,04	27,39	7,39	9,02	9,85	8,40	10,97	45,64
3	0,00	4,17	53,04	39,22	1,66	1,72	0,19	0,00	0,00	0,00	1,91
4	0,00	3,37	51,35	41,26	1,61	1,36	1,05	0,00	0,00	0,00	2,41
4A	0,00	0,00	20,50	64,50	14,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	19,92	75,08	5,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P. Tombo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	8,33	18,98	25,00	22,07	25,58	99,95
6	0,50	0,00	14,29	66,80	16,89	0,00	0,00	0,00	0,53	1,00	1,52

(Cont. tabela C1)

Estação	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Argila	Silte + Argila
7	0,00	0,00	1,19	29,30	28,34	6,34	8,68	9,02	7,80	9,34	41,18
8	0,00	0,00	3,28	33,36	27,63	5,10	8,10	7,67	6,59	8,26	35,73
9	0,00	1,87	37,57	43,64	5,47	1,58	2,87	2,20	2,09	2,71	11,45
10	0,00	22,20	57,78	20,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11	0,00	0,00	3,46	64,73	21,35	0,04	2,74	2,19	2,34	3,15	10,47
12	0,00	0,00	2,06	53,73	32,13	0,09	2,68	2,62	2,61	4,08	12,07
13	0,00	0,00	0,13	19,74	29,94	9,67	9,85	10,63	8,89	11,14	50,19
14	0,00	0,00	13,81	59,18	13,58	0,64	3,37	2,56	2,87	4,00	13,44
15	0,00	0,00	5,59	25,21	22,95	15,31	11,23	7,28	5,36	7,07	46,25
16	0,00	0,00	4,66	38,55	27,63	2,75	5,44	6,10	6,31	8,57	29,16
17	0,00	0,01	30,93	62,41	6,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	0,00	6,94	55,34	36,52	1,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MC1	0,00	0,00	0,00	40,98	58,37	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64
MC2	0,00	1,90	7,00	33,52	38,82	8,13	4,17	3,06	1,45	1,96	18,76
MC3	0,00	0,00	23,72	56,47	13,80	0,31	1,95	1,13	1,14	1,49	6,01
MC4	0,00	0,00	28,29	63,48	8,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MC5	0,00	0,00	26,79	61,15	10,09	0,15	0,64	0,37	0,34	0,47	1,97

Tabela C2. Composição das frações granulométricas (%) observadas nos sedimentos ao longo do perfil T1, obtido no CELCI, sem setembro de 2013.

Prof. (cm)	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Argila	Silte + Argila
3	0,22	4,18	27,73	33,04	15,53	7,61	4,38	2,92	2,02	2,36	19,30
10	0,35	5,86	29,33	34,87	13,22	6,44	4,12	2,30	1,59	1,92	16,36
15	0,00	2,11	21,73	31,42	16,76	10,74	7,11	4,16	2,75	3,23	27,99
20	0,00	0,09	29,41	40,16	11,02	6,32	4,83	3,08	2,34	2,74	19,31
25	0,00	0,09	28,12	40,93	14,17	6,34	4,33	2,42	1,65	1,95	16,68
30	0,00	0,10	32,32	45,95	11,03	3,32	3,05	1,55	1,14	1,54	10,60
35	0,00	0,04	27,15	48,18	14,62	2,92	3,02	1,47	1,09	1,52	10,02
45	0,50	1,54	27,92	44,08	12,53	4,81	3,71	2,00	1,24	1,66	13,42
50	0,47	1,75	28,24	43,49	12,57	4,90	3,64	1,99	1,34	1,59	13,47
60	1,46	2,21	31,52	43,66	11,64	3,98	2,11	1,18	0,92	1,30	9,50

Tabela C3. Composição das frações granulométricas (%) observadas nos sedimentos ao longo do perfil T2, coletado no CELCI, em setembro de 2013.

Prof. (cm)	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Argila	Silte + Argila
5	0,00	0,07	23,18	36,32	13,82	9,89	7,06	3,79	2,71	3,17	26,61
10	0,00	0,03	25,86	46,71	11,89	3,86	4,42	2,55	2,10	2,58	15,51
15	0,00	0,00	20,76	48,69	17,51	3,29	3,80	2,04	1,68	2,22	13,04
35	0,00	0,00	13,04	37,30	19,53	9,84	8,27	4,91	3,34	3,78	30,13
45	0,00	0,00	10,77	37,00	20,35	10,35	8,95	4,99	3,31	4,29	31,88
50	0,00	0,00	14,49	39,99	19,53	9,36	6,73	3,71	2,61	3,59	26,00
55	0,00	0,00	13,30	37,16	20,23	10,26	7,91	4,55	3,09	3,50	29,32
60	0,00	0,00	10,80	36,94	21,39	10,25	8,13	4,85	3,50	4,13	30,87
65	0,00	0,00	12,98	40,40	17,51	7,88	8,22	5,03	3,73	4,25	29,11
70	0,00	0,00	9,35	37,64	21,40	10,35	8,95	4,99	3,39	3,93	31,60
80	0,00	0,00	6,22	27,22	23,52	16,94	11,82	6,33	3,84	4,12	43,04
90	0,00	0,00	11,18	34,33	18,16	10,29	9,76	6,33	4,64	5,32	36,33
105	0,00	0,00	9,48	34,46	18,92	10,93	10,46	6,32	4,40	5,04	37,14

Tabela C4. Frações granulométricas observadas (%) nos sedimentos ao longo do perfil T3, amostrado no CELCI, em setembro de 2013.

Prof. (cm)	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Argila	Silte + Argila
3	0,00	0,54	3,83	25,06	36,64	15,28	7,67	4,78	2,84	3,36	33,92
10	0,00	0,02	5,10	23,49	28,24	14,15	10,04	7,57	5,35	6,05	43,16
20	0,05	1,59	7,34	25,19	30,04	15,21	8,71	5,29	3,20	3,39	35,79
30	0,00	1,17	14,27	23,72	21,86	13,94	9,35	6,67	4,48	4,54	38,99
35	0,00	2,51	16,77	25,85	22,22	12,41	7,85	5,50	3,45	3,45	32,66
40	0,02	6,92	17,95	23,23	20,29	12,01	7,90	5,24	3,23	3,21	31,59
45	0,00	1,00	9,48	21,26	24,44	15,51	10,12	7,34	5,11	5,74	43,83
55	0,16	9,40	17,82	20,29	18,05	11,21	8,15	6,17	4,26	4,49	34,28
60	0,12	9,48	17,96	20,34	18,33	11,06	8,00	6,07	4,21	4,42	33,76
70	0,00	1,67	6,79	23,99	28,19	13,38	8,92	6,83	4,81	5,41	39,36
76	0,00	4,00	14,33	23,12	21,38	12,29	8,66	6,59	4,64	4,98	37,17
85	0,84	7,68	15,48	26,86	24,28	10,00	5,75	3,92	2,52	2,67	24,86
95	0,53	5,61	15,22	25,84	23,08	12,17	7,11	4,49	2,86	3,08	29,71
105	0,00	4,77	14,08	21,24	21,04	12,22	8,75	6,89	5,16	5,85	38,87
120	0,25	1,99	3,32	30,58	37,69	10,75	6,24	3,84	2,31	3,03	26,17
130	0,98	4,16	5,25	31,15	36,26	9,32	5,34	3,21	1,84	2,49	22,21

Tabela C5. Frações granulométricas observadas (%) nos sedimentos ao longo do perfil T4, obtido no CELCI, em setembro de 2013.

