UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO OCEANOGRÁFICO

BIANCA SUNG MI KIM

Mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil: um arquivo geoquímico para investigação de
impactos antropogênicos

São Paulo

2021

BIANCA SUNG MI KIM

Mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil: um arquivo geoquímico para investigação de
impactos antropogênicos

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

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes
Figueira

São Paulo

2021

Kim BSM. **Mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil:** um arquivo geoquímico para investigação de impactos antropogênicos. Tese (Doutorado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em ____/____/____

Versão Corrigida

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Presidente

Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Conceito _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Conceito _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Conceito _____ Assinatura _____

Dedico este trabalho ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira. Além de amigo, orientador, um homem de grandes valores que com certeza é responsável por grande parte do que sou e do que sei.

AGRADECIMENTOS

À minha família, porque se hoje estou onde estou, é devido a eles. Sempre me apoiaram e ajudaram a tomar importantes decisões.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, a quem devo toda minha admiração, que educou pela ética, pela moralidade e pelo exemplo. De acordo com um velho sábio “atrás de um bom aluno, existe um ótimo orientador”!

A todos os participantes e colaboradores do LaQIMar, pela divisão diária de conhecimento, trabalho, risadas e cafezinhos.

Ao Mattar, Barney, Cinthia e Theo, que fazem parte da minha rotina há anos, escutando/aguentando todas as minhas empolgações e reclamações. Rindo quando eu sorria, me levantando quando eu caía e me empurrando quando eu parava.

Ao Thiago Strava, por todo o conhecimento no Software R, sem ele com certeza os gráficos iriam ser no Excel.

À Prof. Dra. Silvia Helena por todas as oportunidades concedidas, conversas e incentivos.

A todos meus amigos, Salsichinha, Andreita, Caiçaráo, que também fizeram parte desta jornada.

Ao Prof. Michel Mahiques e a Profa. Márcia Bicego por dividirem um pouco do conhecimento comigo.

Ao Instituto Oceanográfico, pela infraestrutura fornecida desde o início da minha formação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo nº 2017/08987-0) pelo apoio financeiro, tornando possível a formação e produção desta tese.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

A todos aqueles que eu me esqueci, mas que eu sou grata!

RESUMO

Kim BSM. **Mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil:** um arquivo geoquímico para investigação de impactos antropogênicos. 2021. 85f. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021

Mudbelts são depósitos de lama, localizados na plataforma continental, formados a partir do transporte advectivo paralelo à costa de material fino em suspensão. Devido à composição deste depósito ser majoritariamente material fino, há um potencial de acumulação de material antropogênico em virtude da maior área superficial específica dos grãos. Dessa forma, o objetivo foi verificar o potencial dos *mudbelts* como um registro de processos hidrodinâmicos e antropogênicos através das características geoquímicas, bem como caracterizar estes depósitos, gerando um primeiro inventário, de metais, As e ^{137}Cs da região. Para isso, metais e As foram analisados por ICP-OES, Hg por VGA-ICP-OES e ^{137}Cs por espectrometria gama. Atributos geoquímicos como granulometria, carbono orgânico total, nitrogênio e isótopos de carbono e nitrogênio também foram quantificados para auxiliar na discussão. Os níveis de metais indicaram ausência de contaminação, porém o fator de enriquecimento mostrou uma leve tendência de enriquecimento destes metais ao longo do tempo. O Hg apresentou valores apenas nas amostras mais costeiras, apresentando um gradiente conforme se distanciavam do continente, mostrando uma influência mais fonte pontual que atmosférica. Resultados da análise de componentes principais mostraram que existe uma componente ligada a fontes atmosféricas cujo comportamento ao longo das colunas sugere a deposição de chumbo tetraetila, utilizada como um aditivo à gasolina no Brasil, entre os anos de 1930 a 1989. Além de distinguir a porção sul da sudeste, devido a influência do Rio de la Plata, a análise de discriminantes, mostrou que as estações com fontes semelhantes se agruparam significativamente, apresentando como fonte primária o Rio de la Plata nas amostras mais ao Sul, aporte local, nas

amostras costeiras da região de Itajaí e, a corrente do Brasil, nas amostras mais profundas da região do embaiamento de São Paulo. O radionuclídeo ^{137}Cs foi encontrado em todas as estações, como é um nuclídeo oriundo exclusivamente de processos antropogênicos, sua presença já é um indicativo de influência antropogênica nestes depósitos. Uma avaliação estatística multivariada, junto a presença de ^{137}Cs e Hg nas amostras permitiu concluir que os depósitos encontrados na plataforma continental são potenciais sorvedouros de elementos/materiais oriundos da ação antropogênica, e os processos que regem sua distribuição são fortemente atrelados às correntes oceanográficas junto a deposição atmosférica.

Palavras-chave: Elementos traço. Mudbelts. Antropoceno. Plataforma Continental. ICP-OES. Césio-137.

ABSTRACT

Kim BSM. **Mudbelts of the South and Southeast Brazil:** a geochemical dataset to investigate anthropogenic impact. 2021. 85f. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Mudbelts are mud deposits, located on the continental shelves, which reflect the parallel advective transport to the coast of fine suspended material. Because their composition is mostly fine material, there is a trapping potential for anthropogenic material due to the higher specific surface area of the grains. Thus, the objective was to verify the potential of mudbelts as a record of hydrodynamic and anthropogenic processes through geochemical characteristics, as well as characterizing these deposits, generating the first inventory of metals, As and ^{137}Cs in the region. Metals and As were analyzed by ICP-OES, Hg by VGA-ICP-OES and, ^{137}Cs by gamma spectrometry. Geochemical attributes such as particle size, total organic carbon, nitrogen, and carbon and nitrogen isotopes were also quantified to support the discussion. The levels of metals indicated an absence of contamination, however, the enrichment factor showed a slight tendency of enrichment of these metals over time. Hg showed values only in coastal samples, presenting a gradient toward deeper areas, indicating a punctual source than atmospheric influence. Results of the principal component analysis showed that there is a component linked to atmospheric sources whose behavior along the columns suggests the deposition of tetraethyl lead, added as an additive to gasoline in Brazil, between 1930 and 1989. In addition to distinguishing the southern portion of the southeast, due to the influence of the Rio de la Plata, the discriminant analysis showed that stations with similar sources grouped significantly, with Rio de la Plata as the primary source in the southernmost samples, local input, in the coastal samples near Itajaí region and, the Brazilian current, in the deeper samples from the São Paulo Bight. The ^{137}Cs was found in all stations, as it is a nuclide exclusively from anthropogenic processes, its presence is already an indication of

anthropogenic influence in these deposits. A multivariate statistical evaluation, together with ^{137}Cs and Hg in the samples allowed us to conclude that the deposits found on the continental shelf are potential sinks of elements/materials arising from anthropogenic activities, and the processes that govern their distribution are strongly linked to oceanographic currents along with the atmospheric deposition.

Keywords: Trace elements. Mudbelts. Anthropocene. Continental shelf. ICP-OES.
Cesium-137

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável definidos na Assembléia geral da ONU em 2015 (Fonte: https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/)	1
Figura 2 – Diagrama ilustrando um tipo genérico de depocentro do tipo cinturão de lama (<i>Mud belt</i>) (Fonte: Hanebuth et al. 2015).....	12
Figura 3 – Exemplo da aplicação da PCA, extraindo novos eixos ortogonais (PC1 e PC2) (Fonte: Kassambara (2017))	15
Figura 4 – Plataforma continental sul e sudeste do Brasil com a divisão dos setores .	19
Figura 5 – Localização das estações oceanográficas nas duas campanhas de coleta realizadas em 2017 e 2019.....	24
Figura 6 – Método de extração SW 846 USEPA 3050B (USEPA, 1996).....	25
Figura 7 – Método de extração SW 846 USEPA 7471A (USEPA, 1998).....	26
Figura 8 – Série simplificada do decaimento radioativo do ^{238}U	33
Figura 9 – Distribuição das frequências em cada fração (μm) do padrão de 2° ordem #63 em 5 réplicas realizadas por analistas diferentes.	38
Figura 10 – Perfis verticais da concentração de As e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta	42
Figura 11 – Perfis verticais da concentração de Cu e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta	43
Figura 12 – Perfis verticais da concentração de Cr e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta	44
Figura 13 – Perfis verticais da concentração de Ni e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta	45
Figura 14 – Perfis verticais da concentração de Pb e V(mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta	46
Figura 15 – Perfis verticais da concentração de Zn e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta	47

Figura 16 – Distribuição em porcentagem (%) das classes granulométricas nas camadas de cada MUC da primeira campanha	50
Figura 17 – Matriz de correlação dos elementos normalizadores Al, Fe e V (mg kg^{-1}) com o conteúdo de lama (Finos) e carbono orgânico total (COT, %) em todas as amostras. Os gráficos centrais mostram a densidade dos resultados e a presença de *** indica a significância da análise ($\alpha = 0,05$).....	51
Figura 18 – Valores de $\ln(\text{Al/K})$ nas amostras superficiais coletadas na plataforma continental sul (cinza) e sudeste do Brasil (preto).....	56
Figura 19 – Frequência de ocorrência dos escores da Análise de Discriminantes	57
Figura 20 – Distribuição dos MUCs nas componentes resultantes da Análise de Discriminantes (erro = 0,047).....	59
Figura 21 – Distribuição dos MUCs nas componentes resultantes da Análise de Discriminantes sem os MUCs #379 e #581 (erro = 0,027)	62
Figura 22 – Localização das estações oceanográficas com a distinção entre fontes dada pela LDA.....	65
Figura 23 – <i>Boxplot</i> com os Fatores de Enriquecimento de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dos MUCs da região sudeste do Brasil.....	70
Figura 24 – <i>Boxplot</i> com os Fatores de Enriquecimento de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dos MUCs da região sul do Brasil.....	71
Figura 25 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do As em todas as colunas analisadas	72
Figura 26 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Cu em todas as colunas analisadas	73
Figura 27 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Cr em todas as colunas analisadas	74
Figura 28 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Ni em todas as colunas analisadas	75

Figura 29 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Pb em todas as colunas analisadas	76
Figura 30 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Zn em todas as colunas analisadas	77
Figura 31 – Distribuição espacial das colunas onde o Hg foi detectado e localização dos principais rios na região e seus respectivos perfis verticais da concentração de Hg encontrada ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (CCB: Corrente Costeira do Brasil)	80
Figura 32 – Correlação de todos os elementos analisados em cada MUC nas componentes onde o Pb foi encontrado.....	85
Figura 33 – Perfis verticais das componentes onde o Pb apresentou maior correlação em cada MUC.....	88
Figura 34 – Perfis verticais das atividades de ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) nos MUCs coletados	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização dos MUCs coletados, respectivas profundidade, tamanho dos testemunhos curtos	23
Tabela 2 – Resultados do material de referência <i>Metals in Soil</i> (mg kg ⁻¹) para a digestão parcial (n = 10). Valores em cinza indicam os valores certificados.	28
Tabela 3 – Resultados do material de referência SS-2 (mg kg ⁻¹) para a digestão parcial (n = 5). Valores em cinza indicam os valores certificados.	29
Tabela 4 – Resultados descritivos do Material de Referência Certificado Estuarine Sediment ERMCC580 (n = 3). Valores certificados são apresentados em cinza.....	30
Tabela 5 – Limite de Detecção do Método (considerando V = 45 mL e m = 1,0 g) e Limite de Quantificação do método.....	32
Tabela 6 – Atividades certificadas e medidas de ²¹⁰ Pb, ²²⁶ Ra e ¹³⁷ Cs (Bq Kg ⁻¹) nos materiais de referência certificados e respectivas precisão e exatidão.	34
Tabela 7 – Composição em porcentagem nas frações areia, silte, argila e a soma de silte e argila (Lama) nos dois métodos utilizados.	37
Tabela 8 – Níveis de Hg (µg kg ⁻¹) analisado nas estações oceanográficas do sudeste do Brasil.....	48
Tabela 9 – Geocronologia correspondente a cada camada (z) de cada MUC coletado	53
Tabela 10 – Matriz de confusão apresentando a discriminação das amostras nos grupos	57
Tabela 11 – Coeficientes da análise de discriminantes linear	60
Tabela 12 – Coeficientes da análise de discriminantes linear sem os MUCs #379 e #581	63
Tabela 13 – matriz de confusão da análise de discriminantes com a inserção dos grupos definidos por Mahiques et al. (2020)	66

Tabela 14 – Matriz de correlação de Pearson ($\alpha = 0,05$) entre os elementos analisados nas amostras superficiais. Valores em negrito indicam correlação de Pearson maior que 0,70.....	68
Tabela 15 – Comparação das concentrações de Hg (mg kg^{-1}) da plataforma continental sudeste brasileira com outras regiões do Brasil e do mundo	79
Tabela 16 – Contribuição de cada componente principal (%variância) e grau de influência (correlação) de cada elemento em cada MUC analisado. Valores em cinza referem-se à maior correlação dos elementos potencialmente contaminantes no MUC.	83
Tabela 17 – Abundância, reações de decaimento do $^{92238}\text{U}$, $^{92235}\text{U}$, $^{90232}\text{Th}$ e respectivos tempos de meia-vida.....	86
Tabela 18 – Comparação da amplitude encontrada das atividades de ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) em diferentes partes do Brasil e do mundo.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Água Costeira
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AGW	<i>Anthropocene Working Group</i>
ASA	Água Subantártica
AT	Água Tropical
BMC	Confluência Brasil-Malvinas
CB	Corrente do Brasil
CCB	Corrente Costeira do Brasil
COT	Carbono Orgânico Total
CRM	Material de Referência Certificado
CRS	<i>Constant Rate Supply</i>
CV	Coeficiente de variação
FE	Fator de Enriquecimento
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
ICS	<i>International Commission of Stratigraphy</i>
IWBC	Corrente de Contorno Intermediária
LD	Limite de Detecção
LD1	Discriminante Linear 1
LDA	Análise de Discriminante Linear
LDM	Limite de Detecção do Método
LQM	Limite de Quantificação do Método
MUCs	<i>Multiple Cores</i>
NT	Nitrogênio Total
ODM	Objetivos do Desenvolvimento do Milênio
ODS	Objetivo do Desenvolvimento Sustentável
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
SBB	Embaçamento Sul do Brasil
SBS	Plataforma Sul Brasileira
SQS	<i>Subcommission of Quaternary Stratigraphy</i>
STSF	Frente subtropical
TEL	Chumbo Tetraetila (<i>Tetraethyl Lead</i>)
UNCLOS	Convenção das Nações Unidas sobre a Lei do Mar
VIM	Vocabulário Internacional Metrologia
ZEE	Zona Econômica Exclusiva

SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
1.1. Contextualização sobre o Antropoceno	3
1.2. O sedimento como uma ferramenta em estudos geoquímicos.....	4
1.3. O metal como contaminante.....	6
1.4. O Césio-137 como um marcador histórico	8
1.5. A plataforma continental.....	10
1.6. Depósitos de lama em margens continentais	11
1.7. Análises estatísticas multivariadas	13
1.7.1. Análise de Componentes Principais	14
1.7.2. Análise de Discriminantes.....	16
2. Hipótese e objetivos do trabalho.....	17
3. Área de estudo	18
3.1. Localização.....	18
3.2. Configurações oceanográficas.....	19
3.3. Geomorfologia e Geoquímica.....	20
4. Metodologia	22
4.1. Amostragem	22
4.2. Determinação de metais e semimetais por ICP-OES.....	24
4.3. Determinação de Hg por VGA-ICP-OES.....	25
4.4. Controle de Qualidade para metais, As e Hg.....	26
4.5. Geocronologia das Amostras	32
4.6. Controle de Qualidade para as análises de radionuclídeos	34
4.7. Determinação dos atributos geoquímicos	34
4.7.1. Calibração do equipamento Malvern e análises granulométricas.....	34
4.7.2. Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$	38
4.8. Análises estatísticas e Avaliação dos dados	39
5. Resultados.....	41

5.1.	Níveis de metais e semimetais.....	41
5.2.	Níveis de Hg.....	48
5.3.	Atributos Geoquímicos	48
5.4.	Geocronologia.....	52
6.	Tratamento dos Dados e Discussão	54
6.1.	Avaliação da influência do Rio de La Plata na Plataforma Continental Brasileira	54
6.2.	Avaliação da contaminação na Plataforma Continental.....	66
6.3.	Influência antropogênica registrada nas colunas sedimentares	81
6.4.	Influência antropogênica registrada por ¹³⁷ Cs	90
7.	Conclusão.....	95
8.	Publicações relacionadas ao projeto.....	96
9.	Referências Bibliográficas	97

MOTIVAÇÃO

Em setembro de 2015, altos representantes, chefes de Estado e do governo se reuniram na sede das Nações Unidas, durante a Cúpula de Desenvolvimento Sustentável, definindo novos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável Global (ODS). Adotaram a Agenda 2030 baseada nos 8 Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM) estabelecidos anteriormente em 2000 (ONU, 2021).

A Agenda 2030 é um plano de ação, na busca de fortalecer a paz mundial, que tem como eixo central 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável e 169 metas orientando ações nas três dimensões do desenvolvimento sustentável, ou seja, no âmbito econômico, social e ambiental. Estas ações mundiais devem ser alcançadas até o ano 2030 e visam acabar com a pobreza, reduzir a desigualdade, promover a prosperidade e o bem-estar para todos e proteger e o realizar o uso sustentável dos oceanos e ecossistemas terrestres (Figura 1).

Figura 1 – Os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável definidos na Assembléia geral da ONU em 2015 (Fonte: <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>)

Além da formação acadêmica cumprindo com os ODS 4 e 5, o principal objetivo ao qual este estudo se enquadra é o ODS 14 – “Conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável”, no qual tem como meta 14a, que prevê *“Aumentar o conhecimento científico, desenvolver capacidades de pesquisas e transferir tecnologia marinha, tendo em conta os critérios e orientações sobre a Transferência de Tecnologia Marinha da Comissão Oceanográfica Intergovernamental, a fim de melhorar a saúde dos oceanos e aumentar a contribuição da biodiversidade marinha para o desenvolvimento dos países em desenvolvimento, em particular os países menos desenvolvidos e SIDS”*.

Com a Convenção das Nações Unidas sobre a Lei do Mar (UNCLOS), assinada em 1982, e ratificada em 1988, foi definida a Zona Econômica Exclusiva (ZEE), que estabelece uma área máxima de 200 milhas náuticas (aproximadamente 340 km), a partir da linha de base que o mar territorial é medido. Na ZEE, a UNCLOS impôs uma responsabilidade ambiental no qual o Estado costeiro é responsável pela preservação e proteção do ambiente marinho, tendo o direito de explorar os recursos naturais em conformidade com o dever de proteção e preservação deste ambiente. Os Estados tem obrigatoriedade de reduzir, prevenir e controlar a poluição proveniente de qualquer origem seja continental ou atmosférica.

Segundo o Artigo 76 da UNCLOS, é previsto que a ONU pode conceder ao Estado costeiro o direito de ampliar a extensão da plataforma continental além das 200 milhas náuticas estabelecidas desde que o país apresente evidências de que existe um prolongamento natural da massa continental submersa. Devido à extensão da margem continental brasileira, em 2004, o Brasil apresentou a ONU seu pleito de extensão e, em julho de 2019, a ONU concedeu um total de 350 milhas náuticas, o que adicionou aproximadamente 900 mil km² à ZEE. Dessa forma, com a finalidade de melhor explorar os recursos naturais desta região, é necessário aumentar o conhecimento científico visando à utilização sustentável dos oceanos.

1. Introdução

1.1. Contextualização sobre o Antropoceno

O Holoceno é uma escala de tempo geológica que se refere à época atual do período Quaternário, tendo início há 11 mil anos atrás, a partir do término do último período glacial. Dentro do Holoceno, a ação humana vem crescendo gradualmente, apresentando consequências globais, que se diferenciam do contexto da época atual. Dessa forma, Crutzen e Stoermer (2000) formalizaram o termo “Antropoceno” para esta nova Era, no qual insere a civilização humana como protagonista no âmbito geológico e ecológico, interferindo e alterando o sistema terrestre a nível global. Os autores propuseram o início do Antropoceno no final do século XVIII, devido ao aumento das emissões de gases estufa (i.e. CO₂ e CH₄) registrados em testemunhos de gelo e a invenção da máquina a vapor, em 1784, por James Watt.

Historicamente, outros termos já foram propostos como Antropozóico, Psicozóico e Noosfera, concebidos na ideia dos humanos como um agente forçante global (Zalasiewicz et al., 2010), porém o termo Antropoceno foi mais aceito pela comunidade científica, tendo em vista que na época já se tinha o conhecimento de que a atividade humana estava modificando a Terra em escala comparável a outros eventos como, por exemplo, a queda de meteoritos e explosões vulcânicas, e, algumas delas com modificações permanentes até em escala geológica (Crutzen and Stoermer, 2000; Zalasiewicz et al., 2010).

O termo “Antropoceno” continua informal. O início desta época, a terminologia e suas implicações e, possíveis marcadores estratigráficos são amplamente discutidos pelo Grupo de Trabalho do Antropoceno (*Anthropocene Working Group*, AGW), criado pela Subcomissão de Estratigrafia do Quaternário (*Subcommission of Quaternary Stratigraphy*, SQS) da Comissão Internacional de Estratigrafia (*International Commission of Stratigraphy*, ICS). Existem diversas hipóteses sobre o início do Antropoceno, sendo elas: (a) associado aos adventos da agricultura, domesticação animal, desmatamento extensivo como consequência um aumento gradual de dióxido de carbono e metano;

(b) a troca do Velho mundo para o Novo mundo com a colonização das Américas; (c) o início da revolução industrial a aproximadamente 1800 (d) na metade do século XX com a Grande Aceleração do crescimento populacional, da industrialização e produção de energia (Waters et al., 2016).

Para uma definição formal do Antropoceno, é necessária uma multidisciplinaridade, envolvendo da engenharia até a geologia e ciências ambientais e, também as ciências humanas e sociais. De acordo com o AGW, para definir uma nova época geológica, é necessário uma evidência estratigráfica bem definida de modificações globais e, a quimioestratigrafia e a litoestratigrafia são amplamente utilizadas com o objetivo de identificar as perturbações humanas em ciclos geoquímicos globais que foram capazes de apresentar um registro estratigráfico bem definido (Coughlan et al., 2015). Diversos estudos vêm apresentando diferentes ferramentas como uma assinatura para a definição do Antropoceno, como exemplo os sambaquis (e.g., Erlandson, 2013), a presença ubíqua do plástico em sedimentos, definindo seu início em meados do século XX (e.g., Zalasiewicz et al., 2016) e registros de elementos radioativos de testes, armas e acidentes nucleares (e.g., Ferreira et al., 2016; Waters et al., 2015).

1.2. O sedimento como uma ferramenta em estudos geoquímicos

De acordo com Hakanson (1980), o sedimento é um bom indicador ambiental porque (a) apresenta informações com estabilidade temporal comparado aos valores, por exemplo, em amostras de água, que apresentam variações físico-químicas mais significativas, afetando a especiação dos metais; (b) comparativamente, a coleta é mais simples; (c) uma amostragem representativa em tempo e espaço pode ser avaliada de uma forma bastante simples e (c) os procedimentos analíticos adotados normalmente são menos custosos devido às concentrações serem maiores comparados a outras matrizes.

Sedimentos marinhos são os principais reservatórios do oceano (Chester and Jickells, 2012). Isto ocorre devido à incorporação de elementos/substâncias alóctones envolverem mecanismos complexos que acabam tornando o sedimento marinho, dentro do domínio sedimentar, o ponto terminal de acumulação de substâncias com alta estabilidade (Hakanson, 1980; Zhou et al., 2014). Dessa forma, representam arquivos geoquímicos que fornecem informações sobre modificações ambientais e, sua distribuição reflete as condições ambientais, os padrões de corrente oceânicas e a topografia de fundo, além da influência antropogênica (Chester and Jickells, 2012; Vologina et al., 2019).

Análises em sedimentos podem ser realizadas tanto em uma abordagem histórica/temporal, quanto espacial, ou seja, podem refletir a qualidade atual do sistema, bem como seu desenvolvimento histórico (Birch, 2017; Birch and Olmos, 2008; Salomons and Forstner, 1945). Uma vez que a geocronologia é determinada e cada camada analisada, arquivos sedimentares apresentam-se como uma ótima ferramenta para verificar o registro da interação humana com o ambiente durante o Antropoceno (Šmejda et al., 2018), diversos estudos vêm utilizando colunas sedimentares como ferramentas para avaliar a magnitude da ação antrópica ao longo do tempo. Como exemplo, Leorri et al. (2014) avaliou a transição do Holoceno para o Antropoceno através de isótopos de Pb e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no norte da Espanha. Coughlan et al. (2015) através de dados de radionuclídeos, granulometria e dados geofísicos observaram modificações da sedimentação e no regime geoquímico consistentes com o conceito de Antropoceno. A partir de metais e atributos geoquímicos, como carbono orgânico total, nitrogênio orgânico e enxofre, Álvarez-Vázquez et al. (2016) encontraram influência antropogênica desde a metade do século XX na costa Galícia.

Avaliações superficiais, diferente das colunas sedimentares, refletem a atual deposição. São comumente utilizadas em estudos de contaminação visto que a avaliação espacial proporciona a inferência de fontes e formas de

transportes/sedimentação. Kim et al. (2019) através da utilização de índices e estatística multivariada em dados de metais traço distinguiu a influência antropogênica da litogênica, apontando pontos contaminados mais próximos das atividades industriais da Baixada Santista. Pandey et al. (2019), a partir de 141 amostras superficiais nos principais rios e córregos da Coreia do Sul, avaliou a contaminação por metais, concluindo que a contaminação de Cu e Zn é proveniente das indústrias na área de captação das bacias hidrográficas da região.

Além de o sedimento ser um habitat para muitas espécies, atuar como sorvedouro de contaminantes, é de grande influência também para a qualidade da água intersticial e atua como protagonista na interação sedimento-água, modificando os parâmetros físico-químicos da água, através de processos de ressuspensão, bioturbação e desorção (Birch, 2017). Dessa forma, estudos geoquímicos tornam-se importantes no âmbito ecológico e, também, possibilitam a inferência de fontes, formas de transporte em uma visão tanto espacial quanto temporal, sendo particularmente importantes na avaliação da influência e da magnitude da influência antropogênica.

1.3. O metal como contaminante

Metais são elementos doadores de elétrons encontrados naturalmente no ambiente, relacionados primariamente à geologia do material parental no qual os solos foram formados (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Mclean and Bledsoe, 1992; Reimann and de Caritat, 2017; Reimann and De Caritat, 2005).

Tanto em solos como em sedimento, os metais são encontrados:

- Dissolvidos na solução do solo/água intersticial;
- Ocupando áreas trocáveis dos constituintes inorgânicos;
- Adsorvidos especificamente em constituintes inorgânicos;
- Associados no material orgânico insolúvel;
- Precipitados (puro ou misturado) e;

- Presente na estrutura de minerais primários e secundários

Estes elementos interagem com a matriz sedimentar através de diversos mecanismos, incluindo adsorção na superfície dos minerais, associado ao carbonato e a matéria orgânica, oxi e hidróxidos de Fe e Mn, sulfetos e na estrutura de minerais cristalinos (Das et al., 1995; Najamuddin et al., 2016). Alguns autores (e.g., Najamuddin et al., 2016; Zhang et al., 2017) afirmam que frações lábeis são associadas majoritariamente a componente antrópica e, a fração não lábil, ou seja, a fração residual, originária de processos naturais. Isto ocorre devido ao fenômeno de adsorção específica entre os metais e os óxidos (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) e hidróxidos, principalmente de Fe e Mn, ser decorrente de ligações covalentes ou iônicas, apresentando alta afinidade e estabilidade (Moreira, 2004). Dessa forma, metais de origem antropogênica podem ser encontrados de todas as formas mencionadas, com exceção da sua presença em estrutura de minerais primários e secundários.

Modificações físico-químicas do meio, como por exemplo, a hidratação, oxidação da matéria orgânica e alterações no pH ou no potencial de óxido-redução nas rochas podem mobilizar estes metais, fazendo com que atinjam os sistemas aquáticos. A principal forma natural de adição nestes sistemas são o intemperismo das rochas e as atividades vulcânicas, levando estes metais através da descarga fluvial e da deposição atmosférica. Ambas são consideradas as principais formas naturais, porém as contribuições antrópicas vêm superando estas contribuições.

Devido a isto, dependendo da técnica analítica escolhida, a concentração encontrada no sedimento é resultado não só da influência antropogênica, mas também da influência litogênica (e.g., Kim et al., 2017; Wang et al., 2015), comumente chamada de níveis de *background* (Hernández-Crespo and Martín, 2015). O *background* é definido como as propriedades, local e distribuição geoquímica de amostras que representem a variação natural de uma área específica que não é influenciada por processos exógenos (Filzmoser et al., 2005). Muitos autores identificam estes valores como níveis antes da Revolução Industrial, níveis naturais

não submetidos à influência antropogênica ou até mesmo níveis de uma região pristina/não contaminada (e.g., Birch, 2017; Hernández-Crespo and Martín, 2015; Kim et al., 2017; Paula Filho et al., 2015). Todas as definições remetem a um mesmo significado, no qual os níveis de *background* designam um valor que não deve apresentar influência antropogênica e, deve refletir as condições geológicas regionais (Jiang et al., 2013).

Dentre os elementos potencialmente contaminantes, os metais recebem atenção visto que são considerados poluentes prioritários pela agência de proteção ambiental americana (*US Environmental Protection Agency*) e, especialmente, o Pb, Cd, Cr, Ni e As, entraram na lista dos 10 elementos químicos de preocupação pública pela organização mundial da saúde (*World Health Organization*) (Srivastava and Goyal, 2010; WHO, n.d.), visto que não apresentam nenhuma função biológica conhecida e são tóxicos mesmo em baixas concentrações. A adição destes é representada por fontes pontuais e/ou difusas, dentre elas, a utilização de fertilizantes, o descarte de resíduos de tratamento de esgotos e as atividades industriais.

1.4. O Césio-137 como um marcador histórico

O Césio é um elemento de número atômico 55 da família dos metais alcalinos (1A). Seu isótopo estável (^{133}Cs) ocorre naturalmente em solos e na água derivado de minerais (Burger and Lichtscheidl, 2018) e os seus isótopos radioativos podem ser derivados de *fallout* global após testes de armas nucleares e o *fallout* após acidentes nucleares (Ashraf et al., 2014). O *fallout* é um fenômeno no qual fragmentos radioativos são dispersos na atmosfera e depositam lentamente sobre a terra (Figueira and Cunha, 1998; Zaborska et al., 2014). Ele ocorre quando há uma explosão nuclear e todo o material é vaporizado e, após o resfriamento, os principais óxidos condensam e se misturam ao material particulado constituído de sulfatos e persulfato de amônio. Estas partículas sólidas com uma atividade praticamente proporcional ao seu volume,

alcançando um diâmetro de 0,1 a 1,0 μm , constituem os fragmentos do *fallout* (Ozmidov, 1990).

Dentre os isótopos radioativos, o ^{137}Cs é formado pela fissão do ^{235}U e decai para ^{137}Ba através de emissão de partícula β , com emissão de raios γ , apresentando uma meia-vida de 30,07 anos. É um radionuclídeo artificial, oriundo exclusivamente de processos antropogênicos, sendo um importante indicador de poluição radioativa em ambientes aquáticos (Ashraf et al., 2014; Santos et al., 2008). Suas características físico-químicas, como alta solubilidade, alta assimilação biológica e persistência, fazem com que o ^{137}Cs seja um dos elementos mais deletério dentre todos os produtos de fissão nuclear (Giannakopoulou et al., 2007; Ratliff et al., 2020) e, sua semelhança química com o potássio faz com que acumule no tecido muscular de organismos vivos (Dahlgard, 1994; Figueira and Cunha, 1998), chegando até a bioacumular em um organismo (Heldal et al., 2003).