Prof. (cm)	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia média	Areia fina	Areia muito fina	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Argila	Silte + Argila
5	1,83	11,15	20,80	21,76	14,27	8,89	6,87	5,42	4,23	4,78	30,19
15	0,04	1,61	12,55	32,63	23,19	11,65	7,44	4,34	3,06	3,49	29,98
25	0,00	0,00	14,00	57,33	11,09	3,20	6,03	3,15	2,45	2,76	17,58
30	0,00	0,39	9,76	21,19	22,71	16,16	10,53	7,64	5,52	6,10	45,95
36	0,00	0,00	11,80	35,94	20,30	13,23	8,45	4,09	2,90	3,30	31,97
45	0,00	2,06	12,81	22,41	23,69	15,46	8,46	5,73	4,29	5,08	39,02
55	0,00	0,00	16,36	61,87	10,94	1,36	3,76	1,76	1,72	2,23	10,83
65	0,00	0,84	9,93	20,73	24,04	16,47	9,78	6,86	5,20	6,15	44,45
71	0,00	0,84	7,71	27,27	26,30	14,35	9,17	5,59	4,03	4,74	37,88
78	0,00	0,02	7,60	19,78	24,74	17,47	10,61	7,56	5,67	6,55	47,86
85	0,00	0,00	5,48	21,97	28,48	19,91	10,59	5,79	3,73	4,06	44,08
90	0,00	0,02	9,26	29,08	23,90	14,17	9,34	5,55	4,02	4,65	37,73

Tabela D1. Diâmetro médio de grão (ϕ), desvio padrão inclusivo, classificação textural, do grau de seleção, do tipo, da simetria e da curtose dos sedimentos de superfície coletados ao longo do CELCI, em setembro de 2013.

Estação	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio Padrão (ϕ)	Classificação	Seleção	Tipo	Simetria	Curtose
R1	2,36	0,62	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
R2	2,01	1,04	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
R3	1,72	0,66	Areia média	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
R4	2,03	1,20	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
R6	5,72	2,27	Silte médio	Muito pobrememente selecionado	Bimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
MY1	3,01	0,49	Areia muito fina	Bem selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
MY2	3,25	1,17	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Muito leptocúrtica
MY3	3,23	1,19	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Muito leptocúrtica
MY4	2,75	1,36	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Leptocúrtica
1	2,53	0,44	Areia fina	Bem selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
2	4,60	2,19	Silte grosso	Muito pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Platicúrtica
3	1,92	0,58	Areia média	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
4	1,94	0,57	Areia média	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
4A	2,44	0,53	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
5	2,34	0,41	Areia fina	Bem selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
P. Tombo	6,98	1,51	Silte fino	Pobrememente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
6	2,54	0,52	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica

(Cont. tabela D1)

Estação	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio Padrão (ϕ)	Classificação	Seleção	Tipo	Simetria	Curtose
7	4,44	2,11	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Platicúrtica
8	4,23	2,08	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Platicúrtica
9	2,26	1,25	Areia fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
10	1,48	0,60	Areia média	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
11	2,81	1,04	Areia fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Extremamente leptocúrtica
12	2,98	1,14	Areia fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Extremamente leptocúrtica
13	4,77	2,12	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Platicúrtica
14	2,69	1,24	Areia fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
15	4,25	1,99	Silte grosso	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
16	4,12	2,12	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
17	2,26	0,51	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
18	1,82	0,57	Areia média	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
MC1	3,09	0,40	Areia muito fina	Bem selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
MC2	3,26	1,20	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Bimodal	Positiva	Muito leptocúrtica
MC3	2,46	0,90	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Positiva	Muito leptocúrtica
MC4	2,30	0,51	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica
MC5	2,35	0,55	Areia fina	Moderadamente selecionado	Unimodal	Aprox. simétrica	Mesocúrtica

Tabela D2. Diâmetro médio de grão (ϕ), desvio padrão inclusivo, classificação textural, do grau de seleção, do tipo, da simetria e da curtose dos sedimentos ao longo do perfil T1, obtido no CELCI, sem setembro de 2013.

Estação	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio Padrão (ϕ)	Classificação	Seleção	Tipo	Simetria	Curtose
3	2,805	1,59	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
10	2,62	1,471	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
15	3,232	1,768	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
20	2,887	1,579	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
25	2,759	1,365	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
30	2,413	1,066	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
35	2,513	1,041	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
45	2,561	1,19	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
50	2,561	1,201	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
60	2,376	1,03	Areia fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Positiva	Muito leptocúrtica

Tabela D3. Diâmetro médio de grão (ϕ), desvio padrão inclusivo, classificação textural, do grau de seleção, do tipo, da simetria e da curtose dos sedimentos ao longo do perfil T2, obtido no CELCI, sem setembro de 2013.

Estação	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio Padrão (ϕ)	Classificação	Seleção	Tipo	Simetria	Curtose
5	3,188	1,714	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
10	2,692	1,341	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
15	2,693	1,176	Areia fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
35	3,513	1,742	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
45	3,597	1,756	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
50	3,334	1,64	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
55	3,466	1,694	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
60	3,579	1,741	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
65	3,526	1,797	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
70	3,608	1,715	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
80	3,96	1,731	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
90	3,786	1,935	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
105	3,8	1,882	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Bimodal	Muito positiva	Mesocúrtica

Tabela D4. Diâmetro médio de grão (ϕ), desvio padrão inclusivo, classificação textural, do grau de seleção, do tipo, da simetria e da curtose dos sedimentos ao longo do perfil T3, obtido no CELCI, sem setembro de 2013.

Estação	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio Padrão (ϕ)	Classificação	Seleção	Tipo	Simetria	Curtose
3	3,81	1,483	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
10	4,21	1,896	Silte grosso	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
20	3,773	1,656	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
30	3,815	1,968	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
35	3,515	1,863	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
40	3,35	1,957	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Mesocúrtica
45	4,1	1,993	Silte grosso	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
55	3,451	2,208	Areia muito fina	Muito pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Mesocúrtica
60	3,435	2,199	Areia muito fina	Muito pobrememente selecionado	Bimodal	Positiva	Mesocúrtica
70	4,038	1,909	Silte grosso	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
76	3,751	2,085	Areia muito fina	Muito pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
85	3,122	1,793	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Leptocúrtica
95	3,338	1,838	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Leptocúrtica
105	3,835	2,195	Areia muito fina	Muito pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
120	3,57	1,392	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
130	3,321	1,418	Areia muito fina	Pobrememente selecionado	Unimodal	Positiva	Muito leptocúrtica

Tabela D5. Diâmetro médio de grão (ϕ), desvio padrão inclusivo, classificação textural, do grau de seleção, do tipo, da simetria e da curtose dos sedimentos ao longo do perfil T4, obtido no CELCI, sem setembro de 2013.

Estação	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio Padrão (ϕ)	Classificação	Seleção	Tipo	Simetria	Curtose
5	3,214	2,289	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
15	3,476	1,705	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
25	3,127	1,485	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
30	4,173	2,026	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
36	3,484	1,638	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
45	3,813	1,969	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Positiva	Leptocúrtica
55	2,568	1,014	Areia fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Muito leptocúrtica
65	4,114	2,018	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
71	3,865	1,797	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Leptocúrtica
78	4,292	1,989	Silte grosso	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica
85	4,017	1,656	Silte grosso	Pobremente selecionado	Unimodal	Positiva	Leptocúrtica
90	3,818	1,803	Areia muito fina	Pobremente selecionado	Unimodal	Muito positiva	Mesocúrtica

Tabela E1. Percentual de matéria orgânica e carbonato biodetrítico observados nos sedimentos superficiais obtidos ao longo do CELCI, em setembro de 2013.

Estação	Matéria Orgânica (%)	Carbonato Biodetrítico (%)
R1	0,25	0,10
R2	2,23	2,33
R3	0,50	0,15
R4	0,31	0,60
R6	6,37	5,16
MY1	1,30	1,36
MY2	1,99	2,36
MY3	2,93	2,21
MY4	3,98	2,53
1	0,05	1,10
2	2,08	4,21
3	0,35	0,10
4	0,35	0,92
4A	0,50	1,83
5	0,10	1,43
P. Tombo	12,07	3,54
6	0,25	0,80
7	1,67	6,53
8	2,73	7,64
9	0,05	3,54
10	0,10	6,31
11	0,86	5,42
12	1,37	3,80
13	6,54	5,32
14	1,97	3,56
15	1,47	10,98
16	2,99	10,15
17	0,55	0,92
18	0,35	0,57
MC1	0,25	2,50
MC2	11,96	5,88
MC3	0,30	2,27
MC4	0,45	2,18
MC5	0,89	2,27

Tabela E2. Percentual de matéria orgânica e carbonato biodetrítico observados ao longo do perfil sedimentar T1, obtido no CELCI, em setembro de 2013.

Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)	Carbonato Biodetrítico (%)
3	3,98	2,98
10	3,54	2,70
15	4,39	3,30
20	2,99	2,34
25	2,64	2,05
30	2,03	1,62
35	1,70	1,76
45	1,95	2,22
50	2,45	2,58
60	1,20	2,32

Tabela E3. Percentual de matéria orgânica e carbonato biodetrítico observados ao longo do perfil sedimentar T2, obtido no CELCI, em setembro de 2013.

Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)	Carbonato Biodetrítico (%)
5	3,59	1,94
10	2,65	1,92
15	2,38	1,79
35	3,05	2,39
45	4,41	2,33
50	3,67	2,48
55	3,83	2,36
60	4,41	2,33
65	3,44	1,78
70	4,37	2,33
80	5,60	2,44
90	5,45	2,57
105	5,17	2,39

Tabela E4. Percentual de matéria orgânica e carbonato biodetrítico observados ao longo do perfil sedimentar T3, amostrado no CELCI, em setembro de 2013.

Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)	Carbonato Biodetrítico (%)
3	5,80	3,73
10	5,95	3,82
20	6,57	5,40
30	10,31	4,76
35	11,08	5,18
40	11,75	5,79
45	10,30	6,30
55	10,69	6,23
60	9,37	6,53
70	8,08	3,70
76	10,03	5,32
85	10,07	4,91
95	10,17	5,37
105	9,55	4,40
120	4,72	2,74
130	3,60	2,74

Tabela E5. Percentual de matéria orgânica e carbontato biodetrítico observados ao longo do perfil sedimentar T4, obtido no CELCI.

Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)	Carbonato Biodetrítico (%)
5	13,14	4,99
15	8,47	3,56
25	2,68	1,12
30	12,79	4,30
36	4,85	2,49
45	10,81	5,28
55	1,60	0,98
65	11,90	4,41
71	7,89	3,40
78	13,36	4,22
85	9,87	3,98
90	7,16	3,20

Tabela F1. Valores de FE_{UCC}, com base nos valores normalizados pelo alumínio, utilizando-se como referência os dados da crosta continental superior (UCC) sugeridos por Wedepohl (1995), para amostras de sedimentos de superfície obtida no CELCI.