A deposição de ^{137}Cs para o ambiente marinho ocorre através de fatores como a concentração e o transporte na atmosfera, bem como o transporte e a deposição da coluna d'água. Este radionuclídeo ocorre no ambiente como resultado dos testes nucleares iniciados em 1945 e, seu primeiro *fallout* significativo ocorreu no início da década de 50 com um máximo entre 1961 e 1962 pelos Estados Unidos e a ex-URSS (Bianchi, 2007). Após a década de 80, suas emissões diminuíram até próximo à zero, porém novas introduções ocorreram em associação ao acidente de Chernobyl em 1986 e o de Fukushima Daiichi, no Japão em 2011 (Steinhauser et al., 2014), porém estes acidentes se restringiram à troposfera, não atingindo a circulação estratosférica (Jaworowski and Kownacka, 1988), apresentando alta contaminação em sedimentos por este radionuclídeo apenas no Hemisfério Norte (Zaborska et al., 2014). Dessa forma, para o Hemisfério Sul, o ^{137}Cs pode ser utilizado como um marcador estratigráfico do ano de 1963, que refere-se a ano subsequente, considerado mundialmente, como o ano do máximo *fallout* radioativo dos testes nucleares.

1.5. A plataforma continental

A plataforma continental é um relevo plano, com baixa declividade, considerada extensões submersas do continente que possuem natureza essencialmente sedimentar (De Haas et al., 2002; Keen, 1970; Tessler and Mahiques, 2009). É um sistema nos quais diversos fatores como ondas, marés, correntes, aporte continental e atividades antropogênicas interajam entre si, tornando-o um ambiente de alta complexidade (Mahiques et al., 2016). No caso de plataformas continentais localizadas em margens passivas, como é o caso da plataforma brasileira, os principais fatores controladores se restringem às correntes na região, o clima do continente adjacente, bem como o aporte continental, e às variações do nível do mar (Mahiques et al., 2004).

Existem diversas características que tornam a plataforma continental relevante à sociedade humana. Mesmo ocupando menos de 8% de toda a superfície do oceano, representam aproximadamente um terço da produção primária marinha global e, são importantes sorvedouros de carbono orgânico (Goher et al., 2014; Mahiques et al., 2016), responsáveis pelo armazenamento de 45% do carbono total, podendo atingir 90% se, inclusos os deltas (Hedges and Keil, 1995).

Além de potenciais sumidouros de carbono, estes ambientes contêm recursos que são escassos aos seres humanos, representando potenciais locais para a extração de recursos minerais, como por exemplo, a mineração de nódulos de Mn (Petersen et al., 2016) e a pesca. Devido à proximidade com o continente, sendo a zona de transição para ambientes mais profundos, são ambientes sensíveis à interação continente-oceano, fazendo com que a necessidade de estudos nesta região tenha importância tanto no âmbito econômico, quanto ambiental.

1.6. Depósitos de lama em margens continentais

Grande parte das plataformas continentais apresentam depósitos de lama (e.g., Coughlan et al., 2015; Hahn et al., 2016; Roussiez et al., 2005) que são formados, basicamente, por material mais fino proveniente do continente, que não foram depositados em regiões costeiras e/ou planícies deltaica e, dessa forma transportados para o oceano (Hanebuth et al., 2015).

Existem múltiplos conceitos sobre a classificação de depósitos de lama formados em margens continentais. Walsh e Nittrouer (2009) definiram 5 tipos de depósitos baseado na carga total de sedimento, altura de ondas, amplitude de maré e largura da plataforma continental. McKee et al. (2004) definiram 4 categorias baseado na posição dos depósitos em relação a fonte fluvial, na hidrodinâmica da região em águas rasas e na largura da plataforma. Como a topografia da plataforma, correntes paralelas à costa e ausência de suprimento fluvial são fortes influenciadores na deposição de lama, Hanebuth et al. (2015) sugeriram a mais recente classificação destes depósitos que são:

- Prodeltas (*Prodelta*):
- Delta Subaquoso (*Subaqueous delta*)
- Mancha lamosa (*Mud patch*)
- Camada Lamosa (*Mud Blanket*)
- Cinturão de lama (*Mud belt*)
- Contornito de água rasa (*Shallow-water contourite drift*)
- Armadilha de lama (*Mud entrapment*)
- Cunha Lamosa (*Mud wedge*)

Os *mudbelts* são considerados depósitos de lama alongados, paralelos à batimetria e são formados a partir do transporte advectivo paralelo à costa de material fino em suspensão (Figura 2; Hanebuth et al., 2015). Este tipo de depósito já foi reportado em outras plataformas continentais do mundo como exemplo a sul-coreana

(Chang and Ha, 2015; Park et al., 2000), na costa de Senegal (Nizou et al., 2010) e no mar Mediterrâneo (Roussiez et al., 2005).

A existência destes depósitos se da por uma região de baixa hidrodinâmica que possibilita a deposição do material particulado em suspensão somado às barreiras hidrodinâmicas, que impedem a remobilização deste material (Hanebuth et al., 2015). Wright et al. (1999), na plataforma nordeste da Califórnia, comprovou a presença de *mudbelts* atribuído à convergência de fluxos de fundo, tendo como consequência uma convergência, também, do fluxo de sedimentos. Essas características, junto à constante e abundante introdução de material alóctone faz com que o sedimento seja aprisionado e deposite por forças gravitacionais (Ogston et al., 2000). No Brasil, a presença de depósitos através destes processos na região da plataforma média do embaçamento de São Paulo já foi comprovada (Mahiques et al., 2004).

Figura 2 – Diagrama ilustrando um tipo genérico de depocentro do tipo cinturão de lama (*Mud belt*) (Fonte: Hanebuth et al. 2015)

Muitos estudos já comprovaram a capacidade de sedimentos finos em adsorver maior quantidade de metais comparados às frações de maior granulometria (e.g., Ho et al., 2010; Kim et al., 2018a; Song et al., 2014; Unda-Calvo et al., 2019) em virtude

da maior área superficial específica. Devido a isso, há um potencial de estudo nestes depósitos, tendo em vista que o material depositado é fino, fazendo com que sejam regiões potencialmente acumuladoras de material antropogênico. Este potencial já foi registrado em depocentros de lama ao redor do mundo como a China (Liu et al., 2011), costa oeste dos Estados Unidos (Hartwell, 2008), no mar Mediterrâneo (Palanques et al., 2017), no mar da Irlanda (Coughlan et al., 2015).

Mesmo sendo locais potencialmente acumuladores, deve-se considerar que estes depocentros podem ser considerados arquivos sedimentares com alta resolução estratigráfica ou estarem localizados em regiões que o sedimento pode ser exposto a processos de retrabalhamento. Dessa forma, compreender os tipos de processos que influenciam na formação destes depósitos de lama torna-se particularmente importante, uma vez que são potenciais sorvedouros de material antropogênico oriundo do continente adjacente.

1.7. Análises estatísticas multivariadas

Em estudos ambientais, análises estatísticas são amplamente utilizadas, principalmente em regiões costeiras e/ou estuarinas. Estas ferramentas são aplicadas para obter níveis de *background* (e.g., Jiang et al., 2013; Kim et al., 2017; Mali et al., 2015), identificar fontes e avaliar a distribuição espacial (e.g., Chandrasekaran et al., 2015; Kim et al., 2019) e investigar sedimentos contaminados e possíveis enriquecimentos de metais (e.g., Benson et al., 2018; Liu et al., 2003).

Análises estatísticas multivariadas consistem em diversos métodos que podem ser aplicados quando muitas medidas, chamadas variáveis, são realizadas em uma amostra individual. São, muitas vezes, consideradas exploratórias e servem essencialmente para gerar hipóteses e não testá-las (Rencher, 2002). Dessa forma, o principal objetivo desta análise é simplificar as aproximações obtidas, permitindo um melhor entendimento da estrutura de correlação, podendo gerar hipóteses sobre a

relação entre as variáveis (Böhm et al., 2013; Chatfield and Collins, 2012; Rencher, 2002).

Estas ferramentas quimiométricas podem ser aplicadas em diversos dados químicos tanto qualitativos como quantitativos, apresentando a grande vantagem de obter melhores resultados, ou seja, encontrar pequenas variações em dados que apresentem baixa resolução e/ou sinais sobrepostos. Dessa forma, utilizando estas ferramentas, é possível também, aumentar a sensibilidade e a seletividade da análise (Panchuk et al., 2018).

Em monitoramento ambiental, este método pode ser utilizado para prever ou estimar a variabilidade dos metais, bem como seus fatores controladores (Qishlaqi and Moore, 2007), ou seja, é possível avaliar o comportamento e sua distribuição em diferentes matrizes ambientais. Dessa forma, estudos recentes vêm amplamente aplicando métodos multivariados em estudos de contaminação por metais em sedimentos e solos (e.g., Araujo et al., 2017; Kim et al., 2019; Lv and Liu, 2019; Pandey et al., 2019; Pignotti et al., 2018).

1.7.1. Análise de Componentes Principais

Um método muito utilizado é a Análise de Componentes Principais (PCA) (e.g., Chandrasekaran et al., 2015; Siepak and Sojka, 2017; Sun et al., 2018). Ela permite sumarizar e visualizar informações em um conjunto de dados contendo observações descritas em variáveis quantitativas intercorrelacionadas multiplamente (Kassambara, 2017).

A PCA redistribui a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados (Figura 3) que podem ser interpretados como vetores independentes (Chatfield and Collins, 2012), ou seja, são novas variáveis chamadas de componentes principais (CP), que podem ser utilizadas para interpretar dependências existentes e examinar se há relação entre variáveis individuais (Timm, 2002). As componentes são formadas de forma que a CP1 é

direcionada de forma a conter a maior porcentagem de explicação da variância dos dados (chamado de autovalor ou *eigenvalue*). A CP2, ortogonal a CP1, é direcionada para a variação residual e assim por diante.

Figura 3 – Exemplo da aplicação da PCA, extraindo novos eixos ortogonais (PC1 e PC2) (Fonte: Kassambara (2017))

Apresenta como vantagem a redução da dimensionalidade de um conjunto de dados, ou seja, com ela é possível encontrar variáveis subjacentes significantes em termos de escores com a menor perda de informação possível (Chatfield and Collins, 2012; Harris, 2001). Além disso, torna-se particularmente útil quando as variáveis são altamente correlacionadas linearmente, visto que a correlação indica redundância dos dados e, reduzindo a um número menor de variáveis que não são correlacionadas linearmente, diminuem a multicolinearidade (Kassambara, 2017). Dessa forma, esta análise tem como principais objetivos a identificação de padrões escondidos, a redução da dimensionalidade dos dados reduzindo ruídos e a redundância e, identificar as variáveis correlacionadas.

Diversos estudos aplicam esta análise para distinguir as possíveis fontes dos metais (e.g., Chandrasekaran et al., 2015; Dai et al., 2018; Lv, 2019; Tahri et al., 2005; Tu et al., 2018), tendo em vista que as relações interelementares na matriz possibilita a inferência sobre a proveniência dos elementos e dos processos envolvidos (Alyazichi et al., 2016; Bhuiyan et al., 2010) que pode ser verificada e avaliada por meio da contribuição de cada componente principal, ou seja, pela proporção de variância total explicada por cada uma delas.

1.7.2. Análise de Discriminantes

A análise de discriminantes (LDA) é uma técnica de previsão e classificação na qual há uma variável dependente categórica, ou seja, qualitativa, e múltiplas variáveis independentes quantitativas (Fávero et al., 2009). Tem como objetivo principal elaborar previsões a respeito de qual grupo uma observação pertencerá. Dessa forma, uma população descrita com k variáveis será agrupada em um espaço k -dimensional e a LDA calculará qual será a dimensão que separa os grupos com maior eficiência (Greenwood, 1969).

Para isso, a LDA gera funções discriminantes, que representam combinações lineares das variáveis observadas, que ampliam a discriminação dos grupos descritos pelas categorias de determinada variável dependente. Para sua aplicação, é necessário que os grupos, para os quais cada elemento amostral pode ser classificado, sejam predefinidos. Este conhecimento permite a elaboração de uma função matemática chamada de regra de classificação ou discriminação, que é utilizada para classificar novos elementos amostrais nos grupos já existentes (Mingoti, 2005).

De acordo com Fisher (1936), a LDA considera a seguinte pergunta “*Qual é a função linear das medidas que maximiza a razão da diferença entre médias em relação ao desvio padrão entre as amostras?*”. Desta maneira, a LDA permite uma

separação dos dados baseado nas suas principais características/medidas e suas distinções são realizadas através da seguinte equação.

$$D = \lambda_1 \cdot x_1 + \lambda_2 \cdot x_2 + \dots + \lambda_n \cdot x_n$$

Onde D representa o escore discriminante, λ_n o coeficiente da n variável dado pela LDA e x o valor da n variável.

Tratando-se de uma técnica de classificação, tem sido aplicada em estudos ambientais com a finalidade de melhor distinguir grupos e/ou regiões com características similares. A partir da LDA em parâmetros texturais de sedimentos, Greenwood (1969), conseguiu classificar sedimentos de origem desconhecida prevendo a origem deste. Braun et al. (2013) utilizou para distinguir períodos “frios” de “quentes” respectivos à era glacial e interglacial. Lopes-Rocha et al. (2017) classificou três regiões e identificou que Cu, Zn, Pb, Cr e COT foram as variáveis mais importantes na discriminação devido a descarga no rio Po descarregar 30% do material fino para o Mar Adriático. Utilizando, também, dados de metais, Peña-icart et al. (2017) conseguiu discriminar todas as suas amostras em três grupos bem definidos, onde haveria pouco impacto, muito impacto e predominância de elementos litogênicos.

2. Hipótese e objetivos do trabalho

Este projeto está inserido no projeto temático FAPESP N°15/17763-2 intitulado “Mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil: Implicações sobre as influências antrópicas no ambiente marinho” aprovado em agosto de 2016.

A hipótese deste trabalho é verificar o potencial de acumulação de elementos potencialmente contaminantes, como o As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn e o radionuclídeo ¹³⁷Cs nos *mudbelts* presentes na plataforma continental sul e sudeste do Brasil e, o objetivo deste trabalho é verificar o potencial dos *mudbelts* como um registro de processos hidrodinâmicos e antropogênicos através das características geoquímicas,

bem como caracterizar estes depósitos e gerar um primeiro inventário de diferentes elementos químicos (metais e semimetais) da região.

A fim de atingir estes objetivos foram formuladas as seguintes questões:

- Quais fontes e possíveis processos oceanográficos e/ou geoquímicos estão relacionados ao material que compõe os mudbelts?
- É possível verificar influência antrópica a partir dos elementos analisados em colunas sedimentares coletadas na região dos mudbelts?
- Qual a influência do Rio da Prata e sua real contribuição na formação dos mudbelts?

3. Área de estudo

3.1. Localização

A plataforma continental sul e sudeste do Brasil, localizada entre as latitudes 24° a 34°S e longitudes 45° a 54°W (Figura 4) é delimitada pelos estados de Santa Catarina (SC) e São Paulo (SP) e é dividida em três setores: (a) Cone do Rio Grande; (b) Florianópolis-mostardas e (c) Embaiamento de São Paulo (Zembruski, 1979).

De acordo com Castro e Miranda (1998) a costa sul e sudeste do Brasil pode ser dividida entre Embaiamento Sul do Brasil (SBB), a região do embaiamento de São Paulo, e Plataforma Sul Brasileira (SBS) representada pelos outros setores com o Cabo de Santa Marta como limite entre os dois na latitude 28° 40'S.

Figura 4 – Plataforma continental sul e sudeste do Brasil com a divisão dos setores

3.2. Configurações oceanográficas

As características oceanográficas da região são diferentes para cada região da plataforma. De uma forma geral, há dois principais sistemas de correntes influenciados pelo vento em direções opostas: (a) Corrente do Brasil (CB) e, (b) Corrente Costeira do Brasil (CCB) (Souza and Robinson, 2004).

A CB, que flui para sul, situa-se permanentemente na região mais externa da plataforma e transporta basicamente duas massas de água, a Água Tropical (AT), quente ($T > 20^{\circ}\text{C}$) e salina ($S > 36,4$) na porção mais superficial (entre 0 e 200 metros), e a Água Central do Atlântico Sul (ACAS), relativamente mais fria ($T < 20^{\circ}\text{C}$) e menos salina ($S < 36,4$), na camada mais inferior da CB, entre 200 e 500 metros (Castro et al., 2016, 2006; Emílsson, 1961). A CCB é descrita como uma corrente costeira relativamente fraca, porém altamente energética fluindo em oposição a CB,

carregando águas de baixa salinidade e temperatura derivada do Rio de La Plata (Souza and Robinson, 2004).

Somado a estas duas correntes, a aproximadamente 28°S, o giro subtropical gera uma corrente perpendicular à costa que, ao atingir a região do talude, forma a bifurcação de Santos, que tem como consequência a Corrente de Contorno Intermediária (IWBC) que flui permanentemente no sentido oposto à CB (Boebel et al., 1999, 1997), apresentando regiões com velocidades de corrente na coluna d'água próximas à zero.

A aproximadamente 38°S, o encontro da CB com a Corrente das Malvinas (CM) causa a Confluência Brasil-Malvinas (BMC) (Schmid and Garzoli, 2009). A sua extensão, conhecida como Frente Subtropical (STSF), separa águas subtropicais de águas subantárticas (Piola et al., 2000). Esta região se torna particularmente complexa tendo em vista que há a mistura da AT, com a Água subantártica (ASA) carregada pela CM, formando a ACAS, e a influência, também, da Água Costeira (AC), proveniente do aporte de águas continentais do Rio da Prata e da Lagoa dos Patos (Souza and Robinson, 2004).

3.3. Geomorfologia e Geoquímica

A costa sul e sudeste brasileira apresenta poucos rios desaguando no oceano. Devido à presença da Serra do Mar na região do embaçamento de São Paulo, os rios foram direcionados para o continente (Ricomini et al., 2010). Dessa forma a introdução de sedimento na costa adjacente é limitada e, a sedimentação é confinada a fontes alóctones (Gyllencreutz et al., 2010).

Além da bacia hidrográfica do Rio de la Plata, em um estudo recente, Mahiques et al. (2020) aponta quatro principais sistemas estuarinos brasileiros representando os maiores fluxos de descarga continental para a região, sendo o Rio Ribeira de Iguape, Baía de Paranaguá, Baía da Babitonga e Rio Itajaí-açu. O Rio Ribeira de Iguape, localizado no estado de São Paulo, apresenta uma área total de 25000 km² e sua

descarga fluvial atinge mais de $1200 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (de Mahiques et al., 2013). O Itajaí-Açu, em Santa Catarina, possui extensão de 15500 km^2 , com um fluxo variando de $40 - 2000 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Schettini et al., 1998). A Baía de Paranaguá apresenta uma área de 612 km^2 e, sua maior descarga fluvial, representada pelo Rio Cachoeira, apresenta uma média de $21,13 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Angeli et al., 2020). Por fim, a Baía da Babitonga, localizada a nordeste de Joinville, Santa Catarina, cobre uma área de 1400 km^2 . Este sistema é composto por quatro bacias hidrográficas nas quais o Rio Cubatão é o maior apresentando uma descarga fluvial de aproximadamente $14,7 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Grace et al., 2008).

A bacia do Rio La Plata é considerada a segunda maior bacia da América do Sul, e a quarta do mundo (Piola et al., 2005) em área de drenagem, com extensão de $3.200.000 \text{ km}^2$, descarregando cerca de $23.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de água e $57.000.000 \text{ m}^3 \text{ ano}^{-1}$ de sedimento no oceano Atlântico Sul (Mantovanelli, 2013). Se estende por 5 países, sendo o Brasil com maior distribuição superficial, seguido pela Argentina, Paraguai, Bolívia e Uruguai. É composta basicamente por duas sub-bacias, a Bacia do Uruguai e do Paraná. A bacia hidrográfica do Rio Paraná é composta pelo Rio Paraguai e Rio Paraná que são responsáveis por quase 100% da descarga no estuário.

No verão, a ação dos ventos de nordeste causa uma retração da pluma do Rio de la Plata para o sul e costa afora. No inverno, o oposto ocorre, visto que os ventos de SW deslocam a pluma do Rio de la Plata ao longo da costa norte, mesmo com a diminuição de chuvas, causando um período de baixa descarga (Moller et al., 2008).

Diversos autores vêm reportando que ao sul de São Sebastião, os processos deposicionais na plataforma continental são relacionados principalmente a penetração da pluma do Rio de la Plata pela BCC (Souza e Robinson, 2004). A região limítrofe desta influência ainda é amplamente discutida. A partir de mineralogia e isótopos de Pb e Nd (Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2008) reportam o limite a 28°S , sendo 24°S e 28°S uma região de transição. Resultados de matéria orgânica por Mahiques et al. (2004) e Piola et al. (2000), indicam que a latitude 25°S é limítrofe. Nagai et al.

(2014) afirma que o sedimento terrígeno proveniente do Rio de La Plata atinge a latitude de 27°S e, entre 24°S e 27°S é uma zona de transição.

De uma forma geral a distribuição granulométrica da plataforma sul e sudeste do Brasil, longitudinalmente, apresenta predomínio de areia na plataforma interna, e silte e argila na plataforma média entre as isóbatas de 50 a 100 metros (Mahiques et al., 2008). Latitudinalmente, a presença da STSF age como uma barreira na penetração do Rio de la Plata ao norte de 31°S, fazendo com que a fração areia diminua e a fração lamosa aumenta com o decréscimo da latitude (Campos et al., 2008; Nagai et al., 2014).

4. Metodologia

4.1. Amostragem

Foram realizadas duas campanhas de coleta a bordo do N/Oc. Alpha Crucis entre os dias 21 e 29 de junho de 2017 e 23 de janeiro a 05 de fevereiro de 2019. Na Tabela 1 são apresentadas a localização de cada estação oceanográfica, a profundidade de coleta das amostras e o tamanho, em centímetros, de cada coluna e na Figura 5 é apresentado o mapa de amostragem de ambas as coletas.

Na primeira campanha de coleta, no setor do embaçamento de São Paulo, foi possível realizar 9 estações oceanográficas, nos quais 6 Multiple Cores (#367, #368, #369, #370, #373, #377), 2 Box Cores (#378 e #379) e 1 amostra superficial utilizando pegador de fundo Van Veen (#372) foram coletadas. Na segunda campanha, nos demais setores, a coleta de sedimento foi realizada também utilizando diferentes métodos, nos quais o pegador de fundo Van Veen era lançado para posterior coleta utilizando os MUCs. Todas as amostras superficiais foram analisadas e os MUCs #556, #560, #564, #565, #573, #576, #581 e #583 foram escolhidos para análise. Todos os perfis foram subamostrados de 1 em 1 cm e analisados de 2 em 2 cm totalizando 282 amostras.

Tabela 1 – Localização dos MUCs coletados, respectivas profundidade, tamanho dos testemunhos curtos

Estação	Latitude (S)		Longitude (W)		Profundidade (m)	Tamanho (cm)
	Graus (°)	Min (')	Graus (°)	Min (')		
367	27	26,348	48	02,788	84	36
368	27	20,648	48	18,454	47,5	30
369	27	14,870	48	32,675	10	13
370	27	03,401	48	09,973	56	47
372	26	55,898	48	33,809	19,8	Van Veen
373	26	21,858	47	49,158	62	41
377	25	48,198	46	58,721	93	43
378	25	05,811	45	49,820	94	53
379	24	43,438	45	12,909	98	29
556	33	45,057	52	18,272	67	31
557	33	47,194	52	12,858	61	20
560	33	13,968	51	24,592	62	36
561	33	16,347	51	18,063	80	32
562	33	29,909	50	51,698	142	22
564	32	11,505	51	56,881	18	41
565	32	49,865	50	55,059	71	43
566	32	59,862	50	36,889	95	30
568	33	5,755	50	26,832	337	25
569	32	17,2123	50	33,471	89	Van Veen
570	32	28,314	50	33,471	138	43
571	32	31,624	50	17,921	328	Van Veen
572	30	45,727	50	25,344	20	Van Veen
573	30	59,603	50	6,744	100	35
574	31	5,575	49	58,168	130	14
575	29	17,262	49	34,453	25	Van Veen
576	29	49,846	49	9,213	97	40
577	30	2,54	48	58,067	131	49
579	28	37,886	48	50,031	30	Van Veen
580	29	17,185	48	13,397	156	8
581	29	13,415	48	16,808	132	12
582	28	2,046	48	34,371	31	Van Veen
583	28	8,807	48	10,43	93	21
584	28	14,189	47	51,072	125	46

Figura 5 – Localização das estações oceanográficas nas duas campanhas de coleta realizadas em 2017 e 2019

4.2. Determinação de metais e semimetais por ICP-OES

Com a finalidade de determinar apenas elementos disponíveis, eliminando a fração residual, a digestão parcial ácida foi realizada conforme o método SW 846 US EPA 3050b (USEPA, 1996). Este método corresponde à lixiviação das amostras por ataque ácido, cujos elementos ligados ao material orgânico sedimentar, hidróxidos de Fe/Mn, carbonato e adsorvido nos grãos ficam em solução, para depois serem

quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Para isso, uma alíquota de 1,0 g foi pesada em béquer de 50 mL em balança analítica. Respectivamente, foram adicionados 5 mL de HNO_3 (1:1), 5 mL de $\text{HNO}_{3(\text{conc.})}$ após 15 minutos, 1 mL H_2O Mili-Q e alíquotas de H_2O_2 (30%) durante 120 minutos e 2,5 mL de HCl , deixando em aquecimento a 90°C por mais 15 minutos. As amostras foram arrefecidas para serem filtradas e avolumadas para 50 mL (Figura 6).

Figura 6 – Método de extração SW 846 USEPA 3050B (USEPA, 1996)

4.3. Determinação de Hg por VGA-ICP-OES

Para determinar Hg total (orgânico e inorgânico) por geração de vapor, foi utilizado o método SW 846 US EPA 7471 A (USEPA, 1998) de 2 em 2 centímetros até 20 cm de cada MUC e a base de cada um deles, totalizando 92 amostras. O método consiste na redução do Hg em solução para seu estado fundamental que,

posteriormente foi quantificado por geração de vapor acoplado a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (VGA-ICP-OES).

Para esta análise, 1,7 mL de água Mili-Q e 1,7 mL de água régia (3 HCl:1 HNO₃) foram adicionados a uma alíquota de 0,6 g de sedimento em tubo falcon de 50 mL. As amostras foram aquecidas por 2 minutos, antecedendo a adição de 4,9 mL de permanganato de potássio (KMnO₄) e 16,4 mL de água Mili-Q. Após aquecimento de 30 minutos, 2 mL de cloridrato de hidroxilamina (NH₂OHCHCl) foi adicionado. Antes da adição dos reagentes, as amostras foram arrefecidas e após a análise, foram filtradas e avolumadas para 40 mL (Figura 7).

Figura 7 – Método de extração SW 846 USEPA 7471A (USEPA, 1998)

4.4. Controle de Qualidade para metais, As e Hg

A fim de garantir a confiabilidade e rastreabilidade dos dados analisados, a validação do método foi realizada, seguindo os conceitos definidos no VIM 3 (2012)

(INMETRO, 2012). Para isso, a seletividade, veracidade, precisão, taxa de recuperação, linearidade e faixa de operação e foram avaliados. Dessa forma, para a análise de metais, dois materiais de referência certificados (CRMs), *Metals in Soil* (SQC001; Lote:LRAA0982; *Fluka Analytical*) e SS-2 (140-025-002; Lote: S150827031; *EnvironMAT Contaminated Soil*), e branco de reagentes foram submetidos ao mesmo processo analítico citado acima (USEPA, 1996) a fim de verificar a eficiência de extração empregada e eliminar a hipótese de contaminação pelos reagentes.

Na Tabela 2 e Tabela 3 são apresentadas as médias obtidas bem como os cálculos de recuperação, coeficiente de variação (CV) e intervalo de confiança. Todos os valores apresentaram intervalo de confiança dentro do certificado e recuperação dentro da faixa recomendada pela USEPA (1996) de 75 a 125%, demonstrando a eficiência da extração utilizada. A precisão foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) que apresentou, não necessariamente em ambos os materiais, valores menores que 20% para todos os metais.

Tabela 2 – Resultados do material de referência *Metals in Soil* (mg kg⁻¹) para a digestão parcial (n = 10). Valores em cinza indicam os valores certificados.

	Média	CV (%)	Recuperação (%)	Intervalo Confiança	Valor certificado	Limite de Aceitação
Al	3029	13,8	86	2509 – 3548	3540	2320 – 4760
As	46	13,7	88	42 – 50	52,3	22,4 – 88,2
Ba	158	11,2	109	140 – 177	145	100 – 190
Ca	–	–	–	–	–	–
Cd	56	17,4	79	50 – 63	71,6	44,6 – 98,6
Cr	74	17,9	84	66 – 83	88,5	59,2 – 118
Cu	52	15,3	82	47 – 58	64	46,7 – 81,3
Fe	2943	9,7	93	2645 – 3241	3180	627 – 5730
K	1421	26,6	96	819 – 2023	1480	785 – 2170
Mg	9189	4,1	103	8583 – 9795	8920	5680 – 11200
Mn	210	17,1	103	173 – 248	204	146 – 262
Ni	65	18,4	75	54 – 76	87,1	62,6 – 112
P	–	–	–	–	–	–
Pb	58	12,3	75	47 – 70	77,8	53,6 – 102
Sr	3702	15,5	82	3100 – 4305	4520	3220 – 5820
V	65	9,0	83	61 – 69	82,1	51 – 113
Zn	113	12,3	83	96 – 131	136	91,4 – 181

Tabela 3 – Resultados do material de referência SS-2 (mg kg^{-1}) para a digestão parcial ($n = 5$). Valores em cinza indicam os valores certificados.

	Média	CV(%)	Recuperação (%)	Intervalo Confiança	Valor certificado	Intervalo de Confiança
Al	10125	6,4	106	9101 – 11149	9548	9254 – 9842
As	2,7	24,7	80	1,0 – 4,3	3,36	1,77 – 4,98
Ba	117	2,3	117	113 – 121	100	80 – 119
Ca	34973	1,7	113	34009 – 35937	31082	26317 – 35847
Cd	1,2	10,2	136	1,0 – 1,4	0,91*	0,65 – 1,17*
Cr	105	8,2	113	91 – 118	92,6	54,2 – 131
Cu	125	3,2	104	119 – 131	120	99 – 141
Fe	23118	2,8	100	22097 – 24139	23083	17888 – 28278
K	1671	9,9	87	1219 – 24139	1671	907 – 2435
Mg	6573	2,0	128	6254 – 6892	5132	3798 – 6467
Mn	295	4,6	117	273 – 316	252	191 – 313
Ni	24	2,8	94	23 – 25	25,1	19,6 – 30,6
P	726	4,3	97	677 - 776	752	614 – 891
Pb	216	2,5	88	207 – 224	244	192 – 297
Sr	101	0,9	126	98 – 103	80	60 – 99
V	32	5,3	106	29 – 34	30	23,7 – 36,3
Zn	288	7,8	103	252 – 324	281	220 – 342

* valor informativo

Como controle de qualidade para as análises de Hg, o CRM *Estuarine Sediment* ERMCC580 (Sigma-Aldrich) foi utilizado e os resultados apresentaram recuperação de 106% e coeficiente de variação menor que 20% (Tabela 4), indicando que o método apresentou exatidão e precisão.

Tabela 4 – Resultados descritivos do Material de Referência Certificado Estuarine Sediment ERMCC580 (n = 3). Valores certificados são apresentados em cinza.

Parâmetro	Resultado obtido
Valor certificado	132 ± 3
Média	141
Desvio padrão	24
Intervalo de Confiança	128 – 153
Recuperação	106,9%
Coeficiente Variação	17,6%

O ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) da marca Varian, modelo 710-ES, é um equipamento que realiza a determinação de múltiplos elementos em uma mesma corrida analítica. A solução é transportada e convertida em aerossol através do nebulizador. Este aerossol é transportado para o plasma de Ar e os átomos e/ou íons são excitados em altas temperaturas (7.000-10.000K) para níveis de maiores energia. Quando os elétrons em estado excitado retornam ao estado fundamental, emitem energia em forma de luz (fótons) na qual cada elemento possui radiação própria. Esta radiação é direcionada ao policromador que a decompõe e separam em comprimentos de onda que, por sua vez são correlacionadas com as respectivas concentrações. Esta correlação se dá através da curva de calibração estabelecida no início da leitura.

O equipamento apresenta curva do tipo linear e, para estabelecer a faixa de operação deve-se confeccionar sete soluções de concentração diferente (0,01 mg kg⁻¹;

0,05 mg kg⁻¹; 0,1 mg kg⁻¹; 0,5 mg kg⁻¹; 1,0 mg kg⁻¹; 5,0 mg kg⁻¹; 10,0 mg kg⁻¹) a partir de padrões mono ou multielementares certificados internacionalmente rastreáveis. A fim de utilizar a curva, o coeficiente de correlação necessita ser igual ou maior que 0,999. Estas concentrações utilizadas na curva foram preparadas de modo que a leitura subsequente das amostras se enquadre dentro da faixa de operação estabelecida.

A concentração final dos elementos é calculada pelo próprio equipamento baseada na seguinte equação

$$[M] = \frac{V_p \times F_d \times V_f}{m}$$

Sendo, $[M]$ a concentração final na amostra em mg kg⁻¹; V_p o valor encontrado no plasma, ou seja, a concentração em solução, em mg L⁻¹; F_d o fator de diluição, utilizado o valor de 100 para os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K e Mg; V_f o volume final de 45 mL e m a massa em gramas.

Todos os elementos analisados, com exceção do Ca no MUC #379, apresentaram concentração da solução, encontrado no plasma, dentro dos valores estabelecidos na curva de calibração, inclusive nas amostras diluídas 100 vezes para a leitura dos metais Al, Ba, Ca, Fe, K e Mg.

O Limite de Detecção (LD) é respectivo a menor concentração de um analito que pode ser detectado com 99% de confiança e o Limite de Detecção do Método (LDM) leva em consideração a massa e o volume utilizado no método. Os limites de detecção (LDM) e quantificação do método (LQM) são apresentados na Tabela 5. Todos os valores, com exceção do Cd, encontraram-se acima do LQM. Para a determinação do LDM, sete réplicas de concentração conhecida devem ser preparadas a partir de CRM referentes aos elementos de estudo. O desvio padrão apresentado dos resultados na leitura é multiplicado pelo valor t-Student igual a 3,14 ($n = 7$) e seu resultado deve ser multiplicado pelo volume (45,0 mL) e dividido pela massa (1,0 g) do método.

Tabela 5 – Limite de Detecção do Método (considerando $V = 45 \text{ mL}$ e $m = 1,0 \text{ g}$) e Limite de Quantificação do método.

Elemento	LDM (mg kg^{-1})	LQM (mg kg^{-1})	Imprecisão (%)
Al	0,28	1,40	20
As	0,40	1,20	30
Cd	0,07	0,38	20
Cr	0,09	0,45	20
Cu	0,14	0,42	30
Fe	0,06	0,33	20
Mn	0,08	0,44	20
Ni	0,18	0,89	20
Pb	0,29	0,89	30
Sc	0,07	0,35	30
V	0,11	0,53	20
Zn	0,29	1,44	20

4.5. Geocronologia das Amostras

A datação e a taxa sedimentação foram realizadas pelo Laboratório de Espectrometria Gama (LEG) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) através da metodologia desenvolvida por Ferreira et al. (2015) e Figueira et al. (2007). Para isso, aproximadamente 10g de amostra previamente liofilizada e homogeneizada foi acondicionada em recipiente de polietileno cilíndrico e inserida no espectrômetro gama, constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) (EG&G ORTEC, modelos GMX25190P e GMX50P). Estes equipamentos possuem resolução medidas (FWHM) de 1,79 e 2,00 keV, respectivamente, para o pico de 1332,35 keV de ^{60}Co , eletrônica acoplada (alta tensão, circuito amplificador) e software MAESTRO versão 6.08.

Cada medição das amostras de sedimento no espectrômetro gama teve duração de 70.000 segundos e os picos utilizados foram de 46,2 keV para ^{210}Pb , 609,31 keV para ^{226}Ra e 661,673 keV para ^{137}Cs . De acordo com a descrição de

Figueira (2000) e Figueira et al. (2007), as amostras após seladas nos recipientes de polietileno, devem atingir o equilíbrio secular (em torno de 20 dias) entre o ^{226}Ra e seus filhos da série de decaimento (^{214}Pb e ^{214}Bi), dessa forma o pico de 609,31 keV é do filho ^{214}Bi , que é correspondente à atividade do ^{226}Ra .

O radioisótopo ^{210}Pb , de meia-vida de 22,6 anos, ocorre naturalmente da série de decaimento do ^{238}U (Figura 8). Uma fração do ^{222}Rn , produzida pelo decaimento do ^{226}Ra nas rochas escapa para a atmosfera onde decai para uma série de núclídeos até originar o ^{210}Pb . Este, também chamado de ^{210}Pb não suportado é depositado no sedimento a partir de *fallout* atmosférico. Dessa forma, o ^{210}Pb determinado representa a somatória entre o ^{210}Pb não suportado ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) e ^{210}Pb suportado pela matriz sedimentar ($^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$) e decai a uma taxa proporcional à sedimentação local. Assim, a diferença entre os núclídeos ^{210}Pb e ^{226}Ra é considerado o representante em excesso, ou seja o ^{210}Pb de origem atmosférica (Appleby and Oldfield, 1978).

Figura 8 – Série simplificada do decaimento radioativo do ^{238}U

Para calcular a geocronologia e as taxas de sedimentação, o modelo CRS (*Constant Rate of Supply*), assumindo aporte de ^{210}Pb constante e taxa de sedimentação variável (Appleby and Oldfield, 1978) foi utilizado a partir do desenvolvido por Ferreira et al. (2015) e Figueira (2007).

Para o Hemisfério Sul, a principal fonte de ^{137}Cs foi o *fallout* dos testes nucleares ocorridos na década de 60 (Figueira et al., 2006). Dessa forma, na região de estudo, o ^{137}Cs pode ser utilizado como um marcador estratigráfico do ano de 1963, que refere-se ao ano subsequente, considerado mundialmente, como o ano do máximo *fallout* radioativo dos testes nucleares. Dessa forma, o ^{137}Cs auxilia no cálculo das taxas de sedimentação de forma a corroborar com os valores de ^{210}Pb .

4.6. Controle de Qualidade para as análises de radionuclídeos

Como controle de qualidade, três CRM (IAEA-326, IAEA-327 e IAEA-385) foram utilizados. A precisão, demonstrada através do desvio padrão relativo (CV) e a veracidade, demonstrada pelo erro relativo (RE) são apresentados na Tabela 6. As atividades obtidas para ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs não ultrapassaram 8%, sendo possível a validação do método.

Tabela 6 – Atividades certificadas e medidas de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (Bq Kg^{-1}) nos materiais de referência certificados e respectivas precisão e exatidão.

Nuclídeo	CRM	Média Atividade certificada corrigida (Bq Kg^{-1})	Atividade medida (Bq Kg^{-1})	Precisão (%)	Exatidão (%)
^{210}Pb	IAEA-326	38,4	$39,79 \pm 1,22$	3,07	3,62
	IAEA-327	42,36	$43,17 \pm 1,33$	3,08	1,84
	IAEA-385	25,07	$25,16 \pm 1,23$	4,89	0,36
^{226}Ra	IAEA-326	32,45	$30,55 \pm 1,55$	4,91	5,86
	IAEA-327	33,95	$32,92 \pm 1,54$	4,68	3,03
	IAEA-385	22,59	$20,96 \pm 1,52$	7,25	7,22
	IAEA-326	-	-	-	-
^{137}Cs	IAEA-327	19,56	$19,34 \pm 1,11$	5,74	1,12
	IAEA-385	26,09	$26,66 \pm 1,03$	3,86	2,18

4.7. Determinação dos atributos geoquímicos

4.7.1. Calibração do equipamento Malvern e análises granulométricas

Devido à quantidade de sedimento, dois materiais foram escolhidos para fazer os testes no equipamento. As amostras (#14 e #54) foram coletadas no Complexo Estuarino de Santos e São Vicente dentro do projeto “Susceptibilidade e resiliência de sistemas estuarinos urbanos a mudanças globais: balanço hidro-sedimentar, elevação do nível do mar, resposta a eventos extremos (MugloEst)” (FAPESP 2011/50581-4).

Passaram pelo processo de liofilização e homogeneização e, cerca de 500 g de sedimento foi submetido a um processo de completa oxidação da matéria orgânica utilizando H_2O_2 (30%) e total remoção do carbonato de cálcio utilizando HCl (10%).

De modo a se obter dados comparáveis objetivando a calibração do equipamento Malvern Hydro 2000 e, o desenvolvimento de um protocolo para a análise granulométrica, ambos os materiais foram submetidos (6 réplicas) à metodologia desenvolvida por Suguio (1973), adaptada por Mahiques (1987). Este procedimento consiste na separação prévia do sedimento através de peneiramento úmido utilizando peneira de tamanho 63 μm . O material arenoso, retido na peneira, foi submetido ao peneiramento seco em peneiras com malhas de intervalos de 0,5 ϕ e, o material lamoso (silte + argila) foi colocado em suspensão em proveta graduada de 1000 mL com solução alcalinizante e propriedades tamponizantes ($1\text{ g Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), a fim de atuar como defloculante, para posterior pipetagem. Este procedimento é um método que se baseia na Lei de Stokes, seguindo o princípio das velocidades de decantação das partículas.

Em paralelo, as mesmas amostras foram analisadas pelo analisador de partícula Malvern Hydro 2000 (20 réplicas de cada amostra). Para isso, as amostras foram, também, submetidas a um processo de remoção da matéria orgânica e do carbonato e, adição do pirofosfato de sódio (2%) no dia anterior a leitura. O equipamento é baseado em medidas de difração a laser nos quais é possível analisar partículas entre nanômetros e milímetros. As amostras são introduzidas em meio aquoso até atingir um nível de obscuração ideal dado pelo equipamento (entre 10-20%). Mesmo com a adição de pirofosfato, a ação do ultrassom se faz necessária em desagregar as partículas mecanicamente. Dessa forma, testes foram realizados com a ação do ultrassom em 1 min, 5 min e 10 min antecedendo cada leitura. Além do tempo de ação do ultrassom, a frequência foi ajustada utilizando 30%, 50%, 70% e 100%.

A partir dos resultados obtidos, um teste-t foi realizado com os resultados de todas as frações (porcentagem de argila, silte, areia fina, média grossa) para verificar

a diferença entre diferentes tempos de ultrassom, e a utilização de 5 e 10 min não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) com o método adotado por Suguio (1973). Utilizando 1 min de ultrassom, a ação pareceu não ser eficiente em desagregar o sedimento, e os resultados apresentaram curvas nas quais a fração areia era superestimada. A frequência do ultrassom quando utilizada 100% em amostras arenosas era mais eficiente do que as frequências menores, porém utilizando esta frequência em amostras lamosas, corria-se o risco de danificar a estrutura dos grãos, superestimando, dessa forma, a fração argilosa. Empiricamente, devido a grande quantidade de amostras, a frequência de 70% foi escolhida de forma a satisfazer tanto amostras lamosas, quanto arenosas, tendo em vista que outras frequências aumentavam o erro ou para amostras lamosas ou para amostras arenosas.

Os índices de absorbância e refração dependem do material a ser analisado e do dispersante. Foram realizados testes modificando os índices empiricamente baseado em diversos autores (e.g., Kowalenko and Babuin, 2013; Scott-Jackson and Walkington, 2005; Sperazza et al., 2004). Os resultados não apresentaram diferenças significativas, dessa forma, a aproximação escolhida para os índices de absorbância e refração foram das equações *Fraunhofer* (índice refrativo = 0; absorção = 0), que levam em conta partículas opacas e água como dispersante (índice refrativo = 1,33).

Esta aproximação é mais adequada para partículas maiores ($> 50\mu\text{m}$), o que pode ser verificado pela diferença entre a porcentagem de argila que, no equipamento é subestimada, comparada a metodologia de Suguio (1973) (Tabela 7), porém a porcentagem de lama permaneceu muito similar entre as metodologias, o que mostra um dado satisfatório para estudos geoquímicos.

Tabela 7 – Composição em porcentagem nas frações areia, silte, argila e a soma de silte e argila (Lama) nos dois métodos utilizados.

	Classificação	Malvern	Pipetagem
14	Areia	33,2%	33,7%
	Silte	59,1%	49,5%
	Argila	7,7%	16,7%
	Lama	66,8%	66,3%
	Φ médio	3,67	4,5
	Grau de seleção	1,38	1,68
54	Areia	40,2%	42,5%
	Silte	48,16%	32,0%
	Argila	11,6%	23,2%
	Lama	59,8%	55,1%
	Φ médio	3,83	4,33
	Grau de seleção	1,83	1,88

Além dos dois materiais analisados, mais um material (#63) foi desenvolvido objetivando reprodutibilidade do método entre analistas diferentes. Dessa forma, apenas uma fração ($\Phi = 3,5$) foi previamente separada utilizando as peneiras 88 μm e 63 μm . Foram realizadas 10 réplicas com 5 analistas diferentes (Figura 9). Os resultados apresentaram baixa variação, com as réplicas apresentando valores abaixo de $\pm 1\sigma$. Os resultados deveriam mostrar valores próximos a 0% de partículas menores de 63 μm e uma distribuição normal entre os valores das peneiras escolhidas, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9 – Distribuição das frequências em cada fração (μm) do padrão de 2° ordem #63 em 5 réplicas realizadas por analistas diferentes.

A partir das conclusões acima, foi possível desenvolver um protocolo para análises granulométricas, que se encontra no Apêndice A.

4.7.2. Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$

A determinação do Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram divididos em duas análises. Para a determinação do C_{org} , a fração inorgânica, ou seja, o CaCO_3 , foi removida utilizando HCl 10% visto que este é um interferente. No caso da determinação do NT e o $\delta^{15}\text{N}$, esta etapa não foi realizada, visto que a acidificação pode alterar a razão isotópica de nitrogênio (Ryba e Burgess, 2002). Após o tratamento das amostras, o sedimento foi acondicionado em cápsulas de estanho e submetido ao analisador elementar Costech Instruments Elemental Combustion System acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica (EA-IRMS).

4.8. Análises estatísticas e Avaliação dos dados

Técnicas estatísticas foram aplicadas a partir dos resultados obtidos. A análise de correlação de Pearson e o teste não-paramétrico de Mann-Whitney foram utilizados em todos os dados obtidos das amostras superficiais, incluindo o topo de todos os MUCs analisados. As técnicas multivariadas de análise de componentes principais e análise de discriminantes foram aplicadas nos resultados de metais obtidos nos MUCs.

Mesmo que as análises estatísticas multivariadas foram realizadas com viés exploratório, algumas premissas são relevantes no âmbito da esfericidade dos dados para evitar superestimar/subestimar os resultados. Primeiramente, tanto a PCA, quanto às estatísticas bivariadas utilizadas são extremamente sensíveis a presença de *outliers* (Kassambara, 2017). Dessa forma, o intervalo interquartil (IQR) foi utilizado e, os valores que superaram este intervalo foram retirados da análise.

$$Q_1 - (1,5.IQR) < [M] < Q_3 + (1,5.IQR)$$

Onde, Q_1 o primeiro quartil, Q_3 o terceiro quartil; $IQR = |Q_3 - Q_1|$ e $[M]$ a concentração de cada metal em cada amostra.

É importante que todas as variáveis sejam independentes, evitando a multicolinearidade, e apresentem distribuição normal para os testes paramétricos.

Tendo em vista a diferença de escala entre os metais analisados, a matriz de correlação foi utilizada na PCA, no lugar da matriz de covariância, e para as equações da LDA, os dados devem ser padronizados e centralizados. Além disso, na LDA, as amostras dentro dos grupos pré-definidos não devem diferenciar significativamente (Greenwood, 1969). Os critérios de seleção de quantas componentes utilizar normalmente é arbitrário e, este estudo optou o critério de (Kaiser, 1958), respectivo a um autovalor maior que 1 e uma soma de contribuições maior de 75%, visto que indica que a PC apresentou maior variância do que uma única variável original padronizada.

Todas as análises estatísticas foram desenvolvidas utilizando o Software R v. 1.2.5019 (RCoreTeam, 2017), utilizando o pacote “MASS” (Venables and Ripley, 2002)

para a Análise de Discriminantes Linear, os pacotes “FactoMineR” e “factoextra” (Kassambara and Mundt, 2019; Le et al., 2008) para desenvolver a Análise de Componentes Principais e o “ggplot2” (Wickham et al., 2016) para a confecção das imagens.

Tendo em vista a variabilidade natural dos metais, que normalmente é dependente da distribuição do tamanho de grão e das propriedades geológicas locais (e.g., Hernández-Crespo and Martín, 2015; Jiang et al., 2013), o FE, primeiramente proposto por Zoller et al. (1974), é amplamente utilizado em estudos ambientais (e.g., Gao et al., 2018; Kim et al., 2020; Pignotti et al., 2018; Sharifinia et al., 2018) devido a sua formulação matemática que possibilita a normalização dos dados de concentração, levando em consideração o tamanho do grão e o nível basal. Pode ser calculado pela seguinte equação

$$FE = \frac{\left(\frac{[Me]}{[X]}\right)_{Amostra}}{\left(\frac{[Me]}{[X]}\right)_{Base}}$$

Onde [Me] é a concentração do metal de interesse e [X] a concentração do elemento normalizador. O elemento normalizador deve ser um elemento litogênico, não apresentar origem antropogênica, ser conservativo, ou seja, não participar de processos de diagênese recente e, associado ao tamanho de grão (Dias and Prudêncio, 2008; UNEP, 1995). Como os níveis de V atendem a estes requisitos (e.g., Evans et al., 2010; Shaheen et al., 2019; Wisawapipat e Kretzschmar, 2017), para este estudo, os níveis de vanádio foram utilizados como normalizadores e, devido à ausência da geocronologia das colunas sedimentares da região sul do Brasil, optou-se por padronizar a última camada dos MUCs como níveis basais.

5. Resultados

5.1. Níveis de metais e semimetais

Todos os resultados dos elementos analisados por ICP-OES nos MUCs encontram-se nas Tabelas A1 a A17 do ANEXO A e os perfis verticais dos elementos potencialmente contaminantes As, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn nas Figura 10 a Figura 15.

Os perfis verticais destes elementos foram inseridos nos gráficos junto ao V. Este elemento pode ser considerado um elemento *proxy* de tamanho de grão, visto que não é considerado um contaminante, é conservativo, ligado aos argilominerais e litogênico (Herut and Sandler, 2006; Kim et al., 2017; UNEP, 1995).

Dos perfis verticais, observa-se que todas as concentrações não apresentaram grandes variações ao longo da coluna sedimentar e, pequenas variações são acompanhadas, também, da variação do V, ou seja, atribuídas às diferenças no tamanho de grão entre as camadas.

Figura 10 – Perfis verticais da concentração de As e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta

Figura 11 – Perfis verticais da concentração de Cu e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta

Figura 12 – Perfis verticais da concentração de Cr e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta

Figura 13 – Perfis verticais da concentração de Ni e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta

Figura 14 – Perfis verticais da concentração de Pb e V(mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta

Figura 15 – Perfis verticais da concentração de Zn e V (mg kg^{-1}) pela profundidade (cm) nos MUCs coletados nas duas campanhas de coleta

5.2. Níveis de Hg

Os níveis encontrados de Hg nas colunas sedimentares e na amostra de superfície (#372) da região sudeste do Brasil encontram-se na Tabela 8. As amostras analisadas nos últimos centímetros de todas as colunas sedimentares apresentaram valores abaixo do LQM = $18 \mu\text{g kg}^{-1}$ ($m = 0,6 \text{ g}$, $v = 45 \text{ mL}$).

Tabela 8 – Níveis de Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$) analisado nas estações oceanográficas do sudeste do Brasil

Prof (cm)	367	368	369	370	372	373	377	378	379
0	73	77	108	42	102	*	*	*	*
2	74	83	88	43		*	*	*	*
4	78	73	92	*		*	*	*	*
6	71	73	97	*		66	*	*	*
8	74	72	97	*		*	*	*	*
10	70	75	102	*		81	83	*	*
12	74	90	89	*		81	*	*	*
14	78	61		*		*	*	*	*
16	78	71		*		*	*	*	*
18	87	69		62		*	*	*	*
20	67	101		99		*	*	*	*
Base	*	*	*	*		*	*	*	*

* Concentrações abaixo do Limite de Quantificação do método ($< 18 \mu\text{g kg}^{-1}$)

5.3. Atributos Geoquímicos

Os resultados de granulometria nas colunas da primeira campanha são apresentados por classes na Figura 16. Os valores individuais de cada MUC são apresentados nas Tabelas 18A a 29A do ANEXO B. Resultados de COT, CaCO_3 , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e NT são apresentados nas Tabelas 30A a 44A do ANEXO B.

Elementos normalizadores *proxy* de tamanho de partícula devem ser elementos sem influência antropogênica e ser ligados aos argilominerais (e.g., Herut and Sandler, 2006; Kim et al., 2019; UNEP, 1995). Para verificar a efetividade dos

elementos normalizadores, o Al, Fe e V foram avaliados junto ao conteúdo de lama (silte + argila), e ao carbono orgânico total (COT), que também é associado ao material fino. A matriz de correlação contém a densidade de cada um destes parâmetros, bem como os gráficos de dispersão e a correlação dos valores medidos em todas as amostras analisadas (Figura 17). A correlação para todos os pares analisados foi significativa ($\alpha = 0,05$) e, o Fe e o V apresentaram maiores valores de correlação, sendo considerados normalizadores para este trabalho.

Figura 16 – Distribuição em porcentagem (%) das classes granulométricas nas camadas de cada MUC da primeira campanha

Figura 17 – Matriz de correlação dos elementos normalizadores Al, Fe e V (mg kg^{-1}) com o conteúdo de lama (Finos) e carbono orgânico total (COT, %) em todas as amostras. Os gráficos centrais mostram a densidade dos resultados e a presença de *** indica a significância da análise ($\alpha = 0,05$).

5.4. Geocronologia

A datação correspondente a cada camada em cada MUC, calculada pelo modelo CRS é apresentada na Tabela 9. Apenas os resultados da primeira campanha de coleta foram obtidos

Tabela 9 – Geocronologia correspondente a cada camada (z) de cada MUC coletado

367		368		370		373		377		378		379	
z(cm)	Ano	z (cm)	Ano	z(cm)	Ano	z (cm)	Ano	z (cm)	Ano	z (cm)	Ano	z (cm)	Ano
0	2017	0	2017	0	2017	0	2017	0	2017	0	2017	0	2017
2	2015	2	2014	2	2015	2	2013	2	2009	2	2009	2	2006
4	2012	4	2010	4	2013	4	2010	4	2001	4	2002	4	1996
6	2009	6	2007	6	2011	6	2008	6	1992	6	1996	6	1989
8	2006	8	2002	8	2009	8	2006	8	1984	8	1991	8	1983
10	2002	10	1996	10	2006	10	2003	10	1976	10	1986	10	1978
12	1997	12	1989	12	2004	12	2001	12	1967	12	1982	12	1972
14	1993	14	1980	14	2001	14	1998	14	1959	14	1978	14	1966
16	1988	16	1968	16	1998	16	1995	16	1950	16	1974	16	1959
18	1982	18	1953	18	1994	18	1990	18	1942	18	1971	18	1951
20	1976	20	1935	20	1990	20	1984	20	1933	20	1969	20	1939
22	1970	22	1914	22	1985	22	1976	22	1924	22	1966	22	1925
24	1963	24	1889	24	1980	24	1967	24	1915	24	1964	24	1908
26	1955	26	1859	26	1975	26	1955	26	1906	26	1962	26	1886
28	1948	28	1825	28	1968	28	1942	28	1897	28	1960	28	1860
30	1940			30	1961	30	1925	30	1888	30	1959		
32	1931			32	1953	32	1905	32	1879	32	1957		
34	1922			34	1944	34	1883	34	1870	34	1955		
				36	1934	36	1857	36	1861	36	1953		
				38	1923	38	1827	38	1852	38	1950		
				40	1911	40	1793	40	1842	40	1948		
				42	1897			42	1833	42	1945		
				44	1883					44	1942		
				46	1867					46	1938		
				48	1850					48	1934		
				50	1832					50	1930		
				52	1812					52	1924		
				54	1790								

6. Tratamento dos Dados e Discussão

Este capítulo abordará quatro subcapítulos de discussão a partir dos resultados obtidos. Cada subcapítulo trata de uma abordagem específica, utilizando amostras diferentes que serão esclarecidas no início de cada tópico.

6.1. Avaliação da influência do Rio de La Plata na Plataforma Continental Brasileira

Para este item todos os resultados de metais e As obtidos (exceção do Hg), tanto da primeira, quanto a segunda campanha, foram utilizados. A discussão se divide tratando primeiro de uma avaliação superficial e, depois usando todas as amostras coletadas.

De acordo com a sequência geoquímica de intemperismo de Jackson (Jackson et al., 1948), os minerais mais resistentes ao intemperismo químico seguem uma ordem na qual a caulinita é mais resistente que a montmorilonita (esmectitas) e a illita. A caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) é considerada um argilomineral do grupo dos filossilicatos que é composta de 1 camada tetraédrica (Te) e 1 octaédrica (Oc), dando caráter de um mineral 1:1 (Te-Oc), ou seja, normalmente é um mineral abundante em sedimentos oceânicos de baixas latitudes onde a fonte continental é fortemente afetada pelo intemperismo químico, causando a hidrólise total dos minerais primários (Biscaye, 1965; Bleam, 2017; Petschick et al., 1996). Por outro lado, a illita ($\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) e a montmorilonita são considerados argilominerais filossilicatos expansivos 2:1 (Te-Oc-Te), ou seja apresentam menor resistência ao intemperismo químico, sendo formados em locais com menor disponibilidade de agentes intempéricos (Bleam, 2017).

Alguns estudos vêm comprovando a presença notória de illita e montmorilonita na região do Rio Grande do Sul e no estuário do Rio de La Plata (e.g., Campos et al., 2008; Corrêa et al., 2014; Costa and Ramos, 1983). Nesta região, a illita encontrada no sedimento marinho, que é formada no continente, é produto do intemperismo de

minerais primários nas bacias hidrográficas do sul do Brasil, que são os rios que formam a Lagoa dos Patos e fazem parte da Bacia do Rio de La Plata (Campos et al., 2008). Já as esmectitas são formadas pela alteração de rochas vulcânicas, provavelmente provenientes da Planície Magmática do Paraná (Fagel et al., 2017). Dessa forma, a presença de caulinita em altas latitudes da plataforma continental brasileira indica o transporte desta pela CB, e a presença de illita/montmorilonita em baixas latitudes, o transporte destas pela CCB.

Como razões elementares e/ou mineralógicas são boas ferramentas para estudos de inferências de fonte (Govin et al., 2012; Razik et al., 2015) e, devido ao alto conteúdo de Al em caulinitas e, K em illitas, valores de $\ln(\text{Al/K})$ nas amostras de sedimento superficial de ambas coletas foram calculados e são apresentados na Figura 18. A média de valores da região sudeste (1,39) foi claramente maior que a região sul (0,85). Para verificar se há diferenças significativas entre as estações, o teste de Mann-Whitney foi realizado uma vez que os dados não apresentam distribuição normal (Shapiro-Wilk, $p < 0,05$). Os resultados apresentaram $p < 0,05$, ou seja, há diferença entre os conjuntos amostrais e a razão Al/K da região sudeste é maior e, estatisticamente significativa ($\alpha = 0,05$) que os dados da região sul do Brasil, mostrando que a região sudeste do Brasil, apresenta maior teor de Al em relação ao K, sugerindo um maior conteúdo de caulinita em relação à illita.

Figura 18 – Valores de $\ln(\text{Al/K})$ nas amostras superficiais coletadas na plataforma continental sul (cinza) e sudeste do Brasil (preto)

Resultados da análise de discriminantes (Figura 19, Tabela 10), utilizando os resultados das amostras superficiais mostraram a distinção das duas regiões, com taxa de erro igual a 0%, significando que todas as amostras se enquadraram no grupo designado. Dessa forma, esta análise apresentou também, estatisticamente, que as amostras do sul se distinguem das amostras do sudeste.

Figura 19 – Frequência de ocorrência dos escores da Análise de Discriminantes

Tabela 10 – Matriz de confusão apresentando a discriminação das amostras nos grupos

	Sudeste	Sul
Sudeste	9	0
Sul	0	23
Total	9	23
Número de Acertos	9	23
Proporção de Acertos	1	1

Diversos estudos têm reportado a região limítrofe da influência do Rio de la Plata, que corroboram com os resultados obtidos. Nagai et al. (2014) e Campos et al. (2008) utilizando dados mineralógicos, reportaram que a Pluma do Rio de la Plata diminui sua influência a partir da região do Cabo de Santa Marta. Assim como estes, (Mahiques et al., 2008, 2004; Piola et al., 2000), através da utilização de isótopos de

Pb e Nd e dados de matéria orgânica, afirmaram em seus estudos que a região entre 24 - 28°S representa uma zona de transição da influência desta pluma.

Na Figura 20 é apresentada a análise de discriminantes realizada nos dados padronizados obtidos de todos os MUCs coletados nas duas campanhas e na Tabela 11 os coeficientes da análise de discriminantes linear, que foram responsáveis pela distribuição encontrada. Os MUCs #379 e #581 foram os que mais se diferenciaram, apresentando maiores valores para a LD1. Ambas as colunas apresentaram altos teores de carbonato de cálcio em comparação aos outros. O maior coeficiente de Ca (9,5) da LD1 mostra que este elemento foi um dos fatores que mais influenciaram na separação deste MUCs.

Figura 20 – Distribuição dos MUCs nas componentes resultantes da Análise de Discriminantes (erro = 0,047)

Tabela 11 – Coeficientes da análise de discriminantes linear

Elemento	LD1	LD2
Al	-0,4	0,0
As	-0,5	-0,6
Ba	-0,4	-0,5
Ca	9,5	-1,5
Cr	7,3	1,7
Cu	-0,7	-2,3
Fe	-1,1	-0,1
K	1,4	1,6
Mg	0,0	0,6
Mn	0,4	0,0
Ni	-1,9	2,8
P	-0,6	-0,2
Pb	-0,7	-1,0
Sc	-0,7	-0,9
Sr	0,5	0,3
V	-3,3	-4,5
Zn	0,2	4,2

Ambas as análises mostraram uma diferenciação dos MUCs, porém a análise junto aos MUC #379 e #581, devido ao alto conteúdo de CaCO_3 distorceu a análise. Dessa forma, uma nova análise foi realizada retirando estes MUCs (Figura 21). A taxa de erro apresentou-se menor (taxa de erro = 0,027), significando que os dados inseridos foram designados aos grupos estabelecidos, ou seja, maior parte dos dados correspondeu aos próprios MUCs.

As estações oceanográficas respectivas à região sul do Brasil se agruparam com baixos valores na LD2 e altos valores na LD1. Já as estações na região sudeste se mostraram mais dispersos. De acordo com Mahiques et al. (2020), na região sudeste do Brasil, há a distinção de três regiões de *mudbelts*, cujas fontes se diferenciam. O #378 apresenta influência da CB, tendo as massas de água AT e ACAS, o que apresentaria uma influência mais marcadamente marinha. Os valores deste MUC na equação discriminante 1 resultaram em valores negativos, provavelmente influenciados pelo coeficiente do Ca (-8,3, **Tabela 12**) e ao baixo conteúdo de ilita, dado pelo coeficiente do K (-0,3).

O #373 e o #377 uma influência do Rio de la Plata, apresentando valores intermediários na LD1 e na LD2. O restante dos MUCs (#367, #368, #369, #370 e #372) apresenta influência local, sendo Baía de Paranaguá, Babitonga ou Itajaí. Estes MUCs apresentaram altos valores tanto para a LD2 como a LD1, que ambas apresentam coeficientes positivos para os elementos ligados a origem terrígena.

As amostras localizadas na região sul do Brasil, mostraram altos valores de LD1, e a diferenciação entre os MUCs com influência local ocorreu na LD2, onde os valores de Al, Sr e Zn se destacaram com os maiores coeficientes. Isto sugere que além do menor conteúdo de caulinita em relação à illita, as amostras do sudeste são mais heterogêneas entre si, com fontes difusas e as amostras do sul apresentaram-se mais homogêneas, sendo a sua principal fonte o Rio de la Plata.