Estação	As	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hg	Hf	La	Lu	Nd	P Total	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Tm	U	Yb	Zn	Zr
R1	2,62	1,83	0,72	0,32	2,47	1,02	2,65	0,70	1,46	0,85	2,08	0,26	7,44	2,61	1,99	2,79	0,62	1,02	0,86	3,22	0,77	2,43	1,57	1,41	2,20	2,73	1,71	1,84	0,78	1,64
R2	2,95	2,52	0,24	0,66	1,03	1,09	1,15	0,76	1,16	0,64	1,30	0,80	1,29	1,15	0,73	1,31	1,10	0,77	1,19	1,77	0,60	1,12	0,58	1,34	0,95	1,20	0,79	0,71	0,84	0,27
R3	1,95	2,59	0,25	0,34	0,84	0,81	1,01	0,59	0,94	0,46	0,90	0,24	0,99	0,87	0,55	0,91	0,48	0,38	1,14	2,50	0,50	0,82	0,60	0,89	0,69	0,87	0,76	0,52	0,63	0,38
R4	1,77	1,78	0,38	1,02	2,15	0,96	2,25	0,49	1,47	0,79	2,67	0,36	5,57	2,32	2,79	2,94	0,35	0,74	0,82	2,29	0,62	2,39	1,10	2,71	2,30	3,81	1,70	2,60	0,77	1,75
R6	7,57	1,31	0,43	1,79	2,40	2,43	2,81	1,63	2,22	1,56	1,91	1,76	1,89	2,58	1,71	2,00	1,02	2,85	1,18	7,38	1,62	1,95	0,84	1,58	1,79	2,33	1,49	1,61	2,21	0,18
MY1	7,07	1,45	0,47	0,13	1,29	1,00	1,56	0,76	1,55	0,81	1,31	0,29	3,37	1,28	1,28	1,36	0,45	0,51	0,91	3,13	0,66	1,35	0,57	1,17	0,91	1,54	1,01	1,49	0,61	0,31
MY2	8,40	1,23	0,90	0,15	3,11	1,39	3,83	1,02	2,42	1,22	3,61	0,67	11,15	3,18	3,65	3,31	0,73	0,57	0,99	3,83	1,10	3,33	1,55	2,38	3,45	3,47	2,34	3,28	0,96	0,68
MY3	7,66	1,03	0,86	0,14	3,20	1,27	4,44	0,93	2,17	1,12	3,42	0,63	11,74	3,35	3,42	3,90	0,55	0,46	0,80	2,16	1,07	3,37	1,01	2,17	3,11	2,82	2,71	3,00	0,89	0,76
MY4	9,01	0,78	0,64	0,35	2,38	1,21	2,76	1,17	1,86	1,09	2,67	0,36	5,62	2,47	1,82	3,23	0,65	0,94	0,82	3,31	1,06	2,66	0,78	1,70	2,15	1,83	1,63	1,76	0,90	0,32
1	3,97	0,97	0,53	0,14	1,61	0,59	2,03	0,34	0,92	0,52	1,33	0,00	5,97	1,71	1,93	2,13	0,29	0,74	0,71	3,10	0,43	1,40	0,89	1,06	1,28	2,43	2,29	1,84	0,50	0,61
2	4,95	1,23	0,25	0,70	1,10	1,31	1,65	0,96	1,31	0,95	1,11	0,83	1,12	1,18	0,78	1,46	0,73	1,19	0,75	3,19	0,85	1,22	0,47	0,77	0,82	1,23	0,91	0,89	0,99	0,30
3	2,94	1,01	0,31	0,27	0,67	0,42	1,26	0,46	0,75	0,32	1,08	0,00	2,91	0,89	1,01	1,00	0,32	0,32	0,66	2,52	0,33	1,26	0,53	0,88	0,51	1,08	0,96	0,90	0,50	0,69
4	2,42	1,80	0,35	0,33	0,80	0,73	1,30	0,43	0,82	0,46	0,71	0,18	1,44	0,81	0,58	0,95	0,63	0,65	0,97	2,20	0,45	0,91	0,52	0,42	0,54	2,67	1,03	0,54	0,62	0,22
4A	1,42	0,78	0,70	0,28	2,36	0,69	2,50	0,29	1,22	0,70	2,36	0,00	9,58	2,41	2,21	2,73	0,23	0,50	0,41	2,22	0,55	2,50	1,57	1,38	2,13	2,31	2,58	2,00	0,88	1,80
5	2,87	1,04	0,35	0,47	1,01	0,37	1,15	0,36	0,64	0,26	1,15	0,00	2,07	1,10	1,19	1,27	0,18	0,28	0,73	2,39	0,28	1,21	0,51	1,01	1,00	1,29	1,62	1,09	0,29	0,25
P. Tombo	6,50	0,73	0,42	1,35	2,11	1,79	2,21	2,19	2,08	1,72	1,79	1,26	0,69	2,04	0,78	1,16	2,42	3,19	0,90	7,08	1,65	1,92	0,67	1,41	1,55	1,14	2,25	1,25	1,89	0,18
6	3,17	0,99	0,33	0,16	0,52	0,36	0,81	0,40	0,60	0,31	0,49	0,00	2,17	0,56	0,72	0,48	0,34	0,53	0,73	2,18	0,30	0,60	0,43	0,31	0,46	0,76	0,70	0,52	0,30	0,37
7	7,81	0,69	0,32	0,39	1,12	0,87	1,77	0,96	1,26	0,85	1,15	0,30	1,55	1,17	0,96	1,38	0,90	0,92	0,77	2,89	0,86	1,22	0,47	0,94	0,99	0,36	0,82	0,87	0,76	0,11
8	6,70	0,70	0,56	0,33	1,44	0,97	2,69	1,04	1,25	0,89	1,44	0,28	4,13	1,42	1,32	1,62	0,44	0,72	0,80	1,82	0,93	1,53	0,70	1,19	1,30	1,72	1,92	1,17	0,78	0,33
9	7,71	0,75	0,30	0,06	0,69	0,46	0,92	0,65	0,79	0,67	0,97	0,23	1,36	0,77	0,89	0,96	0,26	0,22	0,65	1,95	0,50	0,85	0,43	1,05	0,63	1,16	0,71	0,72	0,44	0,09
10	5,41	1,64	0,45	0,19	0,41	0,29	0,55	0,41	0,60	0,24	0,39	0,00	0,83	0,45	0,41	0,55	0,30	0,18	0,79	1,61	0,15	0,48	0,29	0,22	0,32	0,69	0,62	0,56	0,27	0,12
11	5,61	0,77	0,38	0,13	1,31	0,69	1,57	0,56	1,00	0,60	1,30	0,15	6,47	1,40	1,25	1,85	0,33	0,33	0,49	2,48	0,56	1,34	0,73	1,17	1,32	1,77	0,81	1,24	0,58	1,47
12	5,63	1,01	0,24	0,15	0,99	0,70	1,51	0,71	1,05	0,59	1,01	0,16	2,04	0,99	1,10	1,08	0,34	0,41	0,74	2,55	0,54	1,05	0,43	0,83	0,80	0,96	1,12	0,79	0,58	0,23
13	6,94	0,99	0,30	0,55	1,06	0,74	1,51	0,88	1,13	0,68	1,35	0,44	2,45	1,20	1,07	1,31	0,67	0,82	0,80	2,24	0,66	1,42	0,38	1,20	0,87	1,58	0,98	1,06	0,69	0,25
14	5,57	1,16	0,25	0,22	1,05	0,48	0,90	0,69	0,92	0,65	1,11	0,25	2,46	0,99	0,79	1,03	0,27	0,28	0,96	2,29	0,39	1,07	0,48	1,07	0,74	1,15	1,31	0,71	0,65	0,30
15	7,38	0,53	0,30	0,81	1,33	0,81	1,52	1,46	1,43	0,84	1,33	0,80	1,40	1,31	1,14	1,15	0,66	0,38	0,72	2,39	1,02	1,44	0,50	1,63	1,09	1,13	1,33	1,01	0,78	0,13
16	5,55	1,14	0,18	0,95	1,02	0,53	1,25	0,88	1,02	0,63	1,05	0,82	2,22	0,99	0,99	0,92	0,41	0,56	0,71	2,15	0,62	1,12	0,44	0,89	0,78	0,98	3,43	0,79	0,60	0,30
17	2,54	0,97	0,47	0,06	0,88	0,30	1,06	0,34	0,54	0,32	0,76	0,00	4,78	1,42	1,02	1,26	0,14	0,15	0,80	3,18	0,30	1,02	0,66	0,41	0,67	1,17	1,44	0,89	0,06	1,49
18	3,62	1,38	0,36	0,03	0,51	0,40	0,47	0,49	0,63	0,29	0,63	0,00	1,18	0,56	0,74	1,27	0,20	0,18	0,92	2,22	0,21	0,62	0,29	0,55	0,41	0,95	0,77	0,53		0,23
MC1	7,96	1,49	0,37	0,09	1,36	0,91	1,78	0,78	1,83	0,67	1,23	0,00	3,61	1,36	1,34	1,31	0,41	0,27	1,12	2,73	0,60	1,23	0,52	1,08	1,03	1,66	1,01	1,14	0,56	0,22
MC2	6,39	1,02	1,08	0,17	3,27	1,10	4,08	0,86	2,20	1,03	3,61	0,52	15,52	3,50	3,84	3,56	0,71	0,35	0,71	5,02	1,07	3,51	1,27	3,14	2,79	3,63	2,79	3,53	0,72	1,22
MC3	9,65	0,88	0,77	0,14	1,68	1,07	2,43	0,89	1,41	0,99	1,76	0,33	10,29	1,84	2,58	1,64	0,55	0,53	0,71	1,65	0,90	1,72	1,47	1,62	1,69	2,62	1,71	1,76	0,85	0,49
MC4	6,32	1,04	0,65		1,89	0,86	1,55	0,32	1,41	0,72	2,17	0,25	12,11	2,02	2,60	1,64	0,27	0,24	0,61	2,91	0,63	1,85	1,43	2,29	2,15	2,43	1,85	2,10	0,55	0,63
MC5	4,36	1,01	0,64	0,04	1,92	0,81	4,42	0,48	1,42	0,65	2,01	0,00	10,82	2,24	3,01	2,16	0,25	0,24	0,76	2,91	0,64	1,95	1,15	1,71	2,15	3,46	2,33	2,51	0,58	1,58

Tabela F2. Valores de FE_{BG} , com base nos valores normalizados pelo alumínio, utilizando-se como referência os dados de *background* regional (BG), para amostras de sedimentos de superfície obtida no CELCI.

Estação	As	Ba	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	La	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Th	U	Zn
R1	0,32	1,53	1,05	1,61	0,47	0,98	0,82	1,89	1,18	1,09	1,53	0,91	1,59	2,13	0,69	0,77
R2	0,36	2,12	1,13	0,70	0,51	0,79	0,62	0,83	0,88	1,52	0,84	0,71	0,74	0,93	0,32	0,84
R3	0,24	2,17	0,84	0,61	0,40	0,64	0,45	0,63	0,43	1,45	1,19	0,60	0,53	0,67	0,30	0,62
R4	0,22	1,50	0,99	1,36	0,33	1,00	0,76	1,68	0,85	1,04	1,09	0,74	1,56	2,24	0,68	0,77
R6	0,93	1,10	2,51	1,71	1,09	1,50	1,50	1,87	3,29	1,50	3,52	1,92	1,28	1,73	0,60	2,19
MY1	0,87	1,21	1,03	0,95	0,51	1,05	0,78	0,92	0,58	1,16	1,49	0,78	0,89	0,88	0,41	0,60
MY2	1,03	1,03	1,43	2,33	0,69	1,64	1,17	2,30	0,65	1,26	1,83	1,31	2,18	3,35	0,94	0,96
MY3	0,94	0,87	1,31	2,70	0,63	1,47	1,08	2,42	0,53	1,02	1,03	1,27	2,21	3,02	1,09	0,88
MY4	1,11	0,66	1,25	1,68	0,79	1,26	1,05	1,78	1,08	1,04	1,58	1,26	1,74	2,08	0,66	0,89
1	0,49	0,82	0,61	1,23	0,23	0,62	0,50	1,23	0,86	0,91	1,48	0,51	0,92	1,25	0,92	0,50
2	0,61	1,03	1,35	1,00	0,64	0,88	0,92	0,85	1,38	0,95	1,52	1,01	0,80	0,79	0,36	0,99
3	0,36	0,85	0,44	0,77	0,31	0,51	0,31	0,65	0,37	0,84	1,20	0,39	0,82	0,50	0,39	0,50
4	0,30	1,51	0,75	0,79	0,29	0,55	0,44	0,58	0,75	1,24	1,05	0,53	0,60	0,53	0,42	0,62
4A	0,17	0,66	0,71	1,52	0,20	0,83	0,68	1,75	0,57	0,52	1,06	0,65	1,64	2,07	1,04	0,87
5	0,35	0,87	0,39	0,70	0,24	0,43	0,25	0,80	0,32	0,93	1,14	0,34	0,79	0,97	0,65	0,29
P. Tombo	0,80	0,61	1,85	1,34	1,47	1,41	1,65	1,47	3,68	1,15	3,38	1,95	1,25	1,51	0,90	1,88
6	0,39	0,84	0,37	0,49	0,27	0,41	0,30	0,40	0,61	0,93	1,04	0,36	0,40	0,45	0,28	0,30
7	0,96	0,58	0,90	1,07	0,64	0,85	0,82	0,85	1,06	0,98	1,38	1,02	0,80	0,96	0,33	0,76
8	0,82	0,59	1,00	1,63	0,70	0,85	0,86	1,03	0,83	1,02	0,87	1,11	1,00	1,26	0,77	0,78
9	0,95	0,63	0,47	0,56	0,44	0,54	0,64	0,56	0,25	0,83	0,93	0,60	0,55	0,62	0,28	0,44
10	0,67	1,38	0,30	0,34	0,27	0,40	0,23	0,33	0,21	1,01	0,77	0,18	0,31	0,31	0,25	0,26
11	0,69	0,65	0,72	0,95	0,38	0,68	0,58	1,01	0,38	0,63	1,18	0,67	0,88	1,28	0,32	0,58
12	0,69	0,85	0,72	0,92	0,48	0,71	0,57	0,72	0,47	0,94	1,22	0,64	0,69	0,77	0,45	0,58
13	0,85	0,84	0,77	0,92	0,59	0,76	0,66	0,87	0,94	1,02	1,07	0,78	0,93	0,84	0,39	0,69
14	0,69	0,98	0,49	0,55	0,46	0,62	0,63	0,72	0,33	1,22	1,09	0,47	0,70	0,71	0,53	0,65
15	0,91	0,44	0,83	0,92	0,98	0,97	0,81	0,95	0,44	0,92	1,14	1,21	0,94	1,06	0,53	0,78
16	0,68	0,96	0,54	0,76	0,59	0,69	0,61	0,72	0,65	0,90	1,03	0,74	0,73	0,76	1,38	0,60
17	0,31	0,81	0,31	0,64	0,23	0,36	0,30	1,03	0,18	1,02	1,52	0,35	0,67	0,65	0,58	0,06
18	0,45	1,16	0,42	0,29	0,33	0,42	0,28	0,41	0,20	1,17	1,06	0,25	0,41	0,40	0,31	-
MC1	0,98	1,25	0,94	1,08	0,52	1,24	0,65	0,98	0,31	1,42	1,30	0,72	0,80	1,00	0,40	0,56
MC2	0,79	0,86	1,14	2,48	0,58	1,49	0,99	2,53	0,40	0,91	2,39	1,27	2,30	2,71	1,12	0,72
MC3	1,19	0,74	1,10	1,48	0,60	0,95	0,95	1,33	0,61	0,90	0,78	1,07	1,12	1,64	0,69	0,84
MC4	0,78	0,87	0,89	0,94	0,21	0,96	0,69	1,46	0,28	0,78	1,39	0,75	1,21	2,08	0,74	0,55
MC5	0,54	0,85	0,84	2,68	0,32	0,96	0,62	1,62	0,28	0,96	1,39	0,76	1,28	2,09	0,94	0,58

Tabela G1. Valores de FE_{UCC}, com base nos valores normalizados pelo alumínio, utilizando-se como referência os dados da crosta continental superior (UCC) sugeridos por Wedepohl (1995), para seções de perfis sedimentares obtidos na região sul do CELCI.