Figura 21 – Distribuição dos MUCs nas componentes resultantes da Análise de Discriminantes sem os MUCs #379 e #581 (erro = 0,027)

Tabela 12 – Coeficientes da análise de discriminantes linear sem os MUCs #379 e #581

Elemento	LD1	LD2
Al	0,1	4,2
As	1,7	1,6
Ba	0,7	-0,1
Ca	-8,3	-1,1
Cr	-3,3	2,3
Cu	1,2	-4,6
Fe	0,6	-1,0
K	-3,0	-1,5
Mg	0,6	0,3
Mn	-0,7	-0,5
Ni	-2,0	-3,3
P	0,9	-0,9
Pb	0,8	1,2
Sc	1,1	-0,9
Sr	8,5	5,1
V	4,6	-3,1
Zn	-3,1	4,0

Distinguindo os MUCs de acordo com as conclusões de Mahiques et al. (2020), no qual os MUCs #367, #368, #369, #370 e #372 apresentam influência local, o #373, #377 e todas do sul do Brasil, uma influência do Rio de la Plata e, os MUCs #378 e #379 da Corrente do Brasil, a LDA foi calculada inserindo estes grupos com o nomes “Local”, “RdLP” e “CB”, respectivamente (Figura 22, Tabela 13). A análise apresentou uma taxa de erro de 0,012%, significando as amostras se agruparam dentro dos grupos designados, sendo que a LD1 apresentou proporção de 76% da contribuição, e a LD2 com 23% da proporção. Seguem as equações encontradas:

$$\begin{aligned}
 LD1 = & \mathbf{0,8[Al]} + 0,73[As] + 0,6[Ba] - \mathbf{7,1[Ca]} - 0,2[Cr] - 2,5[Cu] + \mathbf{1,5[Fe]} - \mathbf{1,7[K]} \\
 & + 1,3[Mg] - 1,0[Mn] - 1,8[Ni] - 0,5[P] - 0,2[Pb] - 0,2[Sc] + 4,9[Sr] \\
 & - 1,5[V] + 3,7[Zn]
 \end{aligned}$$

$$LD2 = -0,9[Al] - 0,7[As] - 0,2[Ba] + 0,1[Ca] - 7,3[Cr] + 0,8[Cu] - 0,8[Fe] + 0,7[K] \\ - 0,4[Mg] - 0,4[Mn] - 2,2[Ni] - 0,3[P] - 1,4[Pb] + 1,5[Sc] + 6,6[Sr] \\ - 3,2[V] + 3,2[Zn]$$

Dos coeficientes dados pela LDA, destacam-se os elementos Al, Ca, Fe e K, no qual o Al e o Fe apresentaram maiores coeficientes na LD1, e negativos na LD2 e, o K e o Ca apresentaram coeficientes positivos na LD2 e negativos na LD1. Estes valores ainda mostram uma maior influência terrígena nos altos valores de LD1, no caso das estações denominadas “Locais” e uma influência mais marinha nos baixos valores de LD1 e LD2 nas estações com influência da CB. Mais uma vez os coeficientes de Al e K diferenciam as amostras, apresentando maiores coeficientes de K para amostras provenientes do Rio de la Plata, principalmente dado na LD2.

Estes resultados mostraram mais uma vez que os dados obtidos corroboram com outros estudos já mencionados (Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2008, 2004; Nagai et al., 2014) no qual o Rio de la Plata tem a sua influência até a região do Cabo de Santa Marta, sendo que após esta latitude, a região apresenta fontes adicionais, representando uma zona de transição e, ao estudo mais recente realizado por Mahiques et al. (2020) separando possíveis fontes na região do sudeste do Brasil.

Vale ressaltar que mesmo apresentando as mesmas conclusões, a utilização da análise de discriminantes em resultados elementares de metais possibilitou uma interpretação muito similar a outros estudos utilizando outras ferramentas mais assertivas e/ou custosas, como os isótopos de Pb e Nd (e.g., Mahiques et al., 2008) e a mineralogia (e.g., Campos et al., 2008; Nagai et al., 2014).

Figura 22 – Localização das estações oceanográficas com a distinção entre fontes dada pela LDA

Tabela 13 – matriz de confusão da análise de discriminantes com a inserção dos grupos definidos por Mahiques et al. (2020)

	CB	Local	RdLP
CB	27	0	0
Local	0	69	1
RdLP	1	1	156
Total	28	70	157
Número de acertos	27	69	156
Proporção de acertos	0,9643	0,9857	0,9936

6.2. Avaliação da contaminação na Plataforma Continental

Neste item, para uma avaliação espacial da contaminação por metais e As na Plataforma Continental, primeiramente uma avaliação de todas as amostras superficiais e o topo de cada MUC são avaliados. Devido à utilização dos valores de *background* previamente mencionados no cálculo do FE, todos os MUCs foram utilizados. Por fim, a análise de Hg foi realizada apenas dos MUCs da primeira campanha de coleta (até a camada de 20 cm), sendo assim, apenas estes serão abordados nesta discussão.

Avaliando a concentração das amostras superficiais, todos os elementos analisados apresentaram de uma forma geral baixos valores comparados a regiões costeiras/estuarinas adjacentes (e.g., Bueno et al., 2016; Choueri et al., 2009; Kim et al., 2019; Tramonte et al., 2016), com exceção do As, que apresentou valores excedendo o Nível 1 do CONAMA 454/2012 nas amostras # 580 (23,7 mg kg⁻¹) e # 581 (32,9 mg kg⁻¹).

O arsênio é um metaloide com múltiplos estados de oxidação, sendo os mais comuns de valência +3 e +5. Os grupos minerais de As são divididos em arsenatos (AsO₄³⁻), arsenosulfetos como o realgar (As₄S₄) e o auripigmento (As₂S₃) e o mineral mais comum arsenopirita (FeAsS) (Day, 2006). Como sua diagênese é fortemente associada às condições redox do meio (e.g., Mirlean et al., 2012; Reimann et al., 2009;

Smedley and Kinniburgh, 2002), este elemento apresenta grande afinidade com os óxidos de Fe e Mn e, devido a sua valência, pode realizar diadoquia, substituindo os elementos Fe^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} e Ti^{4+} na estrutura cristalina dos minerais.

Uma avaliação estatística bivariada foi realizada através da matriz de correlação de Pearson (Tabela 14). A baixa e não significativa ($p > 0,05$) correlação do As com o Fe ($r = 0,29$), Al ($r = 0,07$) e o conteúdo de lama ($r = 0,09$) é um indicativo de que o As não encontra-se ligado a estrutura cristalina de argilominerais, mas sim, ligado ao P ($r = 0,74$) e aos carbonatos ($r = 0,74$), representados pela alta e significativa correlação com Ca ($r = 0,71$), Sr ($r = 0,62$) e os próprios carbonatos ($r = 0,74$). Existem diversos estudos reportando a habilidade dos bioclastos calcários em remover As da coluna de água, sedimentando e ficando fortemente retido em sedimento (e.g., Mirlean et al., 2011; Romero, 2004). Mesmo que a extensão de sorção dos arsenatos em carbonatos seja ainda desconhecida, a adsorção de fosfatos, que podem ser substituídos pelo As, em calcitas e aragonitas já foi bem descrita por Millero et al. (2001).

Este elemento é amplamente discutido no Brasil, tendo em vista que algumas formações geológicas são enriquecidas em As (e.g., Angeli et al., 2019; Mirlean et al., 2012). Os níveis de aceitação de As em atividades de dragagem aumentaram na regulamentação brasileira em 2012. A resolução CONAMA 344/2004 foi revogada e a resolução CONAMA 454/2012 tomou seu lugar modificando os níveis de 8,2 para 19 mg kg^{-1} em ambientes marinhos. Mesmo que os níveis encontrados foram acima da legislação, estudos confirmam que normalmente há um aumento de As do ambiente terrestre para o marinho em outras partes do mundo (Reimann et al., 2009), fazendo com que o oceano seja um importante sorvedouro de As.

Tabela 14 – Matriz de correlação de Pearson ($\alpha = 0,05$) entre os elementos analisados nas amostras superficiais. Valores em negrito indicam correlação de Pearson maior que 0,70

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn	%Lama	CaCO ₃
Al		*		*											*				*
As	0,07		*		*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*	*	
Ba	0,96	0,16		*											*				*
Ca	-0,19	0,71	-0,08		*	*	*	*	*	*	*		*	*		*	*	*	
Cr	0,88	0,31	0,85	0,06											*				*
Cu	0,86	-0,03	0,81	-0,33	0,85														
Fe	0,88	0,29	0,84	0,03	0,98	0,85									*				*
K	0,77	-0,05	0,67	-0,20	0,88	0,87	0,89								*				*
Mg	0,77	0,31	0,70	0,12	0,92	0,71	0,94	0,87							*				*
Mn	0,59	0,22	0,55	0,07	0,71	0,52	0,73	0,69	0,85						*				*
Ni	0,83	0,11	0,77	-0,07	0,96	0,85	0,95	0,95	0,91	0,71					*				*
P	0,44	0,74	0,51	0,50	0,69	0,41	0,69	0,41	0,65	0,45	0,55								
Pb	0,81	0,12	0,79	-0,24	0,89	0,94	0,86	0,84	0,72	0,53	0,86	0,48			*				*
Sc	0,90	-0,05	0,80	-0,26	0,91	0,93	0,92	0,94	0,85	0,65	0,93	0,39	0,87		*				*
Sr	-0,24	0,62	-0,12	0,97	-0,04	-0,37	-0,07	-0,30	0,00	-0,06	-0,18	0,45	-0,31	-0,32		*	*	*	
V	0,92	0,32	0,89	-0,02	0,97	0,89	0,96	0,82	0,86	0,64	0,90	0,66	0,91	0,90	-0,10				*
Zn	0,92	0,04	0,88	-0,17	0,94	0,93	0,91	0,89	0,81	0,62	0,93	0,46	0,93	0,94	-0,24	0,94			*
%Lama	0,48	0,09	0,42	0,11	0,68	0,64	0,68	0,69	0,62	0,43	0,70	0,44	0,64	0,68	0,09	0,63	0,65		*
CaCO ₃	-0,27	0,74	-0,17	0,95	0,00	-0,40	-0,03	-0,28	0,06	0,00	-0,14	0,52	-0,28	-0,32	0,94	-0,08	-0,26	0,06	
COT (%)	0,51	-0,15	0,46	-0,40	0,58	0,79	0,56	0,70	0,46	0,41	0,63	0,25	0,73	0,68	-0,41	0,60	0,64	0,66	-0,46

* estatisticamente não significativo ($p > 0.05$)

Mesmo apresentando baixas concentrações, o fator de enriquecimento (FE) foi calculado a fim de se verificar a existência de um enriquecimento dos metais ao longo das colunas sedimentares. Os resultados na forma de *boxplot* são apresentados na Figura 23 e Figura 24. A alta curtose (curvas leptocúrticas) de grande parte dos metais teve como consequência um grande número de *outliers*. As colunas analisadas apresentaram valores homogêneos em relação à base, com médias em torno de 1 e baixa variação, em magnitude, comparado a regiões costeiras/estuarinas (e.g., Diop et al., 2015; Kim et al., 2016; Varol, 2011), com valores semelhantes aos encontrados em outras plataformas continentais (e.g., Chen et al., 2014; Jesus et al., 2010) e, até mesmo a locais costeiros não contaminados (e.g., Kim et al., 2018b; Al Rashdi et al., 2015; Song et al., 2014).

De acordo com Andrews e Sutherland (2004), valores de FE abaixo de 2 indicam ausência de contaminação, porém a análise do FE em colunas sedimentares possibilita a avaliação da introdução deste elemento ao longo do tempo, mesmo que os metais não apresentem níveis alarmantes.

Nas Figura 25 a Figura 30, são apresentados os perfis verticais dos fatores de enriquecimentos dos elementos potencialmente contaminantes As, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, com suas respectivas médias móveis e área de predição ($\alpha = 0,05$) a partir de uma regressão polinomial. Mesmo com baixos valores de FE e as pequenas variações ponto a ponto, grande parte das colunas analisadas apresentaram uma tendência de aumento dos valores ao longo do tempo. Dessa forma, os valores apresentados não mostraram enriquecimento, porém não se pode descartar a influencia antropogênica destas colunas.

Figura 23 – *Boxplot* com os Fatores de Enriquecimento de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dos MUCs da região sudeste do Brasil

Figura 24 – *Boxplot* com os Fatores de Enriquecimento de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn dos MUCs da região sul do Brasil

Figura 25 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do As em todas as colunas analisadas

Figura 26 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Cu em todas as colunas analisadas

Figura 27 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Cr em todas as colunas analisadas

Figura 28 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Ni em todas as colunas analisadas

Figura 29 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Pb em todas as colunas analisadas

Figura 30 – Perfis verticais dos fatores de enriquecimento do Zn em todas as colunas analisadas

Além dos elementos acima citados, o Hg também é considerado um elemento tóxico devido a sua persistência, não possuir função biológica conhecida e potencial risco de biomagnificação ao longo da teia trófica (Gao et al., 2016; Shi et al., 2005; Syversen and Kaur, 2012).

Naturalmente, este elemento é originário da desgaseificação da crosta terrestre através de vulcões e, as emissões primárias no sistema continente/oceano/atmosfera envolvem transferências da litosfera através de uma componente natural de intemperismo e vulcanismos e, uma adição da componente antropogênica através da combustão de combustíveis fósseis, queimadas e mineração (Boening, 2000; Selin et al., 2008). É um elemento líquido em temperatura ambiente, fazendo com que o transporte atmosférico de mercúrio elemental (Hg^0) represente a maior forma de transporte na deposição global (Boening, 2000). Com um tempo de residência entre alguns meses a anos ($1,1 \pm 0,3$ anos; Selin et al., 2008) na atmosfera, somado à evaporação de Hg^0 dos oceanos para a atmosfera, é um elemento que pode se dispersar facilmente pelo globo (Lamborg et al., 2016; Selin et al., 2008).

O Hg foi encontrado principalmente nos MUCs #367, #368, #369 e #370, apresentando alguns valores isolados nos MUCs #373 e #377 e apenas valores abaixo do LQM, no #378 e #379. O valor regulado pela legislação brasileira estabelece níveis respectivos a 0,3 e 1 mg kg^{-1} para os níveis 1 e 2. Nenhum valor obtido excedeu os níveis do CONAMA 454/2012, ou seja, os níveis encontrados não apresentam potencial para efeitos adversos à biota.

Uma comparação com outras regiões do Brasil e do mundo foi realizada (Tabela 15). A região de *mudbelts* da plataforma continental sudeste brasileira apresentou valores máximos maiores que os reportados em regiões portuárias do Brasil (Buruaem et al., 2012), da Bacia de Campos (Araujo et al., 2017) e, da costa oeste da América do Norte (Fleck et al., 2016), porém inferiores que aos reportados na China (Gao et al., 2016) e na Itália (Scanu et al., 2016). Apresentando uma origem essencialmente atmosférica, excluindo fontes locais como é o caso da China e da

Itália, estes resultados sugerem que os locais de *mudbelts*, por apresentarem concentrações maiores que regiões portuárias, são regiões com um potencial para retenção deste elemento.

Tabela 15 – Comparação das concentrações de Hg (mg kg^{-1}) da plataforma continental sudeste brasileira com outras regiões do Brasil e do mundo

Região	Intervalo (mg kg^{-1})	Referência
Porto de Mucuripe - Brasil	< 0,03 – 0,04	Buruaem et al. (2012)
Porto de Pecém - Brasil	< 0,03 – 0,04	Buruaem et al. (2012)
Rio Yellow – China	0,005 – 2,663	Gao et al. (2016)
Bacia de Campos - Brasil	0,002 – 0,052	Araujo et al. (2017)
Mar de Tyrrhenian – Italia	0,03 – 2,2	Scanu et al. (2016)
Costa Oeste America Norte	< 0,01 – 0,030	Fleck et al. (2016)
Plataforma continental Sudeste Brasileira	< 0,018 – 0,11	Este estudo

Na Figura 31 é apresentada a localização dos MUCs e os perfis verticais das colunas onde o Hg foi detectado. É possível observar que as amostras seguem um gradiente no qual as amostras mais próximas do continente, como a #369, dentro da baía de Tijucas e a #372, na desembocadura do rio Itajaí-Açu, apresentaram maiores valores de Hg e as mais profundas e mais distantes do continente apresentaram menores valores. Mesmo com um transporte essencialmente atmosférico, estes resultados mostram uma influência primariamente local, visto que o Hg não foi encontrado nos MUCs #378 e #379. O MUC #373, sendo mais distante e mais profundo que as outras apresentou concentrações similares ao #367 e #368, sugerindo mesma fonte, no qual a CCB pode ter mostrado eficiência em transportar material até aquela região e não atingir a região do embaiamento de São Paulo, onde estão localizadas o #378 e #379.

Figura 31 – Distribuição espacial das colunas onde o Hg foi detectado e localização dos principais rios na região e seus respectivos perfis verticais da concentração de Hg encontrada ($\mu\text{g kg}^{-1}$) (CCB: Corrente Costeira do Brasil)

6.3. Influência antropogênica registrada nas colunas sedimentares

Este item é baseado no artigo publicado na *Environmental Geochemistry and Health* intitulado “*Insights into leaded gasoline registered in mud depocenters derived from multivariate statistical tool: southeastern Brazilian coast*” submetido dia 26 de setembro de 2019 e publicado dia 9 de julho de 2020, que tem como autores Bianca Sung Mi Kim, Rubens Cesar Lopes Figueira, José Lourenço Friedmann Angeli, Paulo Alves Lima Ferreira, Michel Michaelovich de Mahiques e Márcia Caruso Bicego. Para este artigo, apenas os MUCs #367, #368, #370, #373, #377, #378 e #379 foram utilizados.

Como já discutido anteriormente, as concentrações encontradas na plataforma continental sul e sudeste brasileira não apresentaram níveis contaminados, porém a ausência de contaminação, não indica ausência de influência antropogênica. Para compreender as pequenas variações encontradas, a PCA foi calculada em todos os MUCs.

A PC1 apresentou alta contribuição de Al, Cr, Fe, Ni, Sc, V e Zn para todos os MUCs (Tabela 16). O Al e o Fe apresentam naturalmente altas concentrações (Rudnick and Gao, 2003; Wedepohl, 1986), são considerados refratários e usualmente utilizados como elementos normalizadores (Dumas et al., 2015; Lin et al., 2013; Xu et al., 2014) devido a variações na fração de aluminossilicatos (UNEP, 1995). O Cr é naturalmente originário da cromita (FeCr_2O_4), que é associado ao intemperismo e dissolução de minerais resistentes, dificilmente sendo disponibilizado (Lasheen and Ammar, 2009; Moalla et al., 1998). O Ni normalmente é incorporado na estrutura cristalina dos minerais, apresentando baixa mobilidade (Akçay et al., 2003; Gupta and Chen, 1975; Moalla et al., 1998; Xiao et al., 2015). Devido à valência, o Zn^{2+} pode substituir isomorficamente o Ca^{2+} e o Mg^{2+} nas dolomitas e magnesitas, respectivamente (Jurinak and Bauer, 1955), além disso, o Zn também é comumente encontrado ligado a aluminossilicatos (Luo et al., 2015; Najamuddin et al., 2016) e minerais ferromagnesianos de rochas máficas (Moalla et al., 1998).

O Cu também apresentou alta correlação com a PC1, com exceção do MUC #368. Este elemento apresenta alta estabilidade com a matéria orgânica comparado com outros metais (e.g., Kim et al., 2020; Sundaray et al., 2011; Tramonte et al., 2016) e, como um elemento calcófilo (Goldschmidt, 1954) se, coexistindo com o Fe, pode indicar a presença de pirita (CuFeS_2) devido a co-precipitação deste elemento com sulfetos de Fe (Goldschmidt, 1954; Jenne, 1968).

Tabela 16 – Contribuição de cada componente principal (%variância) e grau de influência (correlação) de cada elemento em cada MUC analisado. Valores em cinza referem-se à maior correlação dos elementos potencialmente contaminantes no MUC.

	CP	% variância	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
367	1	46,14	0,86	-0,31	0,65	0,34	0,87	0,85	0,66	0,74	0,67	0,25	0,73	0,42	0,68	0,80	0,58	0,78	0,86
	2	25,81	0,32	0,41	0,59	0,69	-0,46	-0,52	0,47	0,32	0,72	0,55	-0,10	0,78	-0,39	-0,54	0,32	-0,51	-0,49
	3	12,23	-0,23	0,26	0,22	-0,59	0,11	-0,01	-0,01	-0,49	-0,06	0,77	0,50	-0,22	-0,18	0,00	0,62	-0,07	0,02
368	1	71,66	0,97	0,61	0,95	0,84	0,97	0,96	0,99	0,93	0,90	-0,55	0,90	0,83	-0,20	0,97	-0,54	0,99	0,84
	2	16,32	-0,17	0,17	-0,16	-0,26	0,21	0,24	0,00	0,29	-0,39	0,72	0,19	0,21	0,91	0,16	0,75	0,12	0,51
	3	6,07	0,12	-0,62	0,19	0,14	-0,08	-0,12	-0,04	0,08	0,06	0,34	0,27	0,41	-0,30	-0,10	0,29	-0,04	-0,13
370	1	52,52	0,92	0,09	0,82	-0,58	0,95	0,91	0,65	0,82	0,52	0,08	0,93	0,51	0,54	0,92	-0,04	0,95	0,90
	2	18,89	0,27	0,16	0,45	0,69	-0,29	-0,38	0,48	0,43	0,82	0,34	-0,35	0,78	-0,12	-0,31	0,14	-0,26	-0,21
	3	13,28	-0,11	-0,83	-0,05	-0,02	-0,03	-0,03	-0,05	-0,10	0,05	0,26	-0,04	0,07	0,77	-0,06	0,93	-0,02	0,05
373	1	61,22	0,97	0,26	0,91	0,03	0,97	0,98	0,96	0,48	0,76	-0,22	0,94	0,78	0,14	0,97	-0,75	0,96	0,97
	2	22,90	-0,17	-0,76	-0,17	-0,96	0,08	0,01	0,08	0,79	-0,20	0,82	0,15	0,28	0,90	-0,04	0,07	-0,20	0,16
	3	5,12	-0,09	0,35	-0,10	0,02	-0,18	-0,18	0,08	0,10	0,56	0,34	0,08	0,26	-0,08	-0,20	-0,24	-0,16	-0,13
377	1	51,06	0,85	0,29	0,34	-0,44	0,97	0,94	0,87	0,62	-0,43	-0,19	0,85	0,44	0,60	0,97	0,66	0,96	0,90
	2	13,62	0,14	0,73	0,65	0,16	-0,04	-0,09	0,08	0,07	0,60	0,83	0,00	0,39	-0,07	-0,06	-0,31	0,00	0,09
	3	11,46	-0,48	0,45	-0,30	0,18	0,20	-0,16	-0,24	-0,55	-0,05	0,26	0,44	-0,29	0,67	-0,06	0,33	-0,02	0,23
378	1	48,42	0,96	0,41	0,76	0,62	0,83	0,08	0,84	0,89	0,82	0,34	0,77	0,71	0,04	0,81	0,44	0,83	0,75
	2	21,60	-0,06	-0,29	0,09	-0,71	0,54	0,37	-0,40	-0,35	-0,54	0,22	0,56	-0,61	0,52	0,53	-0,44	0,45	0,62
	3	9,53	-0,15	-0,16	0,25	0,19	-0,09	-0,07	-0,10	-0,18	-0,05	0,67	0,00	0,05	0,68	-0,19	0,66	-0,19	0,00
379	1	87,78	0,97	0,90	0,93	-	0,98	0,80	0,99	0,99	0,98	0,94	0,99	0,85	0,90	0,98	-0,88	0,97	0,93
	2	5,40	0,16	0,36	0,25	-	0,02	-0,48	-0,07	0,06	0,08	-0,18	0,05	0,25	-0,35	0,10	0,37	0,15	-0,12
	3	3,03	-0,16	0,06	0,18	-	-0,18	0,30	-0,03	-0,10	0,16	0,10	-0,09	0,41	-0,10	-0,17	0,05	-0,17	-0,06

Mesmo sendo considerados elementos potencialmente contaminantes, a presença de Cr, Cu, Ni e Zn ocorrendo junto aos elementos Fe, Al, Sc e V sugerem um intemperismo químico de minerais primários e secundários (Pignotti et al., 2018), indicando uma ausência de ação antropogênica destes elementos. Dessa forma, assim como muitos estudos encontraram, a PC1 pode representar a fonte litogênica, ou seja, uma fonte continental de argilominerais como minerais fêmicos e aluminossilicatos (e.g., Kim et al., 2019; Ravisankar et al., 2015; Siepak and Sojka, 2017; G. Zhao et al., 2016).

Dentre os elementos contaminantes, o Pb se destacou pelas baixas correlações com a PC1. Nos MUCs #368 e #373, o Pb apresentou altos valores na PC2 com contribuições de 16,3% e 22,9% respectivamente e, no #370, #377 e #378 na PC3, com contribuições de 13,3%, 11,5% e 9,5% (Figura 32). As correlações de todos os elementos analisados em cada uma destas componentes são apresentadas na Figura 32. Estas componentes apresentaram valores menores, porém ainda significantes, com autovalores acima de 1 (Kaiser, 1958), explicando mais de 9% da variância dos dados. Esta presença do Pb em outras componentes é um indício de que este elemento pode apresentar uma fonte distinta da litogênica.

Figura 32 – Correlação de todos os elementos analisados em cada MUC nas componentes onde o Pb foi encontrado.

O Pb é elemento de transição, maleável, dúctil e resistente a corrosão. Naturalmente, este elemento é um dos mais abundantes dentre os elementos traço podendo variar sua concentração de 1 a 200 mg kg⁻¹, com uma média de 15 mg kg⁻¹. Pode ter origem radiogênica, sendo derivado do decaimento radioativo do ²³⁸U (²⁰⁶Pb), ²³⁵U (²⁰⁷Pb) e ²³²Th (²⁰⁸Pb). Suas abundâncias variam conforme o decaimento radioativo em tempo geológico como é apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 – Abundância, reações de decaimento do ²³⁸₉₂U, ²³⁵₉₂U, ²³²₉₀Th e respectivos tempos de meia-vida

Reação	Abundância (%)	Constante de decaimento (ano ⁻¹)	Tempo de meia-vida (anos)
$^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + 8^4_2\text{He} + 6\beta^-$	99,27	$1,55125 * 10^{-10}$	$4,468 * 10^9$
$^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^{207}_{82}\text{Pb} + 7^4_2\text{He} + 4\beta^-$	0,72	$9,8485 * 10^{-10}$	$7,038 * 10^8$
$^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{208}_{82}\text{Pb} + 6^4_2\text{He} + 4\beta^-$	100	$4,9475 * 10^{-11}$	$1,4008 * 10^{10}$

Como é um elemento natural constituinte da crosta terrestre, é comumente encontrado em solos, plantas e água em níveis traço (Cheng and Hu, 2010). Está presente em pelo menos 240 minerais conhecidos e é enriquecido na crosta principalmente na forma de galena, mica e feldspato potássico, sendo os minérios galena (PbS), cerusita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄) os mais economicamente importantes (Shotyk and Roux, 2005). Devido sua afinidade tanto com o enxofre quanto com a sílica, é um elemento considerado calcófilo que apresenta características litófilas, de acordo com a classificação de Goldschmidt (Goldschmidt, 1954).

Apresenta grande utilidade uma vez que seu minério é fácil de encontrar e simples de manipular, o que confere uma ampla utilização comercial, industrial e científica. Devido, principalmente, a baixa temperatura de fundição (327°C) e a resistência à corrosão, foi amplamente utilizado na época do Império Romano na mineração, apresentando grande utilidade doméstica conferindo o alto padrão de vida

na época (Fagel et al., 2017; Lessler, 1988; Mil-Homens et al., 2017; Nriagu, 1985). Através da análise isotópica, estudos apresentaram registros anômalos de Pb em testemunhos tanto sedimentares, quanto de gelo desta época (~2500 a 2600 anos atrás), indicando uma assinatura do minério de Pb explotado na época e consequente emissão atmosférica, diferenciando de emissões naturais deste elemento (Fagel et al., 2017; Hong et al., 1994; Mil-Homens et al., 2017).

O Pb apresenta uma forma de transporte primariamente atmosférica, no qual a contribuição antropogênica excede em, aproximadamente, 10 vezes a contribuição natural (Gamo, 2020; Pacyna, 1995), estando estimado no ano de 1980 um valor máximo de $376 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ contra $23 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ da fonte natural (Nriagu, 1989). Devido a isso, estas componentes podem indicar o transporte atmosférico (Gioia et al., 2017), representadas por uma pequena influência antropogênica de Pb.

O MUC #368 apresentou alta correlação de Pb (0,91) e Sr (0,75) na PC2. O Pb proveniente de mineração e fundição contribuiu significativamente para a produção total de Pb apenas depois da Revolução Industrial (Komárek et al., 2008; Pacyna and Graedel, 1995; Véron et al., 1999). Muitos estudos vêm reportando que, de todas as fontes de Pb, o TEL (chumbo tetraetila) foi o mais significativo na metade do século XX, apresentando um declínio da emissão após seu banimento (Eichler et al., 2015; Liang and Mao, 2015; West et al., 2018). Como o Sr apresenta fonte principalmente marinha e o TEL apresenta um tempo de residência de aproximadamente duas semanas na atmosfera (Véron et al., 1999), esta componente pode ser explicada pela deposição atmosférica e posterior deposição e sedimentação. No perfil vertical (Figura 33) há um máximo em aproximadamente 1953, com um declínio em 1980 e valores negativos até o presente. No Brasil, a utilização do TEL teve início em 1930 e seu banimento em 1989. A sua diminuição ocorreu em torno de 1975 com o programa Pro-Álcool, uma iniciativa governamental que incentivava a utilização do etanol como um combustível alternativo que reduziu o consumo de gasolina em 27% (Gioia et al., 2017).

Figura 33 – Perfis verticais das componentes onde o Pb apresentou maior correlação em cada MUC

O TEL também pode ser visto no MUC #370. No perfil vertical, há uma inflexão da curva por volta do ano de 1968, com um pequeno decréscimo em 1996. Este comportamento também foi visto no #368 devido ao banimento do TEL. Vale ressaltar que a Revolução Industrial no Brasil começou após os anos 1940 (Pereira, 2019), e

esta componente pode representar a soma de todas as fontes de Pb, como a queima de combustíveis fósseis e a mineração, até o presente. Neste contexto, pode-se afirmar que esta componente é essencialmente antropogênica.

Normalmente, o Pb é encontrado associado à matéria orgânica e nódulos e óxidos de Fe e Mn (Gupta and Chen, 1975; Moalla et al., 1998; Shotyk and Roux, 2005). Além disso, o raio iônico do Pb divalente (Pb^{2+} : 132 pm) é similar ao potássio (K^+ : 133 pm) o que confere a habilidade de substituir isomorficamente (diadoquia) e remover o K^+ , Ba^{2+} e Ca^{2+} na estrutura cristalina dos minerais plagioclases e feldspatos potássicos (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). No MUC #373, a PC2 apresentou alta correlação com K e Pb e, nos anos próximos a 1960, ocorreu uma inflexão da curva. Isto indica que nesta localização ocorreu uma modificação no padrão de sedimentação com a introdução de material com caráter mais terrígeno, representado pelos feldspatos potássicos a partir de 1984 até o presente. Como discutido anteriormente, Mahiques et al. (2020), utilizando amostras superficiais em dados de metais analisados por XRF, reportou que o MUC #373 junto ao #377 apresentam como fonte principal o Rio de la Plata. O aumento da carga terrígena, possivelmente devido aos feldspatos potássicos, juntamente a baixa correlação de Al nesta componente, indicam maior influência de ilita e baixa influência de caulinita, mais uma vez apresentando uma fonte majoritariamente proveniente do Rio de la Plata nesta região.

Os MUCs #377 e #378 apresentaram Pb na terceira componente. O perfil vertical do #377 mostrou valores positivos na base entre 1833 e 1870, valores negativos até 2001, e um aumento até o presente. O #378 apresentou um pico entre 1942 e 1948, possivelmente devido a 2ª Guerra Mundial, valores negativos de 1950 a 1990 e uma tendência de aumento iniciando em 1991. Ambos apresentaram alta correlação de Pb e Sr, sendo que o #377 apresentou também As, Cr, Ni e Zn dando uma característica mais terrígena e o #378 apresentou alta correlação de Ba e Ca, dando uma característica mais marinha. Isto mostra, mais uma vez, que de acordo

com Mahiques et al. (2020), o #377 apresenta maior influência do Rio de la Plata e, o #378, por ser mais marinho, uma influência da CB.