Testemunho	prof. (cm)	As	Ba	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Gd	Hg	Hf	La	Lu	Nd	P	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Tm	Th	U	Yb	Zn	Zr
T1	3	9,08	0,69	0,65	0,35	1,11	1,02	2,06	1,22	1,44	1,04	2,03	0,53	4,09	1,24	1,70	1,49	0,52	0,83	0,70	2,41	1,04	1,42	0,85	0,81	1,56	0,98	1,95	1,55	1,18	3,64
	10	8,40	0,68	0,64	0,40	1,10	1,01	2,03	1,21	1,42	1,03	2,04	0,49	4,13	1,15	1,65	1,43	0,48	0,82	0,56	2,69	1,00	1,32	0,85	0,80	1,46	0,98	1,89	1,53	1,06	3,65
	15	7,39	0,83	0,60	0,37	1,31	1,09	2,01	1,46	1,43	1,09	2,24	0,52	2,57	1,37	1,14	1,51	0,45	0,84	0,90	1,68	1,11	1,48	0,76	0,95	1,03	1,17	1,59	1,10	1,12	1,87
	20	7,77	0,50	0,86	0,29	1,12	1,01	2,31	1,34	1,34	1,00	2,01	0,49	3,96	1,12	1,19	1,66	0,38	0,74	0,61	3,87	1,00	1,27	0,93	0,80	1,19	1,02	1,94	1,13	0,97	3,01
	25	7,92	0,67	0,72	0,28	1,28	0,95	1,88	1,27	1,35	0,98	2,20	0,46	4,02	1,37	1,19	1,50	0,35	0,66	0,82	2,54	0,96	1,41	0,96	1,09	1,24	1,34	1,73	1,14	0,95	3,09
	30	6,64	0,59	0,75	0,29	1,39	0,86	2,13	1,04	1,16	0,86	2,50	0,39	7,75	1,53	1,77	1,64	0,31	0,61	0,63	1,85	0,84	1,49	0,92	1,10	1,84	1,45	3,07	1,41	0,85	5,36
	35	7,30	0,79	0,77	0,22	1,22	0,86	2,49	0,99	1,20	0,88	2,33	0,38	8,42	1,29	1,72	1,50	0,27	0,58	0,51	3,30	0,82	1,33	0,77	1,19	1,60	1,31	2,26	1,65	0,58	6,08
	45	9,01	1,02	0,74	0,41	1,56	0,96	1,79	1,13	1,33	0,96	2,57	0,42	5,84	1,67	1,55	1,97	0,33	0,67	0,65	3,64	0,89	1,58	0,95	1,15	1,63	1,72	4,09	1,39	0,87	4,80
	50	8,13	0,83	0,76	0,34	1,46	0,94	2,22	1,03	1,30	0,93	2,82	0,41	8,87	1,46	1,70	1,80	0,27	0,65	0,67	4,64	0,92	1,53	1,14	0,96	1,59	1,47	5,22	1,59	0,94	6,47
	60	8,69	0,97	0,80	0,45	1,71	0,83	2,52	0,91	1,28	0,82	3,16	0,34	9,49	1,86	2,40	2,24	0,22	0,64	0,72	4,13	0,82	1,77	0,88	1,56	2,17	1,73	5,89	2,33	0,78	7,19
T2	5	9,11	0,56	0,38	0,43	1,29	1,00	1,84	1,14	1,31	1,00	2,88	0,53	1,55	1,39	0,91	1,88	0,41	0,95	0,87	3,98	0,93	1,48	0,45	1,12	1,12	1,03	2,50	1,02	1,10	2,03
	10	6,78	0,61	0,33	0,34	1,06	0,91	1,50	1,02	1,14	0,92	2,32	0,46	1,46	1,07	0,78	1,36	0,37	0,89	0,68	2,59	0,80	1,19	0,50	0,79	1,08	0,82	1,62	0,88	0,95	1,65
	15	6,97	0,61	0,37	0,33	1,02	0,85	1,49	0,99	1,12	0,83	1,61	0,43	1,88	1,05	1,01	1,76	0,41	0,89	0,65	1,86	0,74	1,20	0,37	1,01	0,67	0,85	1,46	1,04	0,83	1,26
	35	8,14	0,63	0,31	0,50	1,22	0,95	1,76	1,36	1,33	1,00	2,67	0,58	1,31	1,24	1,01	1,80	0,39	1,59	0,71	2,99	0,95	1,38	0,39	1,35	1,01	0,97	1,46	1,01	1,08	0,90
	45	8,24	0,52	0,39	0,48	1,31	1,06	1,80	1,31	1,48	1,10	2,74	0,68	1,14	1,35	1,03	1,83	0,37	1,38	0,74	2,43	1,07	1,51	0,45	1,20	1,38	1,06	1,67	0,98	1,18	0,90
	50	8,25	0,48	0,36	0,32	1,27	1,00	1,74	1,32	1,33	1,03	2,95	0,50	1,58	1,31	1,03	1,84	0,48	1,25	0,69	2,31	0,98	1,46	0,40	1,19	1,17	1,12	1,55	0,97	1,03	1,13
	55	9,74	0,34	0,34	0,47	1,20	0,99	1,77	1,24	1,39	1,02	2,77	0,62	1,52	1,21	0,90	1,64	0,47	1,20	0,56	3,12	0,96	1,32	0,40	1,32	0,57	1,03	1,84	1,19	0,98	1,40
	60	7,95	0,42	0,33	0,42	1,26	0,97	1,69	1,31	1,42	1,04	2,75	0,63	1,12	1,27	0,92	1,68	0,54	1,07	0,52	3,22	1,00	1,40	0,45	1,20	0,84	1,03	1,23	1,09	1,08	0,98
	65	8,76	0,42	0,31	0,33	1,19	0,88	1,62	1,08	1,32	0,94	2,42	0,52	1,74	1,21	0,79	1,48	0,45	0,83	0,55	3,29	0,89	1,26	0,51	1,14	0,95	1,00	1,12	0,96	0,86	1,74
	70	8,11	0,56	0,30	0,38	1,29	0,99	1,87	1,39	1,41	1,05	2,55	0,57	1,64	1,29	1,09	1,74	0,49	0,75	0,63	3,52	1,02	1,40	0,52	1,18	1,17	1,07	1,56	1,20	0,95	1,47
	80	7,63	0,49	0,37	0,42	1,38	1,05	1,85	1,37	1,45	1,05	2,39	0,55	1,30	1,43	1,46	1,83	0,59	0,85	0,59	1,08	1,06	1,47	0,46	0,98	0,91	1,22	1,96	1,31	1,05	1,43
	90	8,59	0,53	0,27	0,41	1,31	1,01	1,78	1,30	1,42	1,06	2,37	0,54	1,44	1,31	1,49	1,80	0,55	0,83	0,63	2,33	1,01	1,44	0,42	0,94	1,42	1,09	2,16	1,23	1,06	1,63
	105	8,54	0,60	0,34	0,42	1,35	1,04	1,79	1,39	1,48	1,07	2,38	0,57	1,41	1,36	1,37	1,87	0,59	0,77	0,68	2,06	1,04	1,47	0,61	1,19	1,06	1,09	1,97	1,15	1,14	1,35
T3	3	10,60	0,82	0,31	0,40	1,38	1,16	2,17	1,58	1,62	1,16	2,56	0,68	1,18	1,37	1,39	1,41	0,73	1,28	1,09	3,18	1,12	1,49	0,51	1,43	1,36	1,17	0,98	1,16	1,27	1,00
	10	11,92	0,75	0,33	0,43	1,53	1,20	2,21	1,60	1,68	1,16	2,54	0,63	1,47	1,52	1,47	1,58	0,77	1,46	1,08	2,88	1,19	1,68	0,55	1,26	1,56	1,29	1,60	1,27	1,35	1,12
	20	10,87	0,70	0,35	0,39	1,46	1,24	2,27	1,65	1,66	1,20	2,25	0,64	1,27	1,47	1,52	1,51	0,82	1,34	1,00	3,46	1,22	1,63	0,52	1,56	1,66	1,21	1,16	1,33	1,29	1,13
	30	12,57	0,60	0,23	0,45	1,44	1,25	2,24	1,60	1,73	1,23	2,37	0,61	0,69	1,47	1,18	1,59	0,97	1,84	0,79	2,93	1,29	1,55	0,43	1,42	1,20	1,22	1,30	1,05	0,87	0,51
	35	11,97	0,58	0,28	0,48	1,43	1,23	2,32	1,73	1,68	1,24	2,55	0,84	0,68	1,42	1,12	1,47	1,09	1,68	0,74	0,96	1,30	1,54	0,42	1,50	1,13	1,22	1,23	0,93	1,29	0,37
	40	10,37	0,41	0,31	0,46	1,44	1,28	2,22	1,68	1,64	1,22	2,32	0,44	0,68	1,44	1,12	1,60	1,07	1,80	0,88	2,46	1,30	1,50	0,48	1,15	1,23	1,20	1,35	0,97	1,19	0,88
	45	10,43	0,90	0,38	0,43	1,40	1,21	2,12	1,73	1,74	1,22	2,09	0,44	0,82	1,50	1,09	1,59	1,09	1,61	0,87	1,49	1,28	1,57	0,55	1,11	1,15	1,15	0,88	1,11	1,20	0,89
	55	10,75	0,63	0,45	0,39	1,40	1,22	2,08	1,69	1,73	1,23	2,13	0,49	0,68	1,52	1,27	1,62	1,10	1,64	0,84	-	1,27	1,58	0,48	1,15	1,34	1				

Tabela G2. Valores de FE_{BG} , com base nos valores normalizados pelo alumínio, utilizando-se como referência os dados de *background* regional (BG), para amostras de perfis de sedimentos obtidas na região sul do CELCI.

Testemunho	prof. (cm)	As	Ba	Co	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	La	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Th	U	Zn
T1	3	1,12	0,58	1,05	1,25	0,82	0,98	1,01	0,90	0,96	0,90	1,15	1,24	0,93	0,95	0,78	1,17
	10	1,03	0,57	1,04	1,23	0,81	0,96	0,99	0,83	0,94	0,71	1,28	1,19	0,87	0,95	0,76	1,05
	15	0,91	0,70	1,13	1,22	0,98	0,96	1,05	0,99	0,96	1,15	0,80	1,32	0,97	1,14	0,64	1,11
	20	0,96	0,42	1,04	1,40	0,90	0,91	0,97	0,81	0,85	0,78	1,85	1,19	0,83	0,99	0,78	0,97
	25	0,98	0,56	0,98	1,14	0,85	0,91	0,95	0,99	0,76	1,04	1,21	1,14	0,93	1,30	0,69	0,94
	30	0,82	0,50	0,88	1,29	0,70	0,79	0,83	1,11	0,70	0,80	0,88	1,00	0,98	1,41	1,23	0,85
	35	0,90	0,67	0,89	1,51	0,67	0,81	0,84	0,93	0,67	0,65	1,57	0,98	0,87	1,27	0,91	0,57
	45	1,11	0,86	0,99	1,09	0,76	0,90	0,92	1,21	0,78	0,83	1,73	1,06	1,04	1,67	1,65	0,86
	50	1,00	0,70	0,97	1,35	0,69	0,88	0,90	1,06	0,75	0,85	2,21	1,10	1,00	1,43	2,10	0,93
	60	1,07	0,81	0,85	1,53	0,61	0,87	0,79	1,34	0,73	0,92	1,97	0,97	1,16	1,68	2,37	0,77
T2	5	1,12	0,47	1,04	1,12	0,77	0,89	0,96	1,01	1,10	1,11	1,90	1,11	0,97	1,00	1,00	1,10
	10	0,83	0,51	0,94	0,91	0,69	0,77	0,88	0,77	1,02	0,87	1,23	0,95	0,78	0,79	0,65	0,95
	15	0,86	0,52	0,88	0,90	0,66	0,76	0,80	0,76	1,03	0,83	0,89	0,87	0,78	0,82	0,59	0,83
	35	1,00	0,53	0,98	1,07	0,91	0,90	0,97	0,89	1,83	0,91	1,43	1,12	0,90	0,94	0,59	1,08
	45	1,01	0,44	1,09	1,09	0,88	1,00	1,06	0,98	1,59	0,94	1,16	1,27	0,99	1,03	0,67	1,17
	50	1,02	0,40	1,03	1,06	0,89	0,90	0,99	0,95	1,45	0,88	1,10	1,17	0,96	1,09	0,62	1,02
	55	1,20	0,29	1,02	1,08	0,83	0,94	0,98	0,87	1,39	0,71	1,49	1,14	0,87	1,00	0,74	0,98
	60	0,98	0,35	1,00	1,03	0,88	0,96	1,00	0,92	1,24	0,66	1,54	1,19	0,92	1,00	0,49	1,08
	65	1,08	0,35	0,91	0,98	0,72	0,89	0,90	0,88	0,96	0,70	1,57	1,05	0,82	0,97	0,45	0,86
	70	1,00	0,47	1,02	1,13	0,94	0,95	1,01	0,94	0,87	0,80	1,68	1,21	0,92	1,04	0,63	0,94
	80	0,94	0,41	1,08	1,12	0,92	0,99	1,01	1,04	0,98	0,76	0,52	1,25	0,96	1,18	0,79	1,05
	90	1,06	0,45	1,04	1,08	0,88	0,96	1,02	0,94	0,96	0,80	1,11	1,20	0,94	1,06	0,87	1,05
	105	1,05	0,50	1,07	1,09	0,94	1,00	1,03	0,99	0,89	0,87	0,98	1,24	0,96	1,06	0,79	1,13

Tab G2. (cont.)