Ambos MUCs foram coletados nas regiões mais profundas (~94 m), que podem apresentar maior mistura de material oriundo de diferentes locais. As componentes destes MUCs são relacionadas à soma total de fontes de Pb para a região e, de acordo com os perfis verticais, é possível afirmar que podem significar uma influência antropogênica, tanto do TEL, como também de mineração e refino. No início dos anos de 1940, o aumento do Pb pode ser atribuído a criação da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), que em 1990, o ano de forte influência de políticas de liberalismo econômico (Reyes-Ricon et al., 2010), foi considerado o maior produtor, sendo considerada a maior siderúrgica mundial (CSN, 2016).

É possível levantar a hipótese de que o TEL é mais pronunciado em amostras de subsuperfície de regiões mais rasas, na isóbata de 50 metros. Em regiões mais profundas, a combinação de fontes pode sobrepor qualquer sinal e, conseqüentemente, o perfil vertical talvez não apresente um pico distinto que poderia distinguir se o Pb é de origem atmosférica, representado pelo TEL, ou de outra fonte qualquer, sendo apresentado apenas a soma de todas as possíveis fontes de Pb para a região.

6.4. Influência antropogênica registrada por ^{137}Cs

Este item apresenta os resultados do radionuclídeo ^{137}Cs como um marcador histórico nos MUCs #367, #368, #370, #373, #377, #378 e #379, coletados na primeira campanha de coleta.

Os valores das atividades medidas de ^{137}Cs no #367 variaram de 0,03 a 3,33 Bq kg⁻¹, de 0,57 a 2,05 Bq kg⁻¹ no #368, 0,00 a 2,47 Bq kg⁻¹ no #370, 0,15 a 2,58 no #373 Bq kg⁻¹, 0,28 a 2,96 no #377 Bq kg⁻¹, 0,07 a 5,47 no #378 Bq kg⁻¹, 0,79 a 2,26 no #379 Bq kg⁻¹. Os perfis verticais das atividades de ^{137}Cs em todos os MUCs analisados são apresentados na Figura 34. Os MUCs #367, #370, #373, #377 e #378

apresentaram valores máximos bem definidos ao longo da coluna sedimentar, enquanto o #367 e #379 apresentaram um padrão disperso.

Considerando que o *fallout* atmosférico é a única fonte de ^{137}Cs para o Hemisfério Sul (Aoyama et al., 2006), este máximo apresentado nos MUCs #367, #370, #373, #377 e #378 nas profundidades 17 cm ($3,33 \text{ Bq kg}^{-1}$), 21 cm ($2,17 \text{ Bq kg}^{-1}$), 15 cm ($2,58 \text{ Bq kg}^{-1}$), 11 cm ($2,96 \text{ Bq kg}^{-1}$), 20 cm ($2,47 \text{ Bq kg}^{-1}$), respectivamente, são associados ao ano de 1963, como foi demonstrado em trabalhos anteriores (e.g., Ferreira et al., 2016; Jha et al., 2012; Neves et al., 2014). No caso do #370, há um pico ($2,40 \text{ Bq kg}^{-1}$) a 39 cm, que excede o valor acima mencionado. De acordo com (Mahiques et al., 2009) a taxa de sedimentação na plataforma sudeste do Brasil varia de $0,025$ a $0,25 \text{ cm ano}^{-1}$, dessa forma, a 39 cm de profundidade, a camada estaria estimada a mais de 150 anos antes da data de coleta, não sendo possível ser correspondente ao *fallout* global ocorrido.

É possível, também, perceber que grande parte dos MUCs apresentou um aumento das atividades na superfície. A região superficial ainda não sofreu compactação, apresentando altos teores de água e deposição recente, sendo desta forma uma camada mais reativa. Mesmo localizado mais ao norte da região sul/sudeste do Brasil, a área de estudo ainda encontra-se sob influência da pluma do Rio da Prata (Campos et al., 2008; Mahiques et al., 2017, 2008; Nagai et al., 2014) e, nesta região, altos valores de ^{137}Cs ($4,61 \text{ Bq kg}^{-1}$) já foram reportados (Nagai et al., 2014) em sedimentos superficiais, sugerindo que os valores reportados são de origem alóctone, provavelmente provenientes do Rio de la Plata.

Figura 34 – Perfis verticais das atividades de ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) nos MUCs coletados

Comparando os valores encontrados com outras regiões do mundo (Tabela 18), os resultados obtidos neste estudo apresentam-se na mesma ordem de grandeza que os encontrados em outros estudos no Hemisfério Sul, como por exemplo, a região do Amazonas, próximo ao Equador (Neves et al., 2014), a região Antártica (e.g., Ferreira et al., 2013) e, também, estudos próximos a área de estudo (Figueira et al., 2006), porém comparativamente ao Hemisfério Norte, os valores reportados foram bem abaixo, principalmente próximos às regiões que foram diretamente contaminadas por uma fonte pontual (e.g., Jones et al., 1999; Matishov et al., 2002; Song et al., 2019; Zaborska et al., 2014).

Tabela 18 – Comparação da amplitude encontrada das atividades de ^{137}Cs (Bq kg^{-1}) em diferentes partes do Brasil e do mundo

	Local	Amplitude	Referência
Hemisfério Norte	Mar Báltico	0 - 400	Zaborska et al. (2014)
	Mar da Irlanda	13 – 4417	Jones et al. (1999)
	Fukushima, Japão	29,6 – 347 ²	Song et al. (2019)
	China	0,30 – 5,22	Zhang et al. (2019)
	Proximidade do Mar Negro	1 – 100	Matishov et al. (2002)
Hemisfério Sul	Estuário Santos-São Vicente, Brasil	0,46 – 5,46	Ferreira et al. (2016)
	Baía de Guaratuba - Brasil	0 – ~3,2	Sanders et al. (2006)
	Estuário de Cananéia-Iguape	0,28 – 6,1	Saito et al. (2001)
	Costa Sudeste do Brasil	0,28 – 3,8	Godoy et al. (2003)
	Estuário do Amazonas, Brasil	0,80 – 4,42	Neves et al. (2014)
	Baía do Almirantado (Antártica)	0,84 – 7,09	Ferreira et al. (2013)
	Plataforma continental sudeste brasileira	0,30 – 1,79	Figueira et al. (2006)
	Plataforma continental sudeste Brasileira	0,03 – 5,47	Este estudo

¹Amplitude registrada em um período de 2000 a 2013

²Amplitude registrada em um período de 2012 a 2014

O ^{137}Cs pode ser removido da coluna d'água para o sedimento através de processos de sedimentação de partículas insolúveis do ciclo do combustível nuclear, da adsorção e precipitação de compostos inorgânicos, sedimentação com a matéria húmica, assimilação pela biota e adsorção direta na superfície sedimentar (Kansanen et al., 1991). Mesmo que os depocentros de lama são considerados, de uma forma geral, reservatórios de sedimento, existem depocentros que são expostos a processos de retrabalhamento do sedimento tanto através de processos físicos como biológicos (Blom and Alsop, 1988; Wheatcroft et al., 1997). Existem alguns parâmetros principais que desencadeiam processos de retrabalhamento como, por exemplo, terremotos,

vulcões e diapiritos (Nittrover et al., 2007), porém a região de estudo trata-se de uma margem passiva nas quais processos tectônicos não influenciam, todavia deve-se levar em consideração outros parâmetros como altas taxas de sedimentação, que levam a movimentação do sedimento devido ao transporte ascendente brusca de água intersticial, erosão, presença de gases, hidratos de gases e água subterrânea, hidrodinâmica da região, bioturbação e a própria ação antrópica (Aquilonius, 1995; Wheatcroft et al., 2007).

Os perfis verticais dos MUCs #368 e #379 não apresentaram resolução para a distinção dos máximos referentes aos testes nucleares. Os principais fatores que removem o ^{137}Cs do sedimento para a coluna d'água são difusão, ressuspensão, bioturbação e assimilação biológica (Broberg, 1994). O #368 é localizado em uma região mais rasa e mais costeira, podendo apresentar um local mais hidrodinâmico, no qual não foi possível a deposição e posterior aprisionamento deste radionuclídeo. O MUC #379 foi coletado a 98 metros e, o menor conteúdo de material lamoso somado a alta concentração de carbonatos, também impediram que o ^{137}Cs conservasse suas características de deposição.

Devido a todas as características químicas do ^{137}Cs , como um elemento altamente reativo, solúvel em água, somados ao fato deste radionuclídeo ser oriundo exclusivamente de ações antropogênicas, é possível afirmar que existe influência antropogênica na região dos *mudbelts*, unicamente pela detecção deste elemento nestas colunas analisadas. Entretanto, apenas os MUCs #367, #370, #373, #377 e #378, se caracterizaram como locais “trapeadores” para este elemento. Isto ocorre porque mesmo com todos os aspectos como difusão e advecção levando a migração vertical do elemento, estes MUCs estão localizados em regiões onde o retrabalhamento de sedimento é mínimo, fazendo com que, dessa forma, conseguissem conservar as características de deposição do ^{137}Cs , sendo possível a identificação dos máximos referentes ao pico dos testes nucleares.

7. Conclusão

Níveis de metais e As foram quantificados para caracterizar e verificar possíveis processos hidrodinâmicos e antropogênicos em regiões lamosas da plataforma continental sul e sudeste do Brasil.

Para cumprir os objetivos propostos três questões foram respondidas:

- Quais fontes e possíveis processos oceanográficos e/ou geoquímicos estão relacionados ao material que compõe os *mudbelts*?

Este estudo utilizou dados de metais, bem como ferramentas estatísticas para verificar possíveis fontes e processos associados à formação dos depósitos de lama localizados na plataforma sul e sudeste do Brasil. Conclui-se que a deposição de sedimento nesta região é fortemente influenciada por processos oceanográficos, no qual a corrente do Brasil e a corrente costeira do Brasil atuam como protagonistas no sistema como um todo. A análise de componentes principais e os níveis de Hg mostraram que além do transporte realizado pelas correntes, a deposição atmosférica também é um processo que não pode ser descartado visto que foi o maior responsável pelo transporte de elementos de origem antropogênica reportado por este trabalho.

- É possível verificar influência antrópica a partir dos elementos analisados em MUCs coletadas na região dos *mudbelts*?

Os resultados de metais não apresentaram níveis que indiquem contaminação, porém o enriquecimento de alguns elementos apresentou uma leve tendência de aumento ao longo do tempo e, para o Hg uma tendência de diminuição conforme se distanciava da costa.

A partir da análise de componentes principais foi possível identificar que o Pb correlacionou em outras componentes diferente da litogênica, sugerindo um transporte atmosférico e posterior deposição. Como esta componente apresentou um aumento entre os anos de 1930 e 1980, conclui-se que esta deposição pode estar atrelada a utilização de Pb tetraetila como um aditivo da gasolina no Brasil neste período.

Além disso, devido às características do ^{137}Cs , como um elemento altamente reativo, solúvel em água e oriundo exclusivamente da ação antropogênica, a presença de um perfil vertical apresentando um valor máximo em 1963 é uma forte evidência de que estes depósitos de lama possuem características trapeadoras. Tendo em vista o mínimo retrabalhamento sedimentar que possibilitou a conservação deste elemento no momento da deposição, é possível afirmar que existe influência antropogênica nestes depósitos e que são potenciais acumuladores para este elemento.

- Qual a influência do Rio de la Plata e sua real contribuição na formação dos *mudbelts*?

A partir dos resultados de metais, da razão Al/K e das análises multivariadas, foi possível identificar marcadamente uma influência do Rio de la Plata até a região do Cabo de Santa Marta. As amostras da região sul do Brasil apresentaram uma composição mais homogênea, com maior influência de ilitas e/ou montmorilonita, indicando mesma proveniência. Na região do embaiamento de São Paulo, as fontes foram difusas, sendo as amostras mais continentais com origem primariamente local, amostras na plataforma média com influência do Rio de la Plata e, amostras mais profundas e distantes da costa com maior influência da Corrente do Brasil.

Dessa forma, a partir da hipótese formulada, conclui-se que os *mudbelts* localizados na plataforma continental sul e sudeste do Brasil representam potenciais sorvedouros de substâncias e/ou materiais de origem antropogênica, sendo ótimos arquivos sedimentares para estudos geoquímicos.

8. Publicações relacionadas ao projeto

- Kim BSM, Figueira RCL, Angeli JLF, Ferreira PAL, Mahiques MM, Bicego MC. Insights into leaded gasoline registered in mud depocenters derived from

multivariate statistical tool: southeastern Brazilian coast. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021;43:47-63

- Mahiques MM, Goya SC, Matos CSN, Udenal RAO, Kim BSM, Ferreira PAL, Figueira RCL, Bicego MC. Grain-size end-members and environmentally sensitive grain-size components: A comparative study in the mud shelf depocenters off southern Brazil. *International Journal of Sediment Research*, 2020;1:1.
- Mahiques MM, Figueira RCL, Sousa SHM, Santos RF, Ferreira PAL, Kim BSM, Goya SC, Matos MCSN, Bicego MC. Sedimentation on the southern Brazilian shelf mud depocenters: Insights on potential source areas. *Journal of South American Earth Sciences*, 2020;100:102577.
- Santos FR, Neves PA, Kim BSM, Taniguchi S, Lourenço RA, Timoszczuk CT, Sotão BMT, Montone RC, Figueira RCL, Mahiques MM, Bicego MC. Organic contaminants and trace metals in the western South Atlantic upper continental margin: Anthropogenic influence on mud depocenters. *Marine Pollution Bulletin*, 2020;154:111087.

9. Referências Bibliográficas

Akcay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments 2003;37:813–22.

Álvarez-Vázquez MA, Caetano M, Álvarez-Iglesias P, Pedrosa-García MC, Calvo S, Una-Álvarez E, et al. Natural and Anthropocene fluxes of trace elements in estuarine sediments of Galician Rias. *Estuar Coast Shelf Sci* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.08.022>.

Alyazichi YM, Jones BG, McLean E. Lead isotope fingerprinting used as a tracer of lead pollution in marine sediments from Botany Bay and Port Hacking estuaries, southern Sydney, Australia. *Reg Stud Mar Sci* 2016;7:136–41. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.06.006>.

- Andrews S, Sutherland RA. Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii. *Sci Total Environ* 2004;324:173–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.032>.
- Angeli JFL, Kim BSM, Paladino IM, Nagai RH, Martins CC, Mahiques MM, et al. Statistical assessment of background levels for metal contamination from a subtropical estuarine system in the SW Atlantic (Paranaguá Estuarine System, Brazil). *J Sediment Environ* 2020;5:137–50. <https://doi.org/10.1007/s43217-020-00008-5>.
- Angeli JLF, Rubio B, Kim BSM, Ferreira PA de L, Siegle E, Figueira RCL. Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry for the last one hundred years of a tropical estuary. *J Mar Syst* 2019;189:36–49. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2018.09.004>.
- Aoyama M, Hirose K, Igarashi Y. Re-construction and updating our understanding on the global weapons tests ¹³⁷Cs fallout. *J Environ Monit* 2006;8:431–8. <https://doi.org/10.1039/B512601K>.
- Appleby PG, Oldfield F. The calculation of Lead-210 dates assuming constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment. *Catena* 1978;5:1–8.
- Aquilonius K. Long-term distribution of Cs-157 in freshwater ecosystem and the effect of bioturbation on leakage of Cs-137 from the sediments. vol. 26. 1995.
- Araujo BF, Hintelmann H, Dimock B, Almeida MG, Rezende CE. Concentrations and isotope ratios of mercury in sediments from shelf and continental slope at Campos Basin near Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere* 2017;178:42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.056>.
- Ashraf MA, Akib S, Maah MJ, Yusoff I, Balkhair KS. Cesium-137: Radio-chemistry, fate, and transport, remediation, and future concerns. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2014;44:1740–93. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.790753>.
- Benson NU, Adedapo AE, Fred-Ahmadu OHF, Williams AB, Udosen ED, Ayejuyo OO, et al. A new method for assessment of sediment-associated contamination risks

- using multivariate statistical approach. *MethodsX* 2018;5:268–76.
<https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.03.005>.
- Bhuiyan MAH, Parvez L, Islam MA, Dampare SB, Suzuki S. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J Hazard Mater* 2010;173:384–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.085>.
- Bianchi TS. Isotope Geochemistry. In: Bianchi TS, editor. *Biogeochem. Estuaries*. 1st ed., New York: Oxford University Press; 2007, p. 119–74.
- Birch GF. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Sci Total Environ* 2017;580:813–31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>.
- Birch GF, Olmos MA. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *ICES J Mar Sci* 2008;65:1407–13. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn139>.
- Biscaye PE, PIERRE E, BISCAYE Dept. Geology, Yale University, New Haven, Conn. 1 Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. *Geol Soc Am Bull* 1965;76:803–32.
- Bleam W. Clay Mineralogy and Chemistry. In: Bleam W, editor. *Soil Environ. Chem*. 2nd ed., United States of America: Elsevier; 2017, p. 87–146. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2015-0-01022-X>.
- Blom WM, Alsop DB. Carbonate mud sedimentation on a temperate shelf: Bass Basin, southeastern Australia. *Sediment Geol* 1988;60:269–80. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(88\)90124-8](https://doi.org/10.1016/0037-0738(88)90124-8).
- Boebel O, Davis RE, Ollitrault M, Peterson RG, Richardson PL, Schmid C, et al. The intermediate depth circulation of the western South Atlantic. *Geophys Res Lett* 1999;26:3329–3332,.
- Boebel O, Schmid C, Zenk W. Flow and recirculation of Antarctic Intermediate Water across the Rio Grande Rise. *J Geophys Res* 1997;102:20967–20986.
- Boening DW. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review.

Chemosphere 2000;40:1335–51. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00283-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00283-0).

Böhm K, Smidt E, Tintner J. Application of multivariate data analyse in waste management. In: Freitas L V., Freitas APBR, editors. Multivar. Anal. Manag. Eng. Sci. 1st ed., In tech open; 2013, p. 16–38. <https://doi.org/10.5772/53975>.

Braun M, Hubay K, Magyari E, Veres D, Papp I, Bálint M. Using linear discriminant analysis (LDA) of bulk lake sediment geochemical data to reconstruct lateglacial climate changes in the South Carpathian Mountains. Quat Int 2013;293:114–22. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.03.025>.

Broberg A. The distribution and characterization of ¹³⁷Cs in Lake sediments. Stud Environ Sci 1994;62:45–62.

Bueno C, Brugnoli E, Figueira RCL, Muniz P, Ferreira PAL, García Rodríguez F. Historical economic and environmental policies influencing trace metal inputs in Montevideo Bay, Río de la Plata. Mar Pollut Bull 2016;113:141–6. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.082>.

Burger A, Lichtscheidl I. Stable and radioactive cesium: A review about distribution in the environment, uptake and translocation in plants, plant reactions and plants' potential for bioremediation. Sci Total Environ 2018;618:1459–85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.298>.

Buruaem LM, Hortellani MA, Sarkis JES, Costa-Lotufo L V., Abessa DMS. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. Mar Pollut Bull [Internet]. 2012;64(3):479–88. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.017>

Campos EJD, Mulkherjee S, Piola AR, Carvallho FMS. A note on a mineralogical analysis of the sediments associated with the Plata River and Patos Lagoon outflows. Cont Shelf Res 2008;28:1687–91. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.03.014>.

Castro BM, Lorenzzetti JA, Silveira ICA, Miranda LB. Estrutura termohalina e

- circulação na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). In: Rossi-Wongtschowski CLDB, Madureira LSP, editors. O Ambient. Ocean. da plataforma Cont. e do talude na região sudeste-sul do Bras. 1st ed., São Paulo: EDUSP; 2006, p. 11–120.
- Castro BM, Miranda LB. Physical Oceanography of the Western Atlantic Continental Shelf Located Between 4°N and 34°S (4,W). In: Robinson AR, Brink KH, editors. Sea Glob. Coast. Ocean - Reg. Stud. Synth. v.11. 1st ed., United States of America: John Wiley and Sons; 1998, p. 209–52.
- Castro BM, Pereira AF, de Caroli A, Foloni Neto H, Paschoal GCA, Silveira ICA, et al. Correntes e massas de água na plataforma continental. In: Martins R, Grossmann-Matheson GS, editors. Meteorol. e Oceanogr. Caracter. Ambient. Reg. da Bacia Campos, Atlântico Sudoeste, Rio de Janeiro: Elsevier Ltd; 2016, p. 191–254. <https://doi.org/10.1016/B978-85-352-6208-7.50012-X>.
- Chandrasekaran A, Ravisankar R, Harikrishnan N, Satapathy KK, Prasad MVR, Kanagasabapathy K V. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India - Spectroscopical approach. Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc 2015;137:589–600. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.093>.
- Chang TS, Ha HJ. The Heuksan mud belt on the tide-dominated shelf of Korea : a supply-driven depositional system ? Geo-Marine Lett 2015;35:447–60. <https://doi.org/10.1007/s00367-015-0418-2>.
- Chatfield C, Collins AJ. Principal Component Analysis. Introd. to Multivar. Anal., Springer US; 2012, p. 57–92. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3184-9>.
- Chen B, Fan D, Li W, Wang L, Zhang X, Liu M, et al. Enrichment of heavy metals in the inner shelf mud of the East China Sea and its indication to human activity. Cont Shelf Res 2014;90:163–9. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.04.016>.
- Chester R, Jickells T. Marine Geochemistry. 3rd ed. Wiley Blackwell; 2012.
- Choueri RB, Cesar A, Torres RJ, Abessa DMS, Morais RD, Pereira CDS, et al.

- Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotoxicol Environ Saf* 2009;72:1824–31. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.12.005>.
- Corrêa ICS, Medeanic S, Weschenfelder J, Toldo EE, Nunes JC, Baitelli R. The Palaeo-Drainage of the la Plata River in Southern Brazil continental shelf. *Rev Bras Geofis* 2014;32:259–71. <https://doi.org/10.22564/rbgf.v32i2.481>.
- Costa C, Ramos FT. Argilo-minerais na Plataforma Continental Sul-Brasileira - do Cabo de Sta. Maria ao Chuí. *Pesqui Em Geociências* 1983;15:86–93.
- Coughlan M, Wheeler AJ, Dorschel B, Lordan C, Boer W, Van Gaever P, et al. Record of anthropogenic impact on the Western Irish Sea mud belt. *Anthropocene* 2015;9:56–69. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2015.06.001>.
- Crutzen PJ, Stoermer EF. The Anthropocene. *IGBP Newsl* 2000;41:17–8. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2019.07.055>.
- CSN. Histórico. Histórico 2016:1. http://www.mzweb.com.br/csn2016inst/web/conteudo_pti.asp?idioma=0&tipo=59567&conta=45&id=229361.
- Dahlgaard H. Nordic Radioecology: the Transfer of Radionuclides through Nordic Ecosystems to Man. vol. 1. 1st ed. Elsevier Science; 1994.
- Dai L, Wang L, Li L, Liang T, Zhang Y, Ma C, et al. Multivariate geostatistical analysis and source identification of heavy metals in the sediment of Poyang Lake in China. *Sci Total Environ* 2018;621:1433–44. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.085>.
- Das AK, Chakraborty R, Cervera ML, la Guardia M. Metal speciation in solid matrices. *Talanta* 1995;42:1007–30. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01557-R](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01557-R).
- Day PAO. O'Day 2006 Elements - As mineralogy intro 2006:77–83.
- Dias MI, Prudêncio MI. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchem J* 2008;88:136–41. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.11.009>.

- Diop C, Dewaelé D, Cazier F, Diouf A, Ouddane B. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. *Chemosphere* 2015;138:980–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.041>.
- Dumas C, Ludwig W, Aubert D, Eyrolle F, Raimbault P, Gueneugues A, et al. Riverine transfer of anthropogenic and natural trace metals to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Appl Geochemistry* 2015;58:14–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.017>.
- Eichler A, Gramlich G, Kellerhals T, Tobler L, Schwikowski M. Pb pollution from leaded gasoline in South America in the context of a 2000-year metallurgical history. *Sci Adv* 2015;1. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400196>.
- Emílsson I. The shelf and coastal waters off southern Brazil. *Bol Do Inst Ocean* 1961;11:101–12. <https://doi.org/10.1590/s0373-55241961000100004>.
- Erlandson JM. Shell middens and other anthropogenic soils as global stratigraphic signatures of the Anthropocene. *Anthropocene* 2013;4:24–32. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.12.001>.
- Fagel N, Lechenault M, Fontaine F, Pleuger E, Otten J, Allan M, et al. Record of human activities in the Pb isotopes signatures of coastal sediments from the Roman archaeological site of Cala Francese, Cape Corsica (France). *J Archaeol Sci Reports* 2017;12:770–81. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.08.002>.
- Fávero LP, Belfiore P, Silva FL, Chan BL. Análise de Discriminantes. In: Fávero LP, Belfiore P, Silva FL, Chan BL, editors. *Análise Dados Model. multivariada a tomada decisões*. 5th ed., Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda.; 2009, p. 401–38.
- Ferreira PA de L, Figueira RCL, Siegle E, Asp Neto NE, Martins C de C, Schettini CAF, et al. Using a cesium-137 (¹³⁷Cs) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthropocene.

- Anthropocene 2016;14:34–45. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.06.002>.
- Ferreira PAL, Figueira RCL, Siegle E, Asp Neto NE, Martins CC, Schettini CAF, et al. Using a cesium-137 (^{137}Cs) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthpocene. Anthropocene 2016;14:34–45. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.06.002>.
- Ferreira PAL, Ribeiro AP, Nascimento MG, Martins CC, Mahiques MM, Montone RC, et al. ^{137}Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Sci Total Environ 2013;443:505–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.032>.
- Ferreira PAL, Siegle E, Schettini CAF, Mahiques MM, Figueira RCL. Statistical validation of the model of diffusion-convection (MDC) of ^{137}Cs for the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. J Radioanal Nucl Chem 2015;303:2059–71. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3622-z>.
- Figueira RCL. Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil. 2000.
- Figueira RCL, Cunha IIL. A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos. Quim Nova 1998;21:73–7.
- Figueira RCL, Tessler MG, Mahiques MM, Cunha IIL. Distribution of ^{137}Cs , ^{238}Pu and $^{239} + ^{240}\text{Pu}$ in sediments of the southeastern Brazilian shelf-SW Atlantic margin. Sci Total Environ 2006;357:146–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.032>.
- Figueira RCL, Tessler MG, De Mahiques MM, Fukumoto MM. Is there a technique for the determination of sedimentation rates based on calcium carbonate content? A comparative study on the Southeastern Brazilian shelf. Soils Found 2007;47:649–56. <https://doi.org/10.3208/sandf.47.649>.
- Filzmoser P, Garrett RG, Reimann C. Multivariate outlier detection in exploration geochemistry 2005;31:579–87. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2004.11.013>.
- Fisher RA. The use of multiple measurement in taxonomic problems. Ann Eugen

1936;7:179–88.

- Fleck JA, Marvin-DiPasquale M, Eagles-Smith CA, Ackerman JT, Lutz MA, Tate M, et al. Mercury and methylmercury in aquatic sediment across western North America. *Sci Total Environ* 2016;568:727–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.044>.
- Gamo T. Anthropogenic Lead Pollution in the Ocean. In: Himiyama Y, Satake K, Oki T, editors. *Hum. Geosci.*, Springer Nature Singapore; 2020, p. 295–306.
- Gao B, Han L, Hao H, Zhou H. Pollution characteristics of mercury (Hg) in surface sediments of major basins, China. *Ecol Indic* 2016;67:577–85. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.03.031>.
- Gao L, Li S, Wang Z, Liang Z, Chen J, Liang B. Contamination, potential mobility, and origins of lead in sediment cores from the Shima River, south China. *Environ Pollut* 2018;242:1128–36. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.104>.
- Giannakopoulou F, Haidouti C, Chronopoulou A, Gasparatos D. Sorption behavior of cesium on various soils under different pH levels. *J Hazard Mater* 2007;149:553–6. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.109>.
- Gioia SMCL, Babinski M, Weiss DJ, Spiro B, Kerr AAFS, Veríssimo TG, et al. An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline. *Atmos Environ* 2017;149:70–83. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.049>.
- Godoy JM, Carvalho ZL, Da Costa Fernandes F, Danelon OM, Ferreira ACM, Roldão LA. ¹³⁷Cs in marine samples from the Brazilian southeastern coastal region. *J Environ Radioact* 2003;70:193–8. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00103-6).
- Goher ME, Hassan AM, Abdel-Moniem IA, Fahmy AH, El-Sayed SM. Evaluation of surface water quality and heavy metal indices of Ismailia Canal, Nile River, Egypt. *Egypt J Aquat Res* 2014;40:225–33. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.09.001>.

- Goldschmidt VM. Geochemistry. 1st ed. Oxford: Clarendon Press; 1954.
- Govin A, Holzwarth U, Heslop D, Keeling LF, Zabel M, Mulitza S, et al. Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36°N-49°S): Imprint of terrigenous input and continental weathering. *Geochemistry, Geophys Geosystems* 2012;13:1–23. <https://doi.org/10.1029/2011GC003785>.
- Grace B, Mas-pla J, Oliveira T, Sacchi E, Maria G. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine / mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina , Brazil). *Cont Shelf Res* 2008;28:682–95. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2007.12.006>.
- Greenwood B. Sediment parameters and environment discrimination: an application of multivariate statistics. *Can J Earth Sci* 1969;6:1347–58. <https://doi.org/10.1139/e69-137>.
- Gupta SK, Chen KY. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ Lett* 1975;10:129–58. <https://doi.org/10.1080/00139307509435816>.
- Gyllencreutz R, Mahiques MM, Alves DVP, Wainer IKC. Mid- to late-Holocene paleoceanographic changes on the southeastern Brazilian shelf based on grain size records. *The Holocene* 2010;20:863–75. <https://doi.org/10.1177/0959683610365936>.
- De Haas H, Van Weering TCE, Stigter H. Organic carbon in shelf seas: Sinks or sources, processes and products. *Cont Shelf Res* 2002;22:691–717. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(01\)00093-0](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(01)00093-0).
- Hahn A, Compton JS, Meyer-Jacob C, Kirsten KL, Lucassen F, Pérez Mayo M, et al. Holocene paleo-climatic record from the South African Namaqualand mudbelt: A source to sink approach. *Quat Int* 2016;404:121–35. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.10.017>.
- Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 1980;14:975–1001. <https://doi.org/10.1016/0043->

1354(80)90143-8.

- Hanebuth TJJ, Lantzsch H, Nizou J. Mud depocenters on continental shelves—appearance, initiation times, and growth dynamics. *Geo-Marine Lett* 2015;35:487–503. <https://doi.org/10.1007/s00367-015-0422-6>.
- Harris RJ. Principal Component Analysis: relationship within a single set of variables. *A Prim. Multivar. Stat.* 3rd ed., Mahwah, New Jersey: Lawrence Erlbaum Associates; 2001, p. 319–93.
- Hartwell SI. Distribution of DDT and other persistent organic contaminants in Canyons and on the continental shelf off the central California coast. *Mar Environ Res* 2008;65:199–217. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.10.004>.
- Hedges JL, Keil RG. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar Chem* 1995;49:81–115. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00008-F](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00008-F).
- Heldal HE, Føyn L, Varskog P. Bioaccumulation of ¹³⁷Cs in pelagic food webs in the Norwegian and Barents Seas. *J Environ Radioact* 2003;65:177–85. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(02\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(02)00095-4).
- Hernández-Crespo C, Martín M. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *Catena* 2015;133:206–14. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.05.013>.
- Herut B, Sandler A. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. *New York UNEP/MAP* 2006:1–23.
- Ho HH, Swennen R, Van Damme A. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cuong harbor, Ha Long Bay Vietnam. *Geol Belgica* 2010;13:37–47.
- INMETRO. Vocabulário internacional da metrologia - conceitos fundamentais e gerais e termos associados. 1ª edição Luso-Brasileira. Duque de Caxias: Rio de Janeiro: 2012.