Testemunho	prof. (cm)	As	Ba	Co	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	La	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Th	U	Zn
T3	3	1,31	0,69	1,20	1,32	1,06	1,10	1,12	0,99	1,48	1,39	1,52	1,33	0,98	1,14	0,39	1,27
	10	1,47	0,63	1,24	1,34	1,08	1,14	1,12	1,10	1,68	1,37	1,37	1,41	1,10	1,25	0,64	1,35
	20	1,34	0,59	1,28	1,38	1,11	1,12	1,16	1,07	1,55	1,27	1,65	1,45	1,07	1,17	0,47	1,28
	30	1,55	0,51	1,29	1,36	1,08	1,17	1,19	1,07	2,12	1,00	1,40	1,53	1,01	1,19	0,52	0,87
	35	1,47	0,48	1,27	1,41	1,16	1,14	1,20	1,03	1,94	0,94	0,46	1,54	1,01	1,19	0,50	1,29
	40	1,28	0,35	1,32	1,35	1,13	1,11	1,18	1,04	2,08	1,13	1,17	1,55	0,98	1,17	0,54	1,19
	45	1,28	0,76	1,25	1,29	1,16	1,18	1,18	1,09	1,86	1,11	0,71	1,52	1,03	1,12	0,35	1,19
	55	1,32	0,53	1,26	1,27	1,14	1,17	1,18	1,10	1,89	1,07	-	1,51	1,03	1,12	0,31	1,30
	60	1,19	0,51	1,27	1,31	1,13	1,18	1,19	1,15	1,64	1,08	1,16	1,53	1,08	1,12	0,28	1,25
	70	1,25	0,64	1,26	1,31	1,27	1,12	1,09	1,04	1,85	1,33	1,62	1,45	1,01	1,09	0,58	1,17
	76	1,21	0,38	1,26	1,25	1,20	1,09	1,15	1,04	1,87	1,41	1,01	1,49	1,02	1,09	0,55	2,18
	85	1,17	0,63	1,25	1,26	1,19	1,08	1,17	1,02	1,85	1,30	1,38	1,49	0,99	1,16	0,50	1,08
	95	1,24	0,57	1,29	1,29	1,23	1,12	1,18	1,05	1,86	1,38	1,04	1,52	1,01	1,12	0,46	1,31
	105	1,19	0,51	1,26	1,30	1,05	1,13	1,13	1,07	2,08	1,27	1,21	1,45	1,01	1,11	0,59	1,22
	120	0,98	0,88	1,09	1,21	0,85	1,08	0,94	1,09	1,67	1,49	1,47	1,11	1,05	1,05	0,56	0,93
	130	0,97	0,89	1,10	1,22	0,86	1,07	0,92	1,04	1,45	1,50	1,47	1,12	1,03	1,06	0,56	0,94
T4	5	1,54	0,50	1,33	1,39	1,28	1,15	1,24	1,06	2,11	1,06	1,22	1,60	1,07	1,23	0,46	1,28
	15	1,12	0,41	1,18	1,30	1,16	1,04	1,11	1,01	2,10	1,12	1,13	1,47	0,98	1,13	0,45	1,22
	25	0,77	0,55	0,77	1,05	0,74	0,66	0,70	0,76	1,25	0,76	0,91	0,93	0,68	0,88	0,47	0,85
	30	1,40	0,47	1,29	1,31	1,19	1,15	1,20	1,08	2,33	1,18	1,57	1,54	1,00	1,12	0,45	1,27
	36	1,04	0,50	1,04	1,14	0,93	0,93	1,01	0,94	1,77	1,01	1,29	1,30	0,90	1,04	0,45	1,04
	45	1,25	0,42	1,18	1,31	1,29	1,08	1,24	1,11	2,60	1,19	1,94	1,57	1,00	1,20	0,47	1,40
	55	0,52	0,61	0,56	0,74	0,59	0,57	0,53	0,65	1,38	0,80	1,71	0,71	0,45	0,75	0,37	0,66
	65	1,17	0,40	1,24	1,24	1,09	1,09	1,20	1,05	2,72	1,16	0,98	1,53	0,98	1,14	0,44	1,11
	71	1,01	0,48	1,17	1,20	1,07	1,08	1,11	1,05	2,33	1,30	1,23	1,44	1,00	1,12	0,46	1,21
	78	1,20	0,47	1,25	1,27	1,13	1,12	1,21	1,12	2,45	1,08	1,65	1,57	1,05	1,18	0,45	1,28
	85	1,19	0,38	1,22	1,29	1,07	1,07	1,17	1,12	2,33	1,12	1,10	1,51	1,08	1,18	0,51	1,26
	90	1,20	0,45	1,18	1,32	1,12	1,03	1,11	1,01	2,29	1,23	1,35	1,45	1,00	1,15	0,59	1,29

Tabela H1. Concentrações elementares sugeridas por Wedepohl (1995) para a crosta continental superior (*Upper Continental Crust - UCC*) e valores de *background* geoquímico para o CELCI obtidos a partir das concentrações da base do testemunho CAN05 por Armelin e Saiki (2009) e Mahiques (2009; 2013), utilizados nos cálculos de FE_{UCC} e FE_{BG} .

Elementos	Unidade de concentração	UCC	BG
Al	(%)	7,74	2,4 ^a
As	(mg kg ⁻¹)	1,50	3,7 ^a
Ba	(mg kg ⁻¹)	668	242,6 ^a
Br	(mg kg ⁻¹)	1,60	5,4 ^a
Ca	(%)	4,24	-
Cd	(mg kg ⁻¹)	98	-
Ce	(mg kg ⁻¹)	64	-
Co	(mg kg ⁻¹)	10	3,0 ^a
Cr	(mg kg ⁻¹)	35	17,6 ^a
Cs	(mg kg ⁻¹)	3,7	1,7 ^a
Eu	(mg kg ⁻¹)	0,9	0,4 ^a
Fe	(%)	3,5	1,1 ^a
Gd	(mg kg ⁻¹)	3,8	-
Hg	(mg kg ⁻¹)	0,056	-
Hf	(mg kg ⁻¹)	5,8	-
La	(mg kg ⁻¹)	30,0	12,7 ^a
Lu	(mg kg ⁻¹)	0,32	-
Nd	(mg kg ⁻¹)	26,0	-
P Total	(mg kg ⁻¹)	665	-
Pb	(mg kg ⁻¹)	17	4,5 ^b
Rb	(mg kg ⁻¹)	110	26,4 ^a
Sb	(mg kg ⁻¹)	0,20	0,1 ^a
Sc	(mg kg ⁻¹)	11,0	2,8 ^a
Sm	(mg kg ⁻¹)	4,50	2,1 ^a
Ta	(mg kg ⁻¹)	2,20	-
Tb	(mg kg ⁻¹)	0,66	-
Th	(mg kg ⁻¹)	10,3	3,2 ^a
Tm	(mg kg ⁻¹)	0,6	-
U	(mg kg ⁻¹)	2,50	1,9 ^a
Yb	(mg kg ⁻¹)	2,20	-
Zn	(mg kg ⁻¹)	71	21,8 ^b
Zr	(mg kg ⁻¹)	237	-

^a Dados obtidos de Armelin e Saiki (2009)

^b Dados obtidos de Mahiques et al. (2009; 2013)

- Não há dado de referência para o *background* regional de tal elemento

Tabela I1. Critérios para avaliação da qualidade de sedimentos segundo o *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2001).

Elementos	Sedimentos sob águas doces		Sedimento sob águas salobras/salinas	
	TEL	PEL	TEL	PEL
As (mg kg ⁻¹)	5,9	17	7,24	41,6
Cd (µg kg ⁻¹)	600	3.500	700	4.210
Cr (mg kg ⁻¹)	37,3	90	52,3	160
Hg (mg kg ⁻¹)	170	486	130	696
Pb (µg kg ⁻¹)	35	91,3	30,2	112
Zn (mg kg ⁻¹)	123	315	124	271