- Jackson ML, Tyler SA, Willis AL, Bourbeau GA. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. *J Phys Colloid Chem* 1948;52:1237–60.
- Jaworowski Z, Kownacka L. Tropospheric and stratospheric distributions of radioactive iodine and cesium after the Chernobyl accident. *J Environ Radioact* 1988;6:145–50. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(88\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0265-931X(88)90057-4).
- Jenne EA. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould RF, editor. *Trace inorganics in water, Advances in Chemistry*; 1968, p. 337–87.
- Jesus CC, de Stigter HC, Richter TO, Boer W, Mil-Homens M, Oliveira A, et al. Trace metal enrichments in Portuguese submarine canyons and open slope: Anthropogenic impact and links to sedimentary dynamics. *Mar Geol* 2010;271:72–83. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2010.01.011>.
- Jha SK, Gothankar SS, Sartandel S, Pote MB, Hemalatha P, Rajan MP, et al. Spatial distribution of fallout ^{137}Cs in the coastal marine environment of India. *J Environ Radioact* 2012;113:71–6. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.04.018>.
- Jiang J, Wang J, Liu S, Lin C, He M, Liu X. Background, baseline, normalization, and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. *J Asian Earth Sci* 2013;73:87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.04.014>.
- Jones DG, Roberts PD, Strutt MH, Higgo JJ, Davis JR. Distribution of ^{137}Cs and inventories of ^{238}Pu , $(^{239}/^{240})\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{137}Cs in Irish Sea intertidal sediments. *J Environ Radioact* 1999;44:159–89. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(98\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00133-7).
- Jurinak JJ, Bauer N. Thermodynamics of Zinc Adsorption on Calcite, Dolomite and Magnesite-Type Minerals. *Soil Sci Soc Am J* 1955;20:466–71. <https://doi.org/10.2136/sssaj1956.03615995002000040006x>.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press LLC; 2001.
- Kaiser HF. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*

1958;23:187–200.

Kansanen PH, Jaakkola T, Kulmala S, Suutarinen R. Sedimentation and distribution of gamma emitting radionuclides in bottom sediments of southern lake Päijänne, Finland, after the Chernobyl accident. *Hydrobiologia* 1991;222:121–40.

Kassambara A. Principal Component Analysis. In: Kassambara A, editor. *Princ. Guid. to Princ. Compon. Methods R*. 1st ed., STHDA; 2017, p. 12–50.

Kassambara A, Mundt F. *factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses*. R package version 1.0.6. 2019.

Keen MJ. *An introduction to marine geology*. 1 ed. Nova Scotia: Pergamon Press; 1970.

Kim BSM, Angeli JLF, Ferreira PAL, de Mahiques MM, Figueira RCL. Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista – Southeastern Brazil. *Mar Pollut Bull* 2018a;127:548–52. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.049>.

Kim BSM, Angeli JLF, Ferreira PAL, Mahiques MM, Figueira RCL. A multivariate approach and sediment quality index evaluation applied to Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Mar Pollut Bull* 2019a;143:72–80. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.040>.

Kim BSM, Angeli JLF, Ferreira PAL, Sartoretto JR, Miyoshi C, Mahiques MM, et al. Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista - southeastern Brazil. *Chemosphere* 2017;166:372–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.132>.

Kim BSM, Bicego MC, Taniguchi S, Siegle E, Oliveira R, Alcántara-Carrió J, et al. Organic and inorganic contamination in sediments from Araçá Bay, São Sebastião, Brazil. *Ocean Coast Manag* 2018b:0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.12.028>.

Kim BSM, Ferreira PAL, Angeli JLF, Tramonte KM, Mahiques MM, Figueira RCL.

- Geochemical behavior and remobilization potential of trace elements in surface sediments from the Baixada Santista industrial area, Southeastern Brazilian coast. *J Sediment Environ* 2020a;5:505–18. <https://doi.org/10.1007/s43217-020-00032-5>.
- Kim BSM, Figueira RCL, Angeli JLF, Ferreira PAL, Mahiques MM, Bícigo MC. Insights into leaded gasoline registered in mud depocenters derived from multivariate statistical tool : southeastern Brazilian coast. *Environ Geochem Health* 2020b;1. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00669-1>.
- Kim BSM, Salaroli AB, Ferreira PAL, Sartoretto JR, Mahiques MM, Figueira RCL. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Mar Pollut Bull* 2016;103:333–8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.041>.
- Komárek M, Ettler V, Chrastný V, Mihaljevič M. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ Int* 2008;34:562–77. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005>.
- Kowalenko CG, Babuin D. Inherent factors limiting the use of laser diffraction for determining particle size distributions of soil and related samples. *Geoderma* 2013;193–194:22–8. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.09.006>.
- Lamborg CH, Hammerschmidt CR, Bowman KL. An examination of the role of particles in oceanic mercury cycling. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 2016;374. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0297>.
- Lasheen MR, Ammar NS. Speciation of some heavy metals in River Nile sediments , Cairo , Egypt. *Environmentalist* 2009;29:8–16. <https://doi.org/10.1007/s10669-008-9175-3>.
- Le S, Josse J, Husson F. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *J Stat Softw* 2008;25:1–18. <https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01>.
- Leorri E, Mitra S, Jesús M, Zimmerman AR, Blake WH, Cearreta A. A 700 year record of combustion-derived pollution in northern Spain: Tools to identify the

- Holocene / Anthropocene transition in coastal environments. *Sci Total Environ* 2014;470–471:240–7. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.064>.
- Liang J, Mao J. Source analysis of global anthropogenic lead emissions: their quantities and species. *Environ Sci Pollut Res* 2015;22:7129–38. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3878-4>.
- Lin C, Wang J, Liu S, He M, Liu X. Geochemical baseline and distribution of cobalt, manganese, and vanadium in the Liao River Watershed sediments of China. *Geosci J* 2013;17:455–64. <https://doi.org/10.1007/s12303-013-0036-9>.
- Liu S, Shi X, Liu Y, Zhu Z, Yang G, Zhu A, et al. Concentration distribution and assessment of heavy metals in sediments of mud area from inner continental shelf of the East China Sea. *Environ Earth Sci* 2011;64:567–79. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-0941-z>.
- Liu WX, Li XD, Shen ZG, Wang DC, Wai OWH, Li YS. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environ Pollut* 2003;121:377–88. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00234-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00234-8).
- Lopes-Rocha M, Langone L, Miserocchi S, Giordano P, Guerra R. Spatial patterns and temporal trends of trace metal mass budgets in the western Adriatic sediments (Mediterranean Sea). *Sci Total Environ* 2017;599–600:1022–33. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.114>.
- Luo XS, Xue Y, Wang YL, Cang L, Xu B, Ding J. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. *Chemosphere* 2015;127:152–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.048>.
- Lv J. Multivariate receptor models and robust geostatistics to estimate source apportionment of heavy metals in soils. *Environ Pollut* 2019;244:72–83. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.147>.
- Lv J, Liu Y. An integrated approach to identify quantitative sources and hazardous areas of heavy metals in soils. *Sci Total Environ* 2019;646:19–28. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.257>.

- Mahiques MM. Considerações sobre os sedimentos de superfície de fundo da Baía da Ilha Grande, Estado do Rio de Janeiro. Universidade de São Paulo, 1987.
- Mahiques MM, Figueira RCL, Salaroli AB, Alves DPV, Gonçalves C. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: The case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Environ Earth Sci* 2013;68:1073–87. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1809-6>.
- Mahiques MM, Figueira RCL, Sousa SHM, Santos RF, Ferreira PAL, Kim BSM, et al. Sedimentation on the southern Brazilian shelf mud depocenters: Insights on potential source areas. *J South Am Earth Sci* 2020;100:102577. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102577>.
- Mahiques MM, Hanebuth TJJ, Martins CC, Montoya-Montes I, Alcántara-Carrió J, Figueira RCL, et al. Mud depocentres on the continental shelf: a neglected sink for anthropogenic contaminants from the coastal zone. *Environ Earth Sci* 2016;75:1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4782-z>.
- Mahiques MM, Hanebuth TJJ, Nagai R, Bícago MC, Figueira RCL, Sousa SHM, et al. Inorganic and organic geochemical fingerprinting of sediment sources and ocean circulation on a complex continental margin (São Paulo Bight, Brazil). *Ocean Sci* 2017;13:209–22. <https://doi.org/10.5194/os-13-209-2017>.
- Mahiques MM, Tassinari CCG, Marcolini S, Violante RA, Figueira RCL, Silveira ICA, et al. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American upper margin: Implications for sediment transport and source rocks. *Mar Geol* 2008;250:51–63. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.11.007>.
- Mahiques MM, Tessler MG, Ciotti AM, Silveira ICA, Sousa SHM, Figueira RCL, et al. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Cont Shelf Res* 2004;24:1685–97. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2004.05.013>.
- Mahiques MM, Wainer IKC, Burone L, Nagai R, Sousa SHM, Figueira RCL, et al. A high-resolution Holocene record on the Southern Brazilian shelf:

- Paleoenvironmental implications. *Quat Int* 2009;206:52–61.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2008.09.010>.
- Mali M, Dell'Anna MM, Mastorilli P, Damiani L, Ungaro N, Belviso C, et al. Are conventional statistical techniques exhaustive for defining metal background concentrations in harbour sediments? A case study: The Coastal Area of Bari (Southeast Italy). *Chemosphere* 2015;138:708–17.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.046>.
- Mantovanelli SSS. Caracterização das fontes dos sedimentos marinhos da plataforma continental da Região Sudeste do Brasil, durante o Holoceno Médio e Superior, com base na composição isotópica de Sr, Nd e Pb - implicações nos estudos paleoclimáticos e de hidrodinâmica mari 2013;2013:201.
- Matishov GG, Matishov DG, Namjatov AA, Carroll JL, Dahle S. Artificial radionuclides in sediments of the Don River Estuary and Azov Sea. *J Environ Radioact* 2002;59:309–27. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00081-9).
- McKee BA, Aller RC, Allison MA, Bianchi TS, Kineke GC. Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: Benthic boundary layer and seabed processes. *Cont Shelf Res* 2004;24:899–926. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2004.02.009>.
- Mclean JE, Bledsoe BE. Behavior of Metals in Soils. United States of America: 1992.
- Millero F, Huang F, Zhu X, Liu X, Zhang JZ. Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. *Aquat Geochemistry* 2001;7:33–56.
<https://doi.org/10.1023/A:1011344117092>.
- Mingoti SA. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada. 1st ed. Belo Horizonte: Editora UFMG; 2005.
- Mirlean N, Baisch P, Travassos MP, Nassar C. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Marine Lett* 2011;31:65–73. <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0215-x>.
- Mirlean N, Medeanic S, Garcia FA, Travassos MP, Baisch P. Arsenic enrichment in

- shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. *Cont Shelf Res* 2012;35:129–36. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2012.01.006>.
- Moalla SMN, Awadallah MN, Rashed MN, Soltan ME. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiologia* 1998;31:31–40.
- Moreira CS. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Universidade de São Paulo, 2004.
- Nagai RH, Ferreira PAL, Mulkherjee S, Martins M V., Figueira RCL, Sousa SHM, et al. Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23°S and 38°S. *Cont Shelf Res* 2014;89:51–60. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.09.016>.
- Najamuddin, Prartono T, Sanusi HS, Nurjaya IW. Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. *Mar Pollut Bull* 2016;111:456–62. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.106>.
- Neves PA, De Lima Ferreira PA, Bícigo MC, Figueira RCL. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): A study with unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling. *J Radioanal Nucl Chem* 2014;299:407–14. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2834-y>.
- Nittrover CA, Austin JA, Field ME, Kravitz JH, Syvitski JPM, Wiberg PL. Continental Margin Sedimentation: From Sediment Transport to Sequence Stratigraphy. Australia: Blackwell Publishing; 2007.
- Nizou J, Hanebuth TJJ, Heslop D, Schwenk T, Palamenghi L, Stuut J, et al. The Senegal River mud belt : A high-resolution archive of paleoclimatic change and coastal evolution. *Mar Geol* 2010;278:150–64. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2010.10.002>.
- Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 1989;338:47–9.

- Ogston AS, Cacchione DA, Sternberg RW. Observations of storm and river flood-driven sediment transport on the northern California continental shelf 2000;20:2141–62.
- ONU. Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Objet Desenvolv Sustentável 2021:1. <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> (accessed February 20, 2021).
- Ozmidov R. Diffusion of Contaminantes in the Ocean. 1st ed. California: Springer Netherlands; 1990.
- Pacyna J. Atmospheric Emissions Inventories: Status and Prospects. Annu Rev Energy Environ 1995;20:265–300. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.20.1.265>.
- Pacyna J, Graedel TE. Atmospheric Emissions Inventories: Status and Prospects. Annu Rev Energy Environ 1995;20:265–300. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.20.1.265>.
- Palanques A, Lopez L, Guillén J, Puig P, Masqué P. Decline of trace metal pollution in the bottom sediments of the Barcelona City continental shelf (NW Mediterranean). Sci Total Environ 2017;579:755–67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.031>.
- Panchuk V, Yaroshenko I, Legin A, Semenov V, Kirsanov D. Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review. Anal Chim Acta 2018;1040:19–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.023>.
- Pandey LK, Park J, Son DH, Kim W, Islam MS, Choi S, et al. Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. Sci Total Environ 2019;651:323–33. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.057>.
- Park S, Lee H, Han H, Lee G, Kim D, Mud S. Evolution of late Quaternary mud deposits and recent sediment budget in the southeastern Yellow Sea 2000;170.
- Paula Filho FJ, Marins R V., Lacerda LD, Aguiar JE, Peres TF. Background values for

- evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Mar Pollut Bull* 2015;91:424–8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.022>.
- Peña-icart M, Mendiguchía C, Villanueva-tagle M, Bolaños-alvarez Y, Alonso-hernandez C, Moreno C, et al. Assessment of sediment pollution by metals . A case study from Cienfuegos Bay, Cuba. *Mar Pollut Bull* 2017;115:534–8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.042>.
- Petersen S, Krätschell A, Augustin N, Jamieson J, Hein JR, Hannington MD. News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources. *Mar Policy* 2016;70:175–87. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2016.03.012>.
- Petschick R, Kuhn G, Gingele F. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: Sources, transport, and relation to oceanography. *Mar Geol* 1996;130:203–29. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(95\)00148-4](https://doi.org/10.1016/0025-3227(95)00148-4).
- Pignotti E, Guerra R, Covelli S, Fabbri E, Dinelli E. Sediment quality assessment in a coastal lagoon (Ravenna, NE Italy) based on SEM-AVS and sequential extraction procedure. *Sci Total Environ* 2018;635:216–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.093>.
- Piola AR, Campos EJD, Möller OO, Charo M, Martinez C. Subtropical Shelf Front off eastern South America. *J Geophys Res Ocean* 2000;105:6565–78. <https://doi.org/10.1029/1999jc000300>.
- Piola AR, Matano RP, Palma ED, Möller OO, Campos EJD. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. *Geophys Res Lett* 2005;32:1–4. <https://doi.org/10.1029/2004GL021638>.
- Qishlaqi A, Moore F. Statistical Analysis of Accumulation and Sources of Heavy Metals Occurrence in Agricultural Soils of Khoshk River Banks, Shiraz, Iran. *Am J Agric % Environ Sci* 2007;2:565–73.
- Al Rashdi S, Arabi AA, Howari FM, Siad A. Distribution of heavy metals in the coastal

- area of Abu Dhabi in the United Arab Emirates. *Mar Pollut Bull* 2015;97:494–8.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.052>.
- Ratliff K, Mikelonis A, Duffy J. Characterizing cesium sorption in freshwater settings using fluvial sediments and characteristic water chemistries. *J Environ Manage* 2020;253:109688. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109688>.
- Ravisankar R, Sivakumar S, Chandrasekaran A, Kanagasabapathy K V., Prasad MVR, Satapathy KK. Statistical assessment of heavy metal pollution in sediments of east coast of Tamilnadu using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF). *Appl Radiat Isot* 2015;102:42–7.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.03.018>.
- Razik S, Govin A, Chiessi CM, von Dobeneck T. Depositional provinces, dispersal, and origin of terrigenous sediments along the SE South American continental margin. *Mar Geol* 2015;363:261–72.
<https://doi.org/10.1016/j.margeo.2015.03.001>.
- RCoreTeam. R: A language and environment for statistical computing 2017.
- Reimann C, de Caritat P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci Total Environ* 2017;578:633–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>.
- Reimann C, De Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci Total Environ* 2005;337:91–107.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>.
- Reimann C, Matschullat J, Birke M, Salminen R. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Appl Geochemistry* 2009;24:1147–67.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.013>.
- Rencher AC. *Methods of multivariate analysis*. 2nd ed. United States of America: Wiley-Interscience; 2002.
- Reyes-Ricon M, Zouain DM, Pimenta RC, Almeida GO. New Configuration of the

- Brazilian State : Liberty and Development in the Evolution of Government in Brazil. *Brazilian Adm Rev* 2010;7:413–27.
- Ryba SA, Burgess RM. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentration in marine sediments. *Chemosphere* 2022;48:139-147.
- Ricomini C, Grohmann CH, Sant'Anna LG, Hiruma ST. A captura das cabeceiras do Rio Tietê pelo Rio Paraíba do Sul. In: Modenesi-Gauttieri MC, Bartorelli A, Mantesso-Neto V, Carneiro CDR, Lisboa MBAL, editors. *A Obra Aziz Nacib Ab'Sáber*. 1st ed., São Paulo: Beca; 2010, p. 157–69.
- Romero FM. Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, Mexico. *Arch Environ Contam Toxicol* 2004;47:1–13.
- Roussiez V, Aloisi J, Ludwig W. Early muddy deposits along the Gulf of Lions shoreline : A key for a better understanding of land-to-sea transfer of sediments and associated pollutant fluxes. *Mar Geol* 2005;223:345–58. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.06.023>.
- Rudnick RL, Gao S. 3.01 - Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry* 2003;1:1–64. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>.
- Saito RT, Figueira RCL, Tessler MG, Cunha IIL. 210Pb and 137Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil). *J Radioanal Nucl Chem* 2001;249:257–61. <https://doi.org/10.1023/A:1013219332322>.
- Salomons W, Forstner U. *Metals in the hydrocycle*. 1st ed. Springer Berlin Heidelberg; 1945.
- Sanders CJ, Santos IR, Silva-Filho E V., Patchineelam SR. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Mar Pollut Bull* 2006;52:1085–9. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.06.004>.
- Santos IR, Burnett WC, Godoy JM. Radionuclides as tracers of coastal processes in

- Brazil: Review, synthesis, and perspectives. *Brazilian J Oceanogr* 2008;56:115–31. <https://doi.org/10.1590/s1679-87592008000200004>.
- Scanu S, Piazzolla D, Frattarelli FM, Mancini E, Tiralongo F, Brundo MV, et al. Mercury Enrichment in Sediments of the Coastal Area of Northern Latium, Italy. *Bull Environ Contam Toxicol* 2016;96:630–7. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1776-9>.
- Schettini CAF, Kuroshima KN, Pereira Filho J, Rörig LR, Charrid Resgalla JR. Oceanographic and Ecological Aspects of the Itajaí-açu River Plume during a High Discharge Period. *An Acad Bras Cienc* 1998;70:335–51.
- Schmid C, Garzoli SL. New observations of the spreading and variability of the Antarctic intermediate water in the Atlantic. *J Mar Res* 2009;67:815–43. <https://doi.org/10.1357/002224009792006151>.
- Scott-Jackson JE, Walkington H. Methodological issues raised by laser particle size analysis of deposits mapped as Clay-with-flints from the Palaeolithic site of Dickett's Field, Yarnhams Farm, Hampshire, UK. *J Archaeol Sci* 2005;32:969–80.
- Selin NE, Jacob DJ, Yantosca RM, Strode S, Jaegle L. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition 2008;22:1–13. <https://doi.org/10.1029/2007GB003040>.
- Sharifinia M, Taherizadeh M, Namin JI, Kamrani E. Ecological risk assessment of trace metals in the surface sediments of the Persian Gulf and Gulf of Oman: Evidence from subtropical estuaries of the Iranian coastal waters. *Chemosphere* 2018;191:485–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.077>.
- Shi J, Liang L, Jiang G, Jin X. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. *Environ Int* 2005;31:357–65. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.008>.

- Shotyk W, Roux G. Biogeochemistry and Cycling of Lead. In: Sigel A, Sigel H, Sigel RK, editors. *Met. Ions Biol. Syst.* 43rd ed., Florida: Taylor and Francis Group; 2005, p. 239–69.
- Siepak M, Sojka M. Application of multivariate statistical approach to identify trace elements sources in surface waters: a case study of Kowalskie and Stare Miasto reservoirs, Poland. *Environ Monit Assess* 2017;189. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6089-x>.
- Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the sources, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochemistry* 2002;17:517–68. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- Šmejda L, Hejzman M, Horák J, Shai I. Multi-element mapping of anthropogenically modified soils and sediments at the Bronze to Iron Ages site of Tel Burna in the southern Levant. *Quat Int* 2018;483:111–23. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.11.005>.
- Song JH, Kim T, Yeon J-W. Radioactivity data analysis of ¹³⁷Cs in marine sediments near severely damaged Chernobyl and Fukushima nuclear power plants. *Nucl Eng Technol* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.017>.
- Song Y, Choi MS, Lee JY, Jang DJ. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *Sci Total Environ* 2014;482–483:80–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.068>.
- Souza RB, Robinson IS. Lagrangian and satellite observations of the Brazilian Coastal Current. *Cont Shelf Res* 2004;24:241–62. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2003.10.001>.
- Sperazza M, Moore JN, Hendrix MS. High-Resolution Particle Size Analysis of Naturally Occurring Very Fine-Grained Sediment Through Laser Diffraction. *J Sediment Res* 2004;75:736–43. <https://doi.org/10.1306/031104740736>.
- Srivastava S, Goyal P. Novel Biomaterials: decontamination of toxic metals from

- wastewater. Environmen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2010.
- Steinhauser G, Brandl A, Johnson TE. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Sci Total Environ* 2014;470–471:800–17. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>.
- Suguio K. Introdução à sedimentologia. 1st ed. Sao Paulo: EDUSP; 1973.
- Sun X, Fan D, Liu M, Tian Y, Pang Y, Liao H. Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment. *Environ Pollut* 2018;241:938–49. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.050>.
- Sundaray SK, Nayak BB, Lin S, Bhatta D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *J Hazard Mater* 2011;186:1837–46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.081>.
- Syversen T, Kaur P. The toxicology of mercury and its compounds. *J Trace Elem Med Biol* 2012;26:215–26. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2012.02.004>.
- Tahri M, Benyaïch F, Bounakhla M, Bilal E, Gruffat JJ, Moutte J, et al. Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (central Morocco). *Environ Monit Assess* 2005;102:405–17. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-6572-7>.
- Tessler MG, Mahiques MM. Processos oceânicos e a fisiografia dos fundos marinhos. In: Teixeira W, Fairchild TR, Toledo MCM, Taioli F, editors. *Decifrando a Terra*. 2 ed, São Paulo: Companhia Editora Nacional; 2009, p. 261–83.
- Timm NH. Applied multivariate analysis. 1st ed. Pittsburgh: Springer-Verlag New York; 2002.
- Tramonte KM, Figueira RCL, Ferreira PAL, Ribeiro AP, Batista MF, Mahiques MM. Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Mar Pollut Bull* 2016;103:260–9. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.011>.

- Tu Y, Li H, Lu Y, Yang Z, Liu B, Zhang Z. Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiang River, China. *Sci Total Environ* 2018;645:235–43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.026>.
- Unda-Calvo J, Ruiz-Romera E, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Martínez-Santos M, Gredilla A. Evaluating the role of particle size on urban environmental geochemistry of metals in surface sediments. *Sci Total Environ* 2019;646:121–33. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.172>.
- UNEP (United nations environment programme). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter - Reference methods for Marine Pollution Studies No 63. 1995.
- USEPA. Method 7471B. Mercury in solid or semisolid waste (Manual cold-vapor technique). 1998.
- USEPA. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils. 1996.
- Varol M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *J Hazard Mater* 2011;195:355–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051>.
- Venables WN, Ripley BD. Modern applied Statistics with S. 4th ed. New York: Springer; 2002.
- Véron A, Flament P, Bertho ML, Alleman L, Flegat R, Hamelin B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmos Environ* 1999;33:3377–88. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00376-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00376-8).
- Vologina EG, Sturm M, Astakhov AS, Xuefa S. Anthropogenic traces in bottom sediments of Chukchi Sea. *Quat Int* 2019;524:86–92. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.07.008>.
- Walsh JP, Nittrouer CA. Understanding fine-grained river-sediment dispersal on continental margins. *Mar Geol* 2009;263:34–45. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2009.03.016>.

- Wang J, Liu G, Lu L, Zhang J, Liu H. Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China. *Catena* 2015;129:30–8. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.02.008>.
- Waters CN, Syvitski JPM, Gałuszka A, Hancock GJ, Zalasiewicz J, Cearreta A, et al. Can nuclear weapons fallout mark the beginning of the Anthropocene Epoch. *Bull At Sci* 2015;71:46–57. <https://doi.org/10.1177/0096340215581357>.
- Waters CN, Zalasiewicz J, Summerhayes C, Barnosky AD, Poirier C, Gałuszka A, et al. The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science* (80-) 2016;351. <https://doi.org/10.1126/science.aad2622>.
- Wedepohl KH. Chapter 5: The Composition of the Continental Crust. *Int Geophys* 1986;34:213–41. [https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(09\)60137-6](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(09)60137-6).
- West AJ, Tovar-sanchez A, Pinedo-gonza P, Duarte CM, San SA. Concentration and isotopic composition of dissolved Pb in surface waters of the modern global ocean. *Geochim Cosmochim Acta* 2018;235:41–54. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.005>.
- Wheatcroft RA, Sommerfield CK, Drake DE, Borgeld JC, Nittrouer CA. Rapid and widespread dispersal of flood sediment on the northern California margin. *Geology* 1997;25:163–6. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0163:RAWDOF>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0163:RAWDOF>2.3.CO;2).
- Wheatcroft RA, Wiberg PL, Alexander CR, Bentley SJ, Drake DE, Harris CK, et al. Post-depositional alteration and preservation of sedimentary strata. In: Nittrouer CA, Austin JA, Field ME, Kravitz JH, Syvitski JPM, Wiberg PL, editors. *Cont. Margin Sediment. From Sediment Transp. to Seq. Stratigr.*, Australia: Blackwell Publishing; 2007, p. 101–55.
- WHO. Ten chemicals of major public health concern. *Int Program Chem Saf* n.d.
- Wickham H, Chang W, Henry L, Pedersen TL, Takahashi K, Wilke C, et al. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York; 2016.
- Wright LDŁ, Kim S, Friedrichs CT. Across-shelf variations in bed roughness , bed

- stress and sediment suspension on the northern California shelf 1999;154:99–115.
- Xiao R, Bai J, Lu Q, Zhao Q, Gao Z, Wen X, et al. Fractionation, transfer, and ecological risks of heavy metals in riparian and ditch wetlands across a 100-year chronosequence of reclamation in an estuary of China. *Sci Total Environ* 2015;517:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.052>.
- Xu G, Liu J, Pei S, Kong X, Hu G. Distribution and source of heavy metals in the surface sediments from the near-shore area, north Jiangsu Province, China. *Mar Pollut Bull* 2014;83:275–81. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.041>.
- Zaborska A, Winogradow A, Pempkowiak J. Caesium-137 distribution, inventories and accumulation history in the Baltic Sea sediments. *J Environ Radioact* 2014;127:11–25. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.09.003>.
- Zalasiewicz J, Waters CN, Ivar do Sul JA, Corcoran PL, Barnosky AD, Cearreta A, et al. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* 2016;13:4–17. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.01.002>.
- Zalasiewicz JAN, Williams M, Steffen W, Crutzen P. The new world of the anthropocene. *Environ Sci Technol* 2010;44:2228–31. <https://doi.org/10.1021/es903118j>.
- Zembruski SG. Geomorfologia da margem continental sul brasileira e das bacias oceânicas adjacentes. In: Chaves HAF, editor. *Geomorfol. da margem Cont. Bras. e áreas oceânicas adjacentes*. 1ed ed., Rio de Janeiro: REMAC Project Series; 1979, p. 129–77.
- Zhang F, Wang J, Liu D, Bi Q, Du J. Distribution of ¹³⁷Cs in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea: Sources, budgets and environmental implications. *Sci Total Environ* 2019;672:1004–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.001>.

- Zhang G, Bai J, Xiao R, Zhao Q, Jia J, Cui B, et al. Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. *Chemosphere* 2017;184:278–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.155>.
- Zhao G, Ye S, Yuan H, Ding X, Wang J. Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the Daya Bay and adjacent shelf, China. *Mar Pollut Bull* 2016;112:420–6. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.043>.
- Zhou G, Sun B, Zeng D, Wei H, Liu Z, Zhang B. Vertical distribution of trace elements in the sediment cores from major rivers in east China and its implication on geochemical background and anthropogenic effects. *J Geochemical Explor* 2014;139:53–67. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.03.007>.
- Zoller WH, Gladney ES, Duce RA. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science* (80-) 1974;183:198–200.

APÊNDICE A - PROTOCOLO PARA ANÁLISE GRANULOMÉTRICAS UTILIZANDO O MALVERN

- Pesar 3 g de amostra em béquer de 50 mL
- Adicionar H_2O_2 (30%) até completa oxidação da matéria orgânica
- Adicionar HCl (10%) até completa queima do carbonato*

* Se há necessidade do conteúdo de carbonato de cálcio, as amostras devem ser secas em estufa a 60°C e pesadas entre os procedimentos descritos acima

- Secar amostras em estufa a no máximo 60°C
- Adicionar solução de $Na_4P_2O_7$ (2%) apenas para umidificar a amostra
- Aguardar no mínimo 24 horas
- Iniciar leitura no equipamento
 - Ligar equipamento, computador e software
 - Seguir “*measure > Laqimar_SOP.sop*”
 - Adicionar nome da amostra e aguardar a leitura do *background*
 - Adicionar a amostra homogeneizada em meio aquoso com o auxílio de uma espátula até atingir um nível de obscuração em torno de 9%
 - Aperte “*Start*”

*A leitura seguirá automática, com 5 minutos de ultrassom, 2 réplicas por amostra e posterior limpeza.

*A distribuição dos dados devem ser semelhante à curva de Gauss com erro residual de no máximo 1,5%. Caso contrário, refazer a amostra.

ANEXO A – Resultados obtidos de metais e As por ICP-OES (em mg kg⁻¹)

Tabela A 1 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #367

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	40307	4,5	72	15733	< LQM	22	12,0	32325	5862	14824	1348	14,9	548	9,1	6,1	112	37	55
2 - 3 cm	40256	5,6	50	14545	< LQM	22	11,9	32103	5420	12764	764	14,9	456	9,0	6,2	96	39	55
4 - 5 cm	37882	3,7	48	15528	< LQM	23	12,7	31420	6008	13166	411	15,5	470	9,2	6,3	98	40	58
6 - 7 cm	36697	3,6	45	15368	< LQM	22	12,1	30400	6087	12685	380	14,7	550	9,3	5,9	97	38	55
8 - 9 cm	45540	3,4	54	16555	< LQM	25	14,1	34140	6450	13550	400	14,9	469	10,0	7,2	99	45	64
10 - 11 cm	38482	3,5	48	15964	< LQM	23	12,9	30116	6009	12695	356	13,6	468	9,7	6,5	100	40	57
12 - 13 cm	41201	3,5	49	14800	< LQM	24	13,6	31035	6059	12483	321	14,5	431	9,8	7,0	90	44	60
14 - 15 cm	34962	4,6	44	14602	< LQM	22	12,2	27840	5697	11806	297	13,0	435	9,1	6,2	88	38	55
16 - 17 cm	34541	4,7	43	15331	< LQM	22	12,2	27846	5725	11998	297	13,4	451	9,6	6,2	89	39	56
18 - 19 cm	35615	4,0	44	15091	< LQM	21	11,1	28000	5607	11399	294	12,4	433	8,5	5,8	86	36	51
20 - 21 cm	32921	4,4	47	15625	< LQM	21	11,3	27057	5534	11251	302	13,0	452	8,7	5,8	87	37	51
22 - 23 cm	44525	4,0	60	17673	< LQM	22	12,3	31530	6762	14432	465	14,0	584	9,1	6,2	94	39	56
24 - 45 cm	34749	4,0	48	13236	< LQM	24	12,9	27722	5380	10862	477	14,8	375	9,1	6,6	97	44	58
26 - 27 cm	48054	4,9	65	17144	< LQM	24	12,9	31929	7261	14306	470	14,5	529	9,2	6,6	95	43	58
28 - 29 cm	35777	4,2	44	17141	< LQM	21	11,2	33574	5617	13291	456	13,1	495	9,2	5,7	92	35	52
30 - 31 cm	33794	4,0	44	13451	< LQM	23	13,2	28918	5375	11226	488	14,7	412	9,4	6,6	96	41	59
32 - 33 cm	38832	3,3	49	14776	< LQM	23	13,3	29199	5809	12432	486	14,5	475	9,4	6,6	95	40	60
34 - 35 cm	30590	4,4	38	14634	< LQM	21	10,9	28967	4841	11518	451	13,2	410	9,0	5,7	91	33	51

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 2 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #368

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	10961	4,5	19	12720	< LQM	13,3	6,4	17307	3716	7745	759	9,2	383	8,9	3,1	107	20	37
2 - 3 cm	10421	3,8	17	11042	< LQM	13,6	6,3	16804	3635	7459	598	9,5	378	8,9	3,2	92	20	37
4 - 5 cm	10771	4,1	19	10926	< LQM	13,7	6,6	16938	3650	6884	454	9,6	342	8,8	3,2	84	21	37
6 - 7 cm	11273	3,9	18	10716	< LQM	14,3	6,8	17636	3828	7133	473	10,0	375	9,2	3,4	84	22	39
8 - 9 cm	12797	5,8	19	11085	< LQM	15,0	7,6	19297	4369	7626	440	9,1	361	9,5	3,8	87	25	42
10 - 11 cm	15718	4,4	21	10794	< LQM	16,8	8,4	21763	4676	7835	490	10,0	341	10,0	4,2	86	26	45
12 - 13 cm	14038	4,8	20	12621	< LQM	16,2	8,2	20581	4728	7792	486	9,8	358	10,2	4,1	91	25	45
14 - 15 cm	12494	5,1	18	12751	< LQM	15,1	7,7	19023	4253	7188	486	9,2	377	9,9	3,7	84	24	42
16 - 17 cm	14666	6,0	20	11718	< LQM	16,7	8,5	21708	4527	7650	566	10,2	357	10,5	4,2	89	26	46
18 - 19 cm	16721	4,8	23	13065	< LQM	17,5	8,7	23723	4826	8054	620	10,4	455	10,6	4,4	97	27	48
20 - 21 cm	12187	4,7	18	11969	< LQM	15,4	7,8	19093	4136	7195	543	9,6	389	10,2	3,8	87	25	43
22 - 23 cm	41195	5,7	74	17232	< LQM	21,5	11,1	33517	7188	14719	231	12,4	542	8,6	5,7	46	38	53
24 - 25 cm	36808	5,3	45	19908	< LQM	18,6	9,7	27558	5392	12474	200	11,0	456	8,0	5,0	60	33	47
26 - 27 cm	17517	5,3	27	13737	< LQM	15,6	7,6	23669	3813	10834	215	9,5	370	8,6	3,9	45	25	39
28 - 29 cm	13497	4,5	19	12348	< LQM	14,2	6,7	18539	3196	9229	184	8,7	295	8,1	3,5	43	22	36

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 3 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #369

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	8119	4,0	14,4	21301	< LQM	10,6	4,5	15202	2341	5316	423	7,6	336	7,7	2,2	109	17	32
2 - 3 cm	9429	5,5	15,4	22786	< LQM	11,4	5,0	17374	2803	5767	448	8,0	309	8,0	2,4	119	19	34
4 - 5 cm	11055	6,4	17,3	19817	< LQM	13,7	6,3	20017	3202	6360	517	9,5	323	10,2	3,0	110	23	41
6 - 7 cm	9819	6,6	18,9	20238	< LQM	13,0	6,1	19157	3044	6218	521	9,0	322	10,1	2,8	112	22	39
8 - 9 cm	12106	6,3	17,8	19849	< LQM	13,9	6,6	20493	3246	6218	531	7,8	326	10,4	3,2	112	24	42
10 - 11 cm	11619	6,6	17,7	19696	< LQM	13,2	6,1	19849	3215	6162	521	7,4	333	10,0	3,0	110	22	40
12 - 13 cm	13951	6,4	19,6	19577	< LQM	14,9	7,1	22082	3438	6467	548	8,3	391	11,3	3,4	109	26	44

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 4 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #370

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	33368	4,0	50	17663	< LQM	19,7	10,7	28948	5529	14142	1212	11,9	520	9,3	5,3	102	36	56
2 - 3 cm	35558	3,4	54	18216	< LQM	20,5	11,0	29739	5502	13762	1150	12,2	515	9,6	5,6	106	37	52
4 - 5 cm	38655	4,3	67	18189	< LQM	21,2	11,3	31428	5635	13482	1017	12,8	499	9,6	5,8	103	39	53
6 - 7 cm	35762	4,5	50	17713	< LQM	21,3	11,6	29968	5786	13164	649	12,6	529	9,9	5,7	98	39	54
8 - 9 cm	42808	3,5	55	17580	< LQM	23,1	12,0	31826	6303	12865	506	13,6	491	9,7	6,5	95	40	55
10 - 11 cm	39876	3,3	51	18010	< LQM	22,2	11,6	31388	6182	12930	547	13,2	505	9,9	6,1	97	39	53
12 - 13 cm	44694	3,3	55	18349	< LQM	23,4	12,4	33575	6534	13073	539	13,6	498	10,2	6,6	97	41	56
14 - 15 cm	37714	3,5	53	17196	< LQM	20,4	11,3	29820	6470	12386	469	12,5	450	9,7	5,6	92	37	53
16 - 17 cm	38712	4,0	48	16572	< LQM	21,8	11,6	29798	5984	12154	448	13,0	433	9,9	6,1	88	38	53
18 - 19 cm	45201	4,7	55	17826	< LQM	23,0	12,2	32922	6436	12707	444	13,7	429	9,6	6,6	90	40	55
20 - 21 cm	34050	4,6	46	18261	< LQM	20,0	10,8	28072	5479	11277	386	12,2	440	8,9	5,5	88	35	49
22 - 23 cm	42581	4,6	65	14299	< LQM	23,8	12,6	32576	6437	13103	765	13,7	493	9,0	6,5	61	43	60
24 - 25 cm	50173	5,0	70	17499	< LQM	23,4	12,6	33406	7604	15782	755	13,8	590	9,4	6,4	62	42	60
26 - 27 cm	46683	5,0	65	16604	< LQM	22,7	12,2	31066	7162	14326	710	13,2	555	8,8	6,3	59	41	57
28 - 29 cm	50201	4,6	71	18109	< LQM	23,0	12,0	32487	7475	14788	701	13,5	583	8,7	6,4	60	42	55
30 - 31 cm	41418	4,5	56	14973	< LQM	23,3	12,3	32850	6102	12679	703	13,8	471	8,9	6,5	60	42	56
32 - 33 cm	32272	3,9	41	13915	< LQM	21,4	11,4	28570	4996	11353	660	12,9	425	8,8	5,9	59	37	53
34 - 35 cm	32039	4,3	41	13351	< LQM	21,9	11,7	27738	5014	11012	660	13,2	394	9,1	6,1	60	39	56
36 - 37 cm	30082	4,5	40	13850	< LQM	20,8	11,8	25925	4625	10351	612	12,5	382	8,1	5,7	59	37	51
38 - 39 cm	35798	4,7	48	21910	< LQM	19,0	10,1	32509	5436	12824	575	11,8	452	8,1	5,3	61	33	47
40 - 41 cm	26387	4,4	36	33283	< LQM	15,8	8,2	29677	5006	12820	556	10,0	480	7,6	4,3	72	26	40
41 - 42 cm	11244	4,2	17	15399	< LQM	13,6	6,7	15127	2787	7527	154	9,0	309	7,7	3,6	59	21	34

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
43 - 44 cm	14715	4,4	22	22045	< LQM	15,4	7,6	18623	3323	9041	180	9,9	367	8,4	4,1	71	24	39
44 - 45 cm	14713	3,5	23	17194	< LQM	15,2	7,5	19056	3464	9492	184	9,8	386	8,5	4,0	62	23	38
45 - 46 cm	14899	3,9	23	17666	< LQM	14,9	7,3	19312	3359	9045	174	9,7	352	8,3	3,9	61	24	37
46 - 47 cm	14287	3,3	22	16179	< LQM	14,9	7,3	18428	3331	9130	178	9,7	356	8,3	3,9	60	23	37

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 5 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #373

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	12617	3,1	17,7	17806	< LQM	13,3	6,5	18187	4786	9550	1504	9,6	349	8,1	3,2	145	19	35
2 - 3 cm	13877	2,8	19,6	18838	< LQM	14,6	7,1	19457	4856	9297	1516	10,4	367	8,5	3,5	147	20	39
4 - 5 cm	14269	3,5	19,3	17401	< LQM	15,7	7,6	18883	4500	8631	1110	11,2	396	9,2	3,9	133	22	41
6 - 7 cm	12691	3,0	16,7	18306	< LQM	14,6	7,0	17713	4385	8097	711	10,6	352	8,7	3,6	137	21	38
8 - 9 cm	13176	2,4	16,5	19887	< LQM	14,7	7,3	17542	4432	7600	512	9,3	359	8,6	3,7	141	22	39
10 - 11 cm	11550	2,3	14,2	22049	< LQM	12,9	6,2	15641	4184	6875	396	8,2	308	7,4	3,1	153	18	33
12 - 13 cm	10798	2,2	13,4	26372	< LQM	11,9	5,7	14804	3802	6174	361	7,7	264	7,0	3,0	175	17	30
14 - 15 cm	11741	3,6	15,5	30450	< LQM	12,9	6,4	16137	4080	6639	425	8,3	306	7,7	3,3	215	19	34
16 - 17 cm	15079	3,2	18,0	21590	< LQM	15,4	7,4	19485	4640	7460	546	10,0	341	9,2	4,0	146	23	40
18 - 19 cm	12922	2,8	29,6	21101	< LQM	13,9	6,7	17635	4037	6821	794	9,0	328	8,4	3,5	147	20	36
20 - 21 cm	12737	3,3	16,7	20275	< LQM	14,4	6,8	17616	3905	6704	606	9,2	318	8,7	3,6	142	21	37
22 - 23 cm	27187	4,3	39,0	29786	< LQM	19,3	10,1	22942	4052	9450	263	12,0	360	7,9	5,2	123	32	47
24 - 25 cm	27915	3,0	35,3	26154	< LQM	19,2	10,1	24222	4395	10015	207	11,9	379	7,7	5,3	103	32	47
26 - 27 cm	27507	3,9	34,5	27932	< LQM	17,2	8,9	27703	4975	12315	164	11,1	451	8,0	4,7	92	28	44
28 - 29 cm	22148	3,6	29,1	28206	< LQM	16,4	8,5	23080	4153	10631	149	10,6	367	7,2	4,4	102	27	42
30 - 31 cm	22994	4,3	30,4	37795	< LQM	16,2	8,5	20335	3844	8813	127	10,4	432	6,7	4,4	136	28	41
32 - 33 cm	26575	4,4	33,1	25761	< LQM	18,7	9,7	23770	4516	10528	138	11,8	352	7,4	5,1	100	32	46
34 - 35 cm	21985	3,7	28,4	29671	< LQM	16,6	8,6	21587	3991	9617	131	10,8	353	7,2	4,5	108	27	43
36 - 37 cm	11510	4,0	16,6	31404	< LQM	12,3	5,8	15448	3072	8592	116	8,8	299	6,6	3,1	119	19	33
38 - 39 cm	11615	4,8	17,1	37090	< LQM	12,7	6,2	15753	3247	9194	121	8,9	290	6,6	3,2	188	20	34
40 - 41 cm	9899	5,0	14,9	37940	< LQM	11,4	5,4	13881	2915	8406	110	8,3	267	6,4	2,8	132	18	30

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 6 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #377

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	28929	5,2	41	24852	< LQM	24,0	11,8	30823	7847	18540	2081	17,3	503	11,2	6,1	65	39	70
2 - 3 cm	30817	7,1	48	24321	< LQM	24,6	11,4	32441	7757	17847	3256	18,0	542	11,1	6,3	63	39	68
4 - 5 cm	34221	4,2	40	24408	< LQM	26,2	12,3	34909	8967	17183	530	18,8	545	11,6	6,9	61	43	79
6 - 7 cm	28228	3,8	36	24786	< LQM	24,6	11,7	30418	8786	16507	442	18,1	558	11,5	6,2	61	40	67
8 - 9 cm	33636	4,3	37	24922	< LQM	26,7	12,5	33789	9388	17050	432	19,2	526	12,1	7,0	61	42	72
10 - 11 cm	29386	3,3	35	26628	< LQM	24,9	11,6	29666	8538	16204	403	18,1	472	11,2	6,5	61	39	66
12 - 13 cm	29875	3,4	40	29288	< LQM	24,3	11,3	30422	8849	16236	417	17,9	539	11,1	6,3	67	38	64
14 - 15 cm	30491	4,8	37	24807	< LQM	25,4	12,1	31423	9194	16743	431	18,8	473	12,0	6,6	60	41	67
16 - 17 cm	34520	4,1	45	21839	< LQM	27,9	13,4	35148	8534	9754	436	19,1	570	12,1	7,2	80	44	72
18 - 19 cm	37549	4,4	40	23631	< LQM	29,4	14,0	37515	8866	10127	440	20,1	562	12,2	7,6	89	47	75
20 - 21 cm	39308	5,3	40	21428	< LQM	30,2	14,6	37891	9035	10001	434	20,7	519	12,7	7,8	80	49	77
22 - 23 cm	41551	4,3	53	24309	< LQM	25,2	13,1	36829	10037	16305	860	16,7	563	10,2	7,0	62	43	67
24 - 25 cm	37099	4,1	42	23188	< LQM	24,9	13,1	34447	9191	15323	821	16,7	538	10,2	6,8	62	42	67
26 - 27 cm	37294	4,4	40	25179	< LQM	23,9	12,3	34938	9769	16632	914	16,5	581	10,3	6,6	62	40	65
28 - 29 cm	27822	3,9	30	22748	< LQM	22,4	11,7	31596	7894	14063	771	15,6	472	10,1	6,1	63	37	61
30 - 31 cm	34896	3,4	39	22848	< LQM	25,5	13,3	32979	8330	13907	745	17,2	498	10,1	7,1	67	44	67
32 - 33 cm	40081	4,5	43	25276	< LQM	29,9	14,3	32850	10026	15999	900	20,9	540	12,5	7,8	70	49	80
34 - 35 cm	34936	5,6	38	26014	< LQM	29,0	13,2	35250	9269	15867	897	20,8	560	12,8	7,4	73	46	77
36 - 37 cm	32062	5,0	34	24281	< LQM	28,9	13,1	34917	8489	14832	824	21,1	513	12,3	7,4	71	46	79
38 - 39 cm	39867	5,7	44	24486	< LQM	31,3	14,2	38269	9531	15626	856	22,4	593	12,6	8,0	70	52	82
40 - 41 cm	19422	4,4	41	27631	< LQM	21,2	9,0	28716	7517	15187	917	16,8	518	12,3	4,9	68	30	58
42 - 43 cm	40147	4,7	44	24199	< LQM	33,4	15,6	36875	9523	15155	856	23,4	521	13,2	8,7	76	55	89

Tabela A 7 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #378

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	28475	4,8	56	37764	< LQM	26,3	12,9	34494	9122	17720	2217	19,4	660	12,9	5,6	101	38	70
2 - 3 cm	27211	4,7	48	36245	< LQM	26,0	12,8	33117	9050	17277	1929	19,1	658	12,6	5,6	96	38	68
4 - 5 cm	27047	3,9	48	36531	< LQM	26,3	13,1	32503	9280	17141	1781	19,6	648	12,9	5,6	96	38	71
6 - 7 cm	18691	3,0	25	24253	< LQM	27,0	13,4	21701	5628	11184	1101	19,8	373	12,9	6,0	59	40	73
8 - 9 cm	32147	3,4	42	36415	< LQM	29,0	14,3	36597	9976	17789	1730	21,2	604	13,4	6,5	96	43	75
10 - 11 cm	33546	4,7	38	35298	< LQM	28,9	14,2	38024	10376	18414	1875	21,0	592	12,9	6,5	95	42	75
12 - 13 cm	33068	4,9	36	33500	< LQM	27,5	13,4	36551	10083	18019	1717	20,2	557	12,1	6,3	90	39	70
14 - 15 cm	32246	5,2	34	34324	< LQM	28,0	13,8	35580	9671	17167	1646	20,3	569	12,0	6,4	87	40	71
16 - 17 cm	29538	4,6	33	36317	< LQM	27,7	13,3	33937	9485	17192	1662	20,5	614	12,0	6,1	89	39	70
18 - 19 cm	33945	5,9	35	34490	< LQM	29,3	14,0	37318	9983	17627	1661	21,4	588	12,3	6,6	91	41	73
20 - 21 cm	32741	4,6	34	34056	< LQM	29,4	14,1	35423	9632	17288	1591	21,3	572	12,5	6,7	89	41	73
22 - 23 cm	25296	3,6	27	32604	< LQM	25,0	12,5	31159	8420	15735	1011	18,4	530	12,0	5,5	83	35	66
24 - 25 cm	29969	3,4	32	34856	< LQM	26,4	13,5	35381	9532	17437	1181	19,2	626	12,2	5,9	86	38	70
26 - 27 cm	33692	4,4	35	33805	< LQM	29,1	15,3	37148	9670	17611	1182	21,2	630	12,8	6,7	88	44	77
28 - 29 cm	26543	4,1	29	31616	< LQM	27,2	13,0	31600	8159	15581	1089	20,2	518	12,5	6,0	88	40	70
30 - 31 cm	24872	3,9	28	35570	< LQM	25,5	13,5	32018	8660	16426	1366	19,0	582	12,4	5,4	90	35	67
32 - 33 cm	30068	4,9	32	38435	< LQM	26,0	13,2	36238	9749	17645	1432	19,1	610	12,2	5,7	91	37	68
34 - 35 cm	26247	5,7	28	35588	< LQM	26,8	13,2	33135	8801	16695	1192	20,1	612	13,0	5,7	95	37	69
36 - 37 cm	30296	4,9	33	36711	< LQM	26,4	13,2	37407	9920	18728	1491	19,5	637	12,0	5,6	87	37	68
38 - 39 cm	24690	6,0	26	29823	< LQM	27,7	14,6	29912	7712	15057	1462	20,5	506	12,6	6,0	90	39	71
40 - 41 cm	29368	4,9	31	36515	< LQM	26,7	14,0	36357	9754	18313	1841	20,2	602	12,6	5,7	90	37	68
42 - 43 cm	21396	3,8	24	32186	< LQM	25,9	13,6	27497	7296	14458	2918	19,2	495	12,7	5,5	93	36	67

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
44 - 45 cm	28610	3,7	52	32088	< LQM	28,7	14,3	32164	8125	15496	2886	20,9	501	13,5	6,4	92	42	74
46 - 47 cm	28078	4,5	50	32558	< LQM	28,1	14,1	32636	8365	16002	1540	20,3	541	12,6	6,2	90	39	73
48 - 49 cm	48238	5,2	68	41660	< LQM	32,2	13,2	39801	12746	20762	1879	22,9	777	13,0	7,6	95	49	81
50 - 51 cm	33519	4,5	52	31418	< LQM	31,7	13,0	35080	9001	16216	2608	23,3	513	13,5	7,4	94	43	81
52 - 53 cm	37161	4,8	76	36123	< LQM	31,0	12,8	38278	12870	19576	2427	21,5	682	11,5	7,5	83	50	77

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 8 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #379

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	V	Zn
0 - 1 cm	4783	2,8	17,0	-	< LQM	7,1	2,3	7794	1624	2822	157	3,7	322	3,0	1,1	1768	9,7	23,3
2 - 3 cm	5896	3,2	12,0	-	< LQM	8,6	2,7	8829	1875	2871	204	4,4	295	3,8	1,3	1325	11,2	18,2
4 - 5 cm	5125	3,2	13,8	-	< LQM	7,6	2,3	8388	1732	3000	189	4,0	306	3,4	1,1	1790	9,8	15,6
6 - 7 cm	4531	3,6	14,0	-	< LQM	7,9	2,3	8545	1613	3105	169	4,2	380	3,4	1,1	1581	10,5	14,8
8 - 9 cm	5369	3,4	12,2	-	< LQM	8,1	2,6	8550	1922	2955	143	4,0	348	3,2	1,2	1453	10,6	15,5
10 - 11 cm	6010	2,5	10,3	-	< LQM	9,0	2,7	9238	2115	3169	149	4,6	307	3,3	1,3	1163	11,1	16,6
12 - 13 cm	5375	2,6	23,5	-	< LQM	7,9	2,4	8360	1885	3167	129	4,1	314	2,9	1,2	2110	10,3	14,6
14 - 15 cm	5847	2,7	10,4	-	< LQM	8,9	2,6	8983	2070	3250	137	4,6	311	3,3	1,3	1416	11,0	16,2
16 - 17 cm	5454	3,1	11,0	-	< LQM	8,9	2,5	8895	2066	3432	138	4,6	299	3,2	1,2	1481	11,2	16,5
18 - 19 cm	5978	3,0	14,3	-	< LQM	8,8	2,5	9095	2149	3517	131	4,7	308	3,0	1,3	1539	11,5	15,9
20 - 21 cm	4427	3,5	13,4	-	< LQM	6,9	1,9	7360	1687	3146	109	3,8	298	2,8	1,0	2218	9,3	12,7
22 - 23 cm	14169	4,7	41,0	122765	< LQM	13,7	6,6	18111	4512	13034	395	7,6	457	4,7	2,1	377	18,5	29,2
24 - 25 cm	9739	5,1	39,3	134013	< LQM	11,2	6,3	13868	3291	10047	266	6,5	392	4,2	1,7	395	15,3	25,5
26 - 27 cm	18641	6,9	47,4	121923	< LQM	14,3	3,8	17947	4994	12285	311	7,9	430	4,4	2,3	392	21,8	27,1
28 - 29 cm	19376	6,6	47,7	111807	< LQM	16,5	4,5	17686	5089	11751	325	9,0	407	4,8	2,8	396	24,9	33,4

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 9 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) na amostra #372

Elemento	Concentração
Al	48688
As	15,1
Ba	98
Ca	7841
Cd	< LQM
Cr	29
Cu	21
Fe	37551
K	6746

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Elemento	Concentração
Mg	12261
Mn	1002
Ni	17
P	856
Pb	19
Sc	6,1
Sr	39
V	57
Zn	92

Tabela A 10 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #556

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	33783	5,3	51	11740	< LQM	24	17	38061	7313	12009	1472	14,5	637	10,8	8,4	118	471	45	58
2 - 3 cm	34152	5,0	53	11429	< LQM	25	17	37115	7088	10737	781	14,7	620	10,8	8,7	107	532	48	59
4 - 5 cm	32152	5,3	47	10618	< LQM	26	18	34816	6695	10088	448	15,5	543	10,8	9,1	98	484	49	60
6 - 7 cm	26880	3,4	40	11082	< LQM	22	16	34080	6462	9921	408	13,7	576	10,7	7,7	100	311	41	55
8 - 9 cm	31436	5,2	45	11339	< LQM	25	17	35208	7108	10318	371	15,0	523	11,0	8,7	103	456	47	60
10 - 11 cm	32385	4,2	46	10060	< LQM	26	18	34293	7030	9842	348	15,6	524	11,4	9,3	92	486	50	62
12 - 13 cm	38997	4,7	54	12438	< LQM	26	19	43175	8687	11878	423	15,9	636	11,3	9,5	112	502	50	64
14 - 15 cm	38878	5,7	55	11369	< LQM	28	19	40329	8320	11181	386	16,8	583	11,8	10,1	102	570	54	66
16 - 17 cm	38450	5,6	53	11624	< LQM	28	19	41254	8364	11392	392	16,6	552	12,1	9,8	105	514	53	66
18 - 19 cm	41905	6,1	58	11969	< LQM	30	20	42959	8945	11791	401	17,5	555	12,1	10,8	107	594	57	69
20 - 21 cm	33959	6,1	47	10697	< LQM	27	19	37248	7411	10413	352	16,2	473	11,7	9,7	95	461	52	63
22 - 23 cm	35346	5,3	49	11150	< LQM	28	19	38078	7686	10815	364	16,7	508	11,7	10,1	98	472	53	65
24 - 45 cm	38060	5,5	53	11635	< LQM	29	20	39623	8217	11126	375	17,4	514	11,8	10,5	101	567	57	67
26 - 27 cm	37053	5,3	51	12299	< LQM	28	19	40447	8142	11441	387	16,7	545	11,8	10,0	106	501	54	65
30 - 31 cm	37524	5,6	49	12624	< LQM	27	19	36075	7147	11492	355	16,9	496	10,7	7,8	97	568	50	63

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 11 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #560

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	13319	2,5	20,9	8791	< LQM	11,8	5,6	16448	2500	5013	365	6,6	422	6,5	3,4	77	484	26	27
2 - 3 cm	13301	2,3	21,0	8751	< LQM	12,4	6,1	16812	2479	4808	216	6,8	459	6,4	3,4	76	484	27	27
4 - 5 cm	16035	2,7	23,8	9928	< LQM	14,4	7,5	19904	3280	5850	178	8,4	421	7,0	4,3	84	474	29	33
6 - 7 cm	16860	2,6	25,2	9764	< LQM	15,0	8,0	19772	3270	5667	179	8,4	428	7,5	4,5	84	533	31	33
8 - 9 cm	23620	3,7	35,3	12390	< LQM	18,3	9,7	21554	4201	6910	215	10,6	473	7,3	4,5	91	671	36	39
10 - 11 cm	15952	3,1	24,0	9307	< LQM	14,3	7,4	18473	3197	5267	160	8,3	399	6,8	4,4	78	478	29	34
12 - 13 cm	22289	3,0	31,9	12461	< LQM	16,7	8,8	24929	4520	7182	212	9,7	479	7,2	5,3	103	641	35	39
14 - 15 cm	20636	3,8	29,1	12056	< LQM	16,3	8,7	23749	4254	6933	201	9,5	478	7,1	5,1	99	568	34	35
16 - 17 cm	23650	4,2	33,4	13560	< LQM	18,7	10,7	26727	4981	7916	241	11,0	514	8,3	6,0	109	615	38	41
18 - 19 cm	19419	3,4	27,4	12097	< LQM	15,7	8,5	23171	4084	6840	189	9,2	451	7,3	4,9	96	501	31	35
20 - 21 cm	22261	4,0	31,8	11929	< LQM	18,6	10,4	23781	4461	6919	195	10,7	410	7,9	6,0	98	597	38	41
22 - 23 cm	21885	4,7	30,5	12518	< LQM	18,5	10,3	24511	4519	7289	200	10,8	481	7,8	5,9	101	575	38	40

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 12 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #564

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	44256	6,8	50	8681	< LQM	24,9	20,8	35063	7109	15104	1301	14,8	604	11,2	8,2	102	569	50	63
2 - 3 cm	40035	7,0	49	7550	< LQM	25,1	19,3	35957	6723	11473	1146	14,1	588	12,3	10,1	97	493	52	63
4 - 5 cm	39894	5,2	48	7528	< LQM	23,4	18,3	38253	6570	11121	880	13,4	621	11,8	9,6	93	418	47	58
6 - 7 cm	18504	4,6	27	9576	< LQM	16,0	12,7	23316	3650	7457	506	9,7	495	9,5	4,8	70	208	31	41
8 - 9 cm	27060	6,3	33	7762	< LQM	21,3	17,5	29127	4851	9207	575	12,6	541	11,7	6,8	69	265	41	54
10 - 11 cm	35738	5,5	44	7007	< LQM	23,4	18,0	34894	6232	9403	620	13,3	570	11,8	9,6	79	397	48	59
12 - 13 cm	47005	7,0	54	8380	< LQM	26,3	20,7	43071	8230	11642	687	14,9	603	13,2	10,9	94	530	54	66
14 - 15 cm	47179	5,7	53	7782	< LQM	27,1	21,5	43519	8143	11893	680	15,1	670	13,1	11,2	93	485	55	67
16 - 17 cm	38194	4,6	46	6944	< LQM	23,7	17,9	34752	6304	9011	503	13,1	512	11,3	9,7	77	525	49	59
18 - 19 cm	38091	7,2	42	8835	< LQM	25,4	20,0	35489	5800	10150	577	15,0	537	12,3	8,1	77	420	49	64
20 - 21 cm	43053	7,3	58	8781	< LQM	24,2	17,2	39188	7151	9541	554	13,4	547	11,6	9,9	91	655	51	58
22 - 23 cm	30516	6,4	46	9099	< LQM	18,7	13,1	31845	5214	7589	463	10,4	457	9,3	7,5	86	514	40	47
24 - 25 cm	19037	4,8	30	6700	< LQM	13,5	9,6	21515	3346	5447	328	7,7	382	7,0	5,1	63	364	29	33
26 - 27 cm	34256	6,0	43	6360	< LQM	24,0	19,0	33505	5688	8695	485	13,6	512	12,6	9,9	73	380	49	59
28 - 29 cm	36827	6,2	43	6611	< LQM	23,7	19,8	35188	6124	9128	547	13,3	521	11,7	10,0	78	387	49	59
30 - 31 cm	32605	6,1	41	6687	< LQM	21,3	16,7	32484	5541	8454	521	12,1	511	11,0	8,9	75	367	44	53
32 - 33 cm	34941	5,2	43	6900	< LQM	21,8	17,6	33420	5759	8672	550	12,4	581	11,3	9,1	77	412	46	55
34 - 35 cm	41712	6,7	47	7696	< LQM	24,8	20,7	34535	5874	9749	546	14,6	538	11,2	8,1	72	592	50	63
36 - 37 cm	37071	6,2	42	6433	< LQM	23,4	19,6	31332	5131	8979	537	13,9	546	11,2	7,7	64	477	47	58
38 - 39 cm	47104	7,9	48	6232	< LQM	26,8	24,2	36927	6289	10627	621	15,9	611	12,6	9,2	68	571	56	69
40 - 41 cm	33542	6,0	35	6589	< LQM	23,5	19,4	30560	4947	8605	423	13,8	485	11,7	7,7	60	378	45	59

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 13 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #565

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	29369	4,0	39	15502	< LQM	22	14,0	28637	5778	11766	1198	13,9	521	8,9	6,0	116	558	40	52
2 - 3 cm	29936	3,3	40	15233	< LQM	24	15,2	28971	5569	10911	970	15,0	539	9,3	6,5	109	551	42	57
4 - 5 cm	33110	4,0	44	16468	< LQM	25	15,6	32032	6330	11602	700	15,3	571	10,0	6,7	117	607	44	58
6 - 7 cm	22854	3,0	31	15835	< LQM	20	12,4	26840	4821	9684	449	12,7	530	8,8	5,3	105	373	35	49
8 - 9 cm	20203	2,9	28	16364	< LQM	20	12,7	26135	4918	10213	374	13,1	521	9,3	5,3	107	306	34	49
10 - 11 cm	29888	3,2	38	15433	< LQM	24	15,3	29665	5958	10427	374	15,0	545	9,4	6,6	105	481	42	57
12 - 13 cm	26728	2,2	34	15830	< LQM	23	14,4	28580	5689	10583	362	14,4	563	9,5	6,1	106	422	39	54
14 - 15 cm	30860	3,3	40	15582	< LQM	25	15,9	29121	6079	10524	339	15,6	502	9,6	6,8	106	606	45	58
16 - 17 cm	33909	3,6	44	16375	< LQM	26	16,2	31890	6851	11480	347	16,0	553	9,8	7,0	113	633	46	59
18 - 19 cm	31863	3,3	40	15753	< LQM	26	16,3	30955	6443	11145	325	15,8	539	9,9	6,9	108	577	45	59
20 - 21 cm	32912	3,3	42	15657	< LQM	26	16,3	30733	6522	10967	313	16,1	519	9,5	7,1	107	619	46	60
22 - 23 cm	28091	3,4	35	15170	< LQM	24	15,2	28755	5802	10421	294	15,3	456	9,5	6,6	101	445	42	57
24 - 25 cm	30892	3,4	37	15941	< LQM	25	15,8	30621	6182	10948	303	16,0	488	9,8	7,0	107	539	44	60
26 - 27 cm	33502	3,3	42	16103	< LQM	26	16,1	31880	6661	11262	312	16,2	508	10,4	7,2	109	571	46	60
28 - 29 cm	39388	4,4	53	18639	< LQM	27	16,6	36635	7838	12899	354	16,7	585	12,2	7,4	126	718	48	63
30 - 31 cm	31861	4,8	38	16943	< LQM	25	16,1	31698	6362	11411	304	15,9	480	10,0	7,0	111	525	45	59
32 - 33 cm	32723	4,7	40	17105	< LQM	26	16,7	32277	6517	11403	309	16,5	527	10,3	7,3	112	545	47	61
34 - 35 cm	31554	2,6	38	17965	< LQM	25	15,8	32214	6408	11470	307	15,9	512	9,9	7,0	115	525	45	60
36 - 37 cm	24720	3,5	31	16989	< LQM	22	14,1	28355	5464	10503	289	14,4	480	9,0	6,0	108	348	38	52

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 14 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #573

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	19268	2,0	24,4	11902	< LQM	19,0	10,9	22621	4203	8222	622	11,4	333	10,0	6,7	98	292	34	46
2 - 3 cm	25647	3,1	31,4	13988	< LQM	19,4	11,3	28487	5323	9581	668	11,7	428	8,5	7,0	115	385	35	45
4 - 5 cm	24901	2,9	31,0	12711	< LQM	20,8	11,7	26790	5043	8497	407	12,5	384	9,5	7,4	102	389	38	48
6 - 7 cm	25765	2,7	31,7	12829	< LQM	21,1	12,0	27601	5401	8518	305	12,7	398	9,1	7,5	101	397	38	49
8 - 9 cm	25286	2,1	31,9	11594	< LQM	23,5	13,4	25724	5262	7871	262	14,3	352	11,0	8,5	91	394	43	54
10 - 11 cm	26839	3,2	34,1	12189	< LQM	23,7	13,8	27206	5639	8391	265	14,4	389	11,3	8,6	95	410	44	56
12 - 13 cm	30311	2,8	36,4	13745	< LQM	24,0	13,7	31170	6394	9641	299	14,5	418	10,4	8,7	108	440	43	56
14 - 15 cm	29132	2,6	36,7	12792	< LQM	23,2	13,3	28881	6164	9228	258	13,8	369	10,9	8,4	102	471	43	53
16 - 17 cm	25781	2,9	33,2	11980	< LQM	21,4	12,2	26813	5560	8596	242	13,0	379	8,7	7,8	99	375	39	50
18 - 19 cm	27784	2,4	35,6	11703	< LQM	24,1	13,7	27097	5895	8582	236	14,6	344	9,7	8,8	93	454	45	55
20 - 21 cm	31050	3,2	39,6	12663	< LQM	24,2	13,8	30073	6507	9432	260	14,4	376	11,5	8,8	101	492	45	56
22 - 23 cm	24428	4,7	30,6	10606	< LQM	22,6	12,8	24788	5129	7830	215	13,7	265	9,1	8,2	83	413	43	52
24 - 25 cm	26684	3,8	34,1	11014	< LQM	23,6	13,5	26308	5449	8297	228	14,2	333	10,8	8,7	88	457	44	53
26 - 27 cm	29732	3,9	37,6	12426	< LQM	23,2	13,1	29000	6224	9109	246	13,8	353	9,0	8,5	98	499	44	52
28 - 29 cm	31705	3,5	42,3	12672	< LQM	23,8	13,3	30348	6677	9460	258	14,0	388	8,8	8,7	101	566	46	54
30 - 31 cm	31406	3,6	44,4	12443	< LQM	22,6	12,2	29244	6716	9114	246	13,2	405	9,7	8,2	99	587	43	49
32 - 33 cm	33866	4,1	45,3	13132	< LQM	24,3	13,5	31422	7075	9998	265	14,2	394	11,4	9,0	105	590	47	54

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 15 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #576

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	27462	3,1	31,4	13843	< LQM	22,8	14,1	29160	5789	13418	1709	14,5	466	10,4	6,7	114	281	38	58
2 - 3 cm	31117	3,3	34,0	14791	< LQM	25,3	15,7	32433	6268	13737	995	16,1	498	11,5	7,5	116	340	42	64
4 - 5 cm	34866	4,1	36,5	14742	< LQM	28,0	17,4	34611	7060	13769	552	17,9	472	13,5	8,2	113	398	48	70
6 - 7 cm	42579	3,8	47,8	14131	< LQM	31,0	19,8	35886	8064	13520	490	19,2	456	11,9	9,2	108	605	55	76
8 - 9 cm	44204	3,1	47,2	14999	< LQM	30,5	19,3	38732	8592	14493	512	19,1	539	12,2	9,2	116	621	54	75
10 - 11 cm	33194	2,8	35,0	13841	< LQM	28,0	18,1	32874	6896	12793	457	18,0	449	12,7	8,4	103	347	48	70
12 - 13 cm	37788	2,9	38,8	13710	< LQM	27,9	17,9	34849	7453	13271	431	17,6	477	11,7	8,4	105	462	49	69
14 - 15 cm	36895	3,1	38,3	13945	< LQM	27,8	17,4	34639	7245	13328	436	17,7	471	11,8	8,4	106	452	48	69
16 - 17 cm	36367	3,1	37,1	14656	< LQM	28,9	18,3	35465	7412	13524	458	18,6	445	12,6	8,7	109	403	49	72
18 - 19 cm	27661	2,6	29,2	11237	< LQM	22,0	14,1	26821	5544	10485	415	13,9	386	9,5	6,6	84	289	38	56
20 - 21 cm	37609	3,5	38,5	15537	< LQM	29,5	18,9	36877	7739	14410	514	18,9	525	13,0	8,9	116	357	51	73
22 - 23 cm	41384	3,6	43,3	15259	< LQM	29,2	18,6	37967	8248	14447	470	18,4	498	12,4	8,8	114	456	51	72
24 - 25 cm	41972	4,2	44,0	14321	< LQM	29,5	18,4	37666	8215	14001	448	18,8	479	11,4	9,0	109	499	52	73
26 - 27 cm	40291	4,0	42,4	14340	< LQM	29,4	18,9	36554	8010	13975	433	18,4	477	11,7	8,9	109	498	52	72
28 - 29 cm	34633	4,0	35,8	13335	< LQM	28,5	17,9	33227	6912	12818	402	18,2	486	11,9	8,6	98	389	50	70
30 - 31 cm	31789	3,3	32,6	13462	< LQM	26,8	17,1	32146	6666	12610	397	17,5	405	11,3	8,1	100	315	46	66
32 - 33 cm	34078	4,2	35,2	13725	< LQM	27,9	17,9	34036	7098	13195	420	17,8	466	11,9	8,5	102	339	49	69
34 - 35 cm	33452	3,8	34,2	13610	< LQM	27,1	17,3	33352	6952	12928	409	17,4	457	11,5	8,3	101	363	48	67
36 - 37 cm	32622	4,3	34,4	14633	< LQM	26,1	16,4	34450	7110	13540	438	16,9	472	11,0	7,9	106	316	45	64
38 - 39 cm	32158	3,5	33,6	14420	< LQM	26,7	17,5	33519	6811	12756	424	17,2	442	11,4	8,0	103	306	46	66
40 - 41 cm	26296	5,7	28,5	18517	< LQM	23,7	12,7	29442	7470	12751	284	15,3	428	9,4	6,6	114	595	49	62

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 16 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #581

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	7187	32,3	17,3	132221	< LQM	17,9	3,3	19785	1826	10580	1023	8,4	733	4,8	2,0	1409	309	31	24
2 - 3 cm	9817	28,6	18,5	128664	< LQM	17,9	4,5	19733	2173	10351	948	9,2	764	5,0	2,6	1188	312	32	26
4 - 5 cm	10610	27,8	17,7	126459	< LQM	18,3	4,8	21224	2345	11033	882	9,4	702	5,5	2,7	1216	319	32	28
6 - 7 cm	8864	20,3	14,2	122788	< LQM	17,3	5,1	18161	2473	9974	541	9,5	548	5,4	2,8	1064	217	30	27
8 - 9 cm	12121	18,9	16,7	116327	< LQM	17,9	6,0	20657	3123	10618	592	9,9	576	5,3	3,2	1043	258	31	29
10 - 11 cm	11733	19,3	16,4	122104	< LQM	17,8	5,5	20438	3042	10857	577	10,1	613	5,3	3,1	1185	275	32	29

*LQM: Limite de Quantificação do Método

Tabela A 17 – Nível dos elementos obtidos (mg kg⁻¹) em cada camada do MUC #583

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn
0 - 1 cm	20631	2,7	28,1	28429	< LQM	16,1	8,4	18594	3711	7465	611	9,1	466	6,2	4,4	135	423	28	37
2 - 3 cm	21533	1,8	26,3	14088	< LQM	17,0	9,1	19620	3821	7433	314	10,0	315	6,6	4,7	87	403	30	39
4 - 5 cm	26184	2,3	31,1	13822	< LQM	20,4	11,1	22943	4803	8598	268	12,1	348	7,7	5,7	92	482	37	47
6 - 7 cm	22775	2,2	25,0	14439	< LQM	18,1	10,2	21945	4335	8180	262	11,0	322	7,0	5,1	98	364	32	42
8 - 9 cm	31009	3,9	38,5	17860	< LQM	22,9	12,8	26143	5679	9517	308	13,9	328	8,5	6,6	149	513	41	55
10 - 11 cm	32853	4,2	40,8	15035	< LQM	24,0	13,4	27298	6094	9940	323	14,5	355	8,8	6,9	102	560	43	58
12 - 13 cm	32956	4,6	38,0	15303	< LQM	24,5	14,0	28565	5998	10152	345	15,0	395	9,2	7,3	101	531	44	60
14 - 15 cm	30392	4,4	33,0	15650	< LQM	23,7	13,8	28131	5584	10218	358	15,1	365	9,3	6,9	104	424	42	58
16 - 17 cm	32855	4,0	37,0	16175	< LQM	24,1	13,8	29439	6011	10611	388	15,4	381	8,8	7,1	105	509	43	61
18 - 19 cm	34197	4,3	37,2	15772	< LQM	24,5	14,1	30494	6236	10932	398	15,9	389	9,6	7,3	106	519	44	61

*LQM: Limite de Quantificação do Método

ANEXO B – Resultados obtidos dos atributos geoquímicos

Tabela A 18 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #367

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	14,1	77,3	8,6
2	16,3	71,6	12,1
4	12,3	76,5	11,1
6	12,1	76,5	11,4
8	12,1	77,3	10,6
10	11,9	76,2	11,9
12	12,1	74,3	13,6
14	13,2	74,0	12,9
16	11,6	74,6	13,9
18	16,8	74,9	8,4
20	18,3	74,5	7,2
22	19,1	73,5	7,4
24	22,5	71,0	6,5
26	22,6	70,6	6,8
28	*	*	*
30	16,7	76,4	6,9
32	11,9	79,7	8,4
34	23,8	69,6	6,5

* Não determinado

Tabela A 19 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #368

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	29,1	64,7	6,2
2	20,2	72,6	7,2
4	16,8	73,5	9,6
6	24,9	67,7	7,5
8	19,6	73,3	7,1
10	20,2	70,7	9,1
12	16,5	72,4	11,1
14	26,9	63,4	9,6
16	23,8	68,0	8,3
18	26,0	65,9	8,1
20	28,3	60,7	11,1
22	35,5	56,0	8,5
24	28,7	63,4	7,8
26	35,6	57,0	7,5
28	34,6	56,7	8,7

Tabela A 20 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #369

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	15,7	72,1	12,2
2	22,2	70,5	7,3
4	15,5	75,8	8,7
6	18,4	73,6	7,9
8	17,8	74,0	8,2
10	18,3	72,8	8,9
12	19,8	72,4	7,8

Tabela A 21 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #370

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	15,4	70,0	14,6
2	12,1	75,3	12,6
4	14,0	72,8	13,2
6	14,1	73,9	11,9
8	18,3	72,7	9,0
10	16,4	68,6	15,0
12	12,7	69,1	18,1
14	11,0	68,2	20,8
16	12,8	67,8	19,4
18	15,2	68,4	16,4
20	24,4	67,4	8,2
22	17,8	68,5	13,7
24	23,2	69,5	7,3
26	22,0	68,6	9,4
28	21,2	68,7	10,1
30	13,8	66,7	19,4
32	18,5	67,1	14,5
34	17,1	69,1	13,8
36	16,6	69,2	14,1
38	16,2	69,5	14,3
40	18,8	66,0	15,2
42	*	*	*
44	17,1	65,4	17,6
46	*	*	*

* Não determinado

Tabela A 22 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #373

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	*	*	*
2	6,0	74,5	19,5
4	7,7	70,3	22,0

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
6	1,3	76,0	22,7
8	0,3	65,9	33,8
10	26,7	60,6	12,7
12	16,5	68,4	15,1
14	30,1	58,3	11,6
16	22,7	64,5	12,7
18	20,3	66,3	13,4
20	18,8	71,4	9,8
22	39,7	49,1	11,2
24	*	*	*
26	22,0	63,2	14,7
28	10,6	68,5	20,9
30	18,9	67,5	13,6
32	19,8	65,8	14,4
34	21,6	65,9	12,5
36	20,3	68,2	11,5
38	39,0	52,6	8,4
40	40,2	52,9	6,9

* Não determinado

Tabela A 23 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #377

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	10,2	76,7	13,1
2	9,4	71,3	19,3
4	10,2	72,1	17,7
6	2,7	74,0	23,3
8	0,0	61,4	38,6
10	7,1	65,9	27,0
12	31,7	54,2	14,1
14	10,8	72,5	16,8
16	5,7	72,6	21,6
18	5,3	63,2	31,5
20	6,8	73,3	19,8
22	3,7	73,2	23,2
24	2,2	60,2	37,6
26	6,8	75,5	17,8
28	3,1	75,4	21,5
30	2,8	63,1	34,0
32	1,1	71,0	27,8
34	2,1	72,8	25,1
36	0,0	67,9	32,1
38	1,2	73,4	25,4
40	5,3	76,8	17,9
42	2,5	76,5	21,1

Tabela A 24 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #378

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	5,4	64,9	29,7
2	1,8	75,1	23,1
4	1,6	76,5	21,9
6	4,0	76,6	19,4
8	*	*	*
10	6,6	69,4	24,0
12	1,1	77,8	21,1
14	*	*	*
16	*	*	*
18	0,8	63,2	36,1
20	2,1	71,2	26,8
22	6,2	76,7	17,1
24	11,8	70,5	17,7
26	8,0	68,5	23,5
28	13,5	68,8	17,7
30	13,1	73,6	13,3
32	7,6	76,2	16,2
34	3,6	75,3	21,1
36	3,6	77,2	19,2
38	4,2	76,3	19,4
40	2,6	75,9	21,6
42	0,4	73,8	25,8
44	12,2	67,9	20,0
46	10,7	73,7	15,7
48	9,2	72,6	18,2
50	12,2	55,0	32,8
52	20,0	41,4	35,5

* Não determinado

Tabela A 25 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #379

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	*	*	*
2	1,7	41,1	52,2
4	51,1	32,2	16,7
6	49,8	33,6	16,6
8	44,7	38,5	16,8
10	46,6	36,9	16,4
12	45,2	40,0	14,8
14	54,2	33,0	12,7
16	48,4	36,8	14,8
18	42,5	42,6	15,0
20	42,0	43,9	14,1

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
22	48,3	37,6	14,1
24	51,9	38,7	9,4
26	46,9	45,1	7,9
28	44,5	40,2	15,4

* Não determinado

Tabela A 26 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #556

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	1,2	42,0	56,8
2	0,7	37,1	62,2
4	0,7	42,3	57,0
6	1,0	41,2	57,8
8	1,0	47,6	51,5
10	1,0	40,5	58,5
12	*	*	*
14	*	*	*
16	*	*	*
18	*	*	*
20	*	*	*
22	*	*	*
24	*	*	*
26	*	*	*
28	*	*	*

* Não determinado

Tabela A 27 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #564

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	1,7	56,6	41,7
2	2,1	61,8	36,1
4	1,5	50,1	48,5
6	2,0	64,2	33,8
8	1,5	50,6	48,0
10	1,7	56,8	41,5
12	*	*	*
14	*	*	*
16	*	*	*
18	*	*	*
20	*	*	*
22	*	*	*
24	*	*	*
26	*	*	*
28	*	*	*

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
30	*	*	*
32	*	*	*
34	*	*	*
36	*	*	*
38	*	*	*
40	*	*	*

* Não determinado

Tabela A 28 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #565

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	1,3	40,2	58,6
2	1,3	39,7	59,0
4	1,1	36,9	62,0
6	0,9	35,7	63,4
8	0,9	26,9	72,3
10	1,3	40,2	58,6
12	*	*	*
14	*	*	*
16	*	*	*
18	*	*	*
20	*	*	*
22	*	*	*
24	*	*	*
26	*	*	*
28	*	*	*
30	*	*	*
32	*	*	*
34	*	*	*
36	*	*	*

* Não determinado

Tabela A 29 – Porcentagem em cada classe granulométrica no MUC #573

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0	0,8	30,6	68,6
2	0,7	32,7	66,5
4	0,7	32,4	66,9
6	1,4	22,9	75,7
8	1,2	21,2	77,6
10	1,5	31,0	67,5
12	1,2	23,6	75,2
14	1,5	25,6	72,9
16	1,5	26,8	71,7

Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
18	1,5	31,1	67,4
20	1,2	23,4	75,4
22	1,4	27,7	70,9
24	1,2	24,0	74,8
26	1,0	25,3	73,7
28	1,5	28,2	70,3
30	1,2	23,8	75,1
32	*	*	*

* Não determinado

Tabela A 30 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no MUC #367

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	$\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ (‰)	NT	$\delta^{15}\text{N}/\delta^{14}\text{N}$ (‰)
0	7,68	1,09	-21,81	0,09	6,99
2	6,26	0,22	-22,41	0,09	7,12
4	6,44	0,33	-21,93	0,10	8,32
6	7,29	0,45	-21,64	0,09	7,59
8	7,54	0,61	-21,74	0,10	7,61
10	7,82	0,62	-21,51	0,10	7,88
12	7,50	0,96	-21,47	0,13	8,67
14	6,80	0,61	-21,50	0,11	8,32
16	8,06	1,25	-21,24	0,12	8,44
18	7,77	1,25	-21,38	0,13	8,92
20	8,37	0,90	-21,08	0,13	8,71
22	6,64	0,29	-22,47	0,13	9,02
24	7,94	0,93	-21,09	0,11	9,06
26	8,25	0,33	-21,88	0,11	8,98
28	7,98	0,80	-21,02	0,11	8,65
30	7,24	0,27	-23,36	0,09	8,80
32	7,39	1,15	-21,00	0,10	9,32
34		0,88	-21,23	0,09	8,60

Tabela A 31 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no MUC #368

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	$\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ (‰)	NT	$\delta^{15}\text{N}/\delta^{14}\text{N}$ (‰)
0	23,00	0,32	-22,74	0,13	8,68
2	19,46	0,36	-21,90	0,13	8,82
4	22,78	0,37	-22,10	0,12	8,69
6	24,76	0,26	-21,73	0,13	8,62
8	19,30	0,59	-21,92	0,14	7,82
10	3,59	0,36	-22,41	0,14	8,67
12	4,39	1,02	-21,18	0,13	8,32

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
14	4,47	1,07	-21,33	0,14	7,64
16	8,83	0,24	-21,78	0,13	9,19
18	11,32	0,58	-21,92	0,13	8,61
20	5,33	0,75	-21,42	0,13	8,44
22	12,61	0,35	-21,35	0,12	8,58
24	8,75	1,35	-21,26	0,10	9,97
26	7,87	0,46	-22,33	0,11	9,22
28	8,65	0,40	-22,90	0,12	8,15

Tabela A 32 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #369

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	11,59	0,49	-24,32	0,09	9,41
2	8,95	0,69	-24,01	0,08	8,78
4	14,89	0,47	-23,78	0,09	8,75
6	15,22	0,52	-24,12	0,10	9,19
8	8,78	0,67	-23,71	0,08	9,61
10	8,94	0,64	-23,74	0,10	8,74
12		0,78	-23,73	0,10	9,20

Tabela A 33 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #370

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	5,42	0,71	-24,17	0,15	7,04
2	7,20	1,01	-22,72	0,16	7,38
4	6,97	0,84	-21,07	0,17	7,01
6	6,56	0,92	-21,52	0,16	6,08
8	9,51	0,72	-22,13	0,15	5,87
10	7,13	0,83	-21,60	0,16	7,05
12	5,74	1,05	-21,29	0,16	6,23
14	5,15	0,97	-21,20	0,16	6,25
16	5,99	0,88	-21,56	0,15	7,08
18	5,83	0,77	-22,57	0,15	6,01
20	5,84	0,72	-21,65	0,14	6,81
22	6,14	0,90	-21,48	0,13	6,56
24	6,41	1,25	-19,79	0,14	6,12
26	5,54	1,10	-22,97	0,13	5,86
28	3,10	0,88	-19,16	0,14	6,52
30	5,90	1,12	-20,61	0,13	6,71
32	4,94	0,81	-21,34	0,13	6,29
34	6,41	0,83	-21,39	0,13	6,35
36	5,15	0,91	-20,00	0,13	6,75

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
38	9,36	0,89	-22,43	0,12	6,49
40	6,37	0,72	-21,68	0,13	11,77
42	*	*	*	*	*
44	*	*	*	*	*
46	*	*	*	*	*

*não determinado

Tabela A 34 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #373

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	7,32	0,46	-21,24	0,14	10,97
2	6,23	1,39	-23,05	0,15	11,88
4	6,00	1,26	-16,97	0,14	11,44
6	9,02	0,97	-21,16	0,13	12,48
8	7,98	0,78	-20,13	0,13	11,84
10	10,15	1,02	-17,39	0,13	11,64
12	9,81	0,68	-24,38	0,12	12,39
14	8,11	1,01	-20,87	0,12	12,81
16	8,75	0,81	-22,30	0,13	12,19
18	6,91	0,88	-22,31	0,13	12,07
20	7,82	1,03	-20,16	0,11	12,06
22	11,00	0,91	-16,89	0,11	13,59
24	*	*	*	*	*
26	11,39	0,59	-19,72	0,12	12,53
28	6,86	0,84	-21,59	0,12	12,87
30	7,93	0,92	-20,52	0,11	14,03
32	8,97	0,95	-20,51	0,12	13,13
34	1,24	0,77	-21,11	0,11	13,33
36	*	*	*	*	*
38	12,12	0,90	-20,30	0,10	14,11
40	16,72	0,66	-21,90	0,10	14,40

*não determinado

Tabela A 35 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #373

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	9,55	1,04	-17,40	0,17	9,83
2	9,22	1,03	-24,12	0,17	11,07
4	19,84	0,84	-22,57	0,18	8,84
6	2,65	1,26	-20,88	0,18	8,69
8	23,09	1,07	-20,80	0,18	8,36

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
10	22,24	1,12	-22,19	0,16	9,75
12	1,34	1,10	-19,98	0,16	8,98
14	0,85	1,16	-22,32	0,15	9,38
16	9,28	1,07	-21,18	< LQM	-18,30
18	2,14	0,94	-21,28	< LQM	-13,96
20	20,56	1,47	-20,94	< LQM	-19,28
22	13,53	1,42	-20,95	0,23	-8,09
24	11,29	1,16	-20,93	0,16	8,76
26	17,58	1,23	-19,62	0,15	7,96
28	1,44	1,07	-21,24	0,16	8,72
30	2,87	1,04	-21,49	0,15	8,58
32	10,95	1,67	-21,11	0,15	8,39
34	23,39	1,52	-20,89	0,15	7,73
36	8,38	1,17	-20,68	0,14	7,88
38	8,68	1,70	-21,75	0,15	8,24
40	7,65	1,44	-22,62	0,15	7,22
42	9,09	1,49	-21,52	0,14	7,72

Tabela A 36 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #378

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	11,48	1,40	-21,78	0,13	8,01
2	8,37	1,32	-21,62	0,19	6,79
4	11,82	1,62	-22,13	0,19	7,21
6	3,59	1,79	-21,82	0,17	7,37
8	4,83	1,61	-21,55	0,18	7,31
10	10,59	1,68	-21,98	0,18	7,47
12	1,80	1,56	-21,35	0,18	7,68
14	10,52	1,48	-21,15	0,17	7,42
16	10,52	1,12	-21,99	0,18	7,90
18	2,05	1,37	-21,88	0,17	7,67
20	9,58	1,50	-21,60	0,17	7,26
22	8,89	1,43	-21,71	0,21	7,22
24	11,74	1,55	-21,22	0,19	7,22
26	2,86	1,41	-21,23	0,18	7,39
28	11,10	1,51	-21,54	0,20	7,91
30	15,01	1,55	-21,43	0,19	7,67
32	46,19	1,53	-21,20	0,19	8,14
34	2,47	1,49	-21,51	0,17	7,85
36	11,22	1,72	-20,35	0,19	7,89
38	5,40	1,68	-21,69	0,19	7,74
40	10,99	1,69	-21,40	0,21	7,13
42	4,75	1,71	-21,52	0,21	7,56
44	12,79	1,50	-21,53	0,20	7,90

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
46	3,65	1,56	-21,76	0,20	7,45
48	12,36	1,62	-21,62	0,19	8,27
50	9,53	1,70	-21,43	0,18	7,24
52		1,70	-21,50	0,18	6,86
42	9,09	1,49	-21,52	0,14	7,72

Tabela A 37 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #379

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	51,41	0,23	-24,05		
2	66,78	0,11	-24,25	0,07	8,55
4	56,31	0,12	-25,20	0,07	8,26
6	53,25	0,12	-23,39	0,07	10,76
8	51,91	0,13	-23,93	0,07	10,06
10	46,49	0,13	-23,84	0,06	10,25
12	52,18	0,19	-23,29	0,07	9,52
14	55,56	0,23	-23,02	0,07	10,11
16	56,75	0,09	-24,44	0,06	11,00
18	53,46	0,13	-25,21	0,08	9,29
20	61,80	0,09	-24,98	0,07	9,93
22	57,49	0,16	-25,42	0,08	9,92
24	61,25	0,15	-25,39	0,06	12,51
26	66,47	0,12	-25,07	0,05	12,18
28	56,31			0,06	10,77

Tabela A 38 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #556

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	4,49	1,63	-20,51	0,17	9,23
2	10,91	0,94	-20,45	0,12	8,49
4	11,37	0,93	-20,62	0,13	8,05
6	10,56	0,97	-20,59	0,13	7,64
8	9,03	1,18	-20,76	0,14	7,98
10	10,59	1,19	-20,41	0,12	8,19
12	10,93	1,12	-20,24	0,1	8,02
14	9,94	1,27	-20,28	0,12	8,35
16	9,49	0,96	-20,36	0,1	8,09
18	8,19	1,03	-20,72	0,12	7,69
20	9,03	1,08	-20,73	0,11	8,06
22	8,91	1,38	-20,27	0,14	8,3
24	9,38	1,24	-20,74	0,12	7,88
26	9,1	1,22	-21,14	0,13	8,02

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
30	4,49	1,63	-20,51	0,17	9,23

Tabela A 39 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #564

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	3,83	1,75	-20,96	0,20	7,88
2	17,29	1,96	-21,72	0,21	8,38
4	11,39	1,32	-21,07	0,17	8,32
6	10,27	1,45	-20,98	0,20	8,28
8	10,84	1,57	-20,88	0,21	8,11
10	10,97	1,62	-21,15	0,21	8,06
12	12,21	1,60	-20,91	0,20	8,47
14	7,8	0,79	-21,48	0,10	8,82
16	8,49	1,19	-20,93	0,15	8,23
18	9,57	1,26	-20,86	0,16	7,79
20	9,8	1,08	-21,00	0,13	8,25
22	6,4	0,58	-21,93	0,10	8,77
24	9,79	1,11	-21,22	0,11	8,46
26	8,97	1,56	-21,28	0,18	8,36
28	10,35	1,59	-21,41	0,20	7,99
30	11,26	1,29	-21,20	0,18	7,83
32	8,7	1,33	-21,45	0,16	8,40
34	6,31	1,38	-19,57	0,16	8,08
36	10,27	1,45	-21,12	0,20	7,92
38	6,97	1,05	-21,08	0,04	8,61
40	5,28	0,94	-21,42	0,10	8,34

Tabela A 40 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #565

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	9,09	1,36	-20,21	0,16	7,96
2	16,61	1,41	-18,56	0,16	7,6
4	14,46	1,38	-21,41	0,13	8,32
6	14,03	1,45	-21,3	0,12	9,05
8	11,45	1,33	-21,51	0,1	8,94
10	12,16	1,21	-21,32	0,14	8,05
12	13,64	1,38	-21,13	0,15	8,01
14	13,29	1,37	-21,42	0,15	8,25
16	10,81	1,47	-20,77	0,15	8,96
18	11,79	1,54	-20,91	0,15	9,03
20	10,85	1,6	-21,12	0,14	8
22	10,46	1,43	-21,05	0,14	8,88
24	12,79	1,48	-21,28	0,14	8,53

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
26	12,24	1,41	-20,77	0,15	8,58
28	10,09	1,47	-20,86	0,14	7,62
30	12,02	1,51	-21,15	0,15	8,91
32	10,78	1,38	-21,04	0,15	8,52
34	11,8	1,47	-21,29	0,14	8,74
36	10,85	1,45	-21,05	0,14	10,05

Tabela A 41 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #573

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	12	0,69	-22,03	0,11	8,88
2	11,3	0,69	-21,03	0,11	8,32
4	10,96	0,86	-20,66	0,1	8,13
6	10,39	1,18	-20,84	0,12	7,88
8	9,96	1,13	-20,66	0,14	7,42
10	10,35	1,18	-20,63	0,12	7,81
12	10,99	1,39	-20,61	0,13	8,22
14	10,76	1,38	-20,1	0,12	7,95
16	10,36	1,16	-20,32	0,11	8,11
18	8,21	1,17	-20,46	0,13	8,23
20	9,1	1,17	-20,3	0,14	8,11
22	8,68	1,44	-20,23	0,12	7,78
24	9,09	1,28	-20,15	0,12	8,14
26	8,87	1,05	-20,42	0,12	8,52
28	7,72	1,02	-20,56	0,12	8,39
30	8,55	1,28	-20,26	0,11	8,75
32	7,43	1,18	-20,7	0,1	8,01

Tabela A 42 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #576

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	15,21	1,49	-20,29	0,17	8,59
2	19,14	1,36	-20,73	0,18	7,98
4	16,77	1,47	-21,04	0,17	8
6	16,31	1,43	-21,15	0,18	8,2
8	17,23	1,49	-21,33	0,18	8,25
10	16,27	1,4	-21,51	0,16	8,03
12	14,54	1,43	-21,37	0,17	8,43
14	12,19	1,45	-21,88	0,17	8,32
16	13,08	1,43	-21,75	0,16	8,35
18	14,95	1,41	-21,84	0,16	7,94
20	14,66	1,32	-21,58	0,16	8,52

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
22	15,61	1,39	-21,38	0,16	8,54
24	13,98	1,37	-21,59	0,15	8,64
26	12,49	1,38	-21,55	0,16	8,75
28	12,19	1,3	-21,24	0,15	8,98
30	12,88	1,43	-21,76	0,15	8,38
32	10,25	1,32	-21,61	0,15	8,06
34	11,26	1,38	-21,87	0,15	8,22
36	14,11	1,27	-21,8	0,15	8,29
38	11,92	1,35	-21,51	0,16	8,82
40	11,78	1,44	-23,88	0,16	8,7

Tabela A 43 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #581

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	62,98	0,24	-22,44	0,04	15,04
2	68,92	0,45	-22,05	0,06	9,7
4	60,98	0,63	-21,89	0,07	10,42
6	57,72	0,89	-21,83	0,08	10,78
8	62,04	0,55	-21,85	0,06	9,25
10	67,08	0,48	-22,86	0,06	9,53

Tabela A 44 – Conteúdo de CaCO₃ (%), Carbono Orgânico Total (COT, %), Nitrogênio Total (NT) e razão δ¹³C e δ¹⁵N no MUC #583

Prof (cm)	CaCO ₃	COT	d ¹³ C/d ¹² C (‰)	NT	d ¹⁵ N/d ¹⁴ N (‰)
0	9,87	1,11	-21,7	0,1	7,96
2	9,98	1,09	-21,44	0,09	9,23
4	10,39	0,88	-21,46	0,1	7,03
6	10,33	1,16	-18,74	0,12	6,77
8	9,67	1,28	-18,15	0,15	7,09
10	10,47	1,19	-21,35	0,14	8,34
12	12,68	1,25	-21,49	0,14	8,38
14	9,87	1,11	-21,7	0,1	7,96
16	9,98	1,09	-21,44	0,09	9,23
18	10,39	0,88	-21,46	0,1	7,03