

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

IRIS HERINGER GAMA

FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES
E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS E DO
ESTUÁRIO DE CARAVELAS – BA

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO/2017

**FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES
E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS E DO
ESTUÁRIO DE CARAVELAS – BA**

IRIS HERINGER GAMA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO/2017

**FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES
E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS E DO
ESTUÁRIO DE CARAVELAS – BA**

IRIS HERINGER GAMA

Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biociências da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte
das exigências para a obtenção do
título de mestre em Ecologia e
Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO/2017

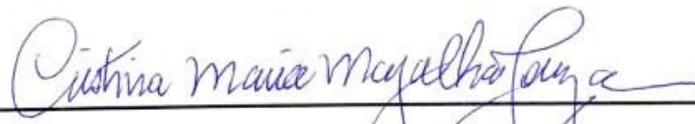
**FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES
E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS E DO
ESTUÁRIO DE CARAVELAS – BA**

IRIS HERINGER GAMA

Dissertação apresentada ao Centro de
Biodiversidade e Biotecnologia da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte
das exigências para a obtenção do
título de mestre em Ecologia e
Recursos Naturais.

Aprovado em: 16 de outubro de 2017.

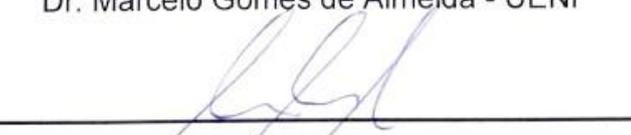
Banca Examinadora:



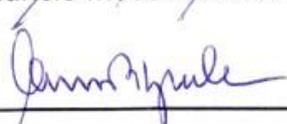
Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza - UENF



Dr. Marcelo Gomes de Almeida - UENF



Dr. Mauricio Mussi Molisani – NUPEM/UFRJ



Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende (orientador) – UENF

AGRADECIMENTOS

Este documento representa o fim de mais um ciclo em minha vida no qual tanta coisa foi vivida e aprendida e seria impossível não oferecer meus mais sinceros agradecimentos a algumas pessoas que tornaram essa caminhada mais leve, apesar de tudo.

Sendo assim agradeço enormemente:

- ✓ Ao meu pai, Mário Antônio Ferreira Gama, por ter sido meu anjo em vida e por mesmo depois de partir ter se mantido tão presente não permitindo que eu desistisse apesar das inúmeras dificuldades que encontrei. Obrigada por tudo que me ensinou e pelo que deixou plantado em minha vida.
- ✓ À minha mãe, Gláucia Heringer Gama, por ter sido a minha fortaleza mesmo quando ela mesma precisava de uma! Sua força e amor me mantiveram no caminho certo. Obrigada por todo o amparo, suporte e amor que sempre me deu e também por me fazer acreditar que eu seria capaz mesmo quando eu achava que não seria.
- ✓ Aos meus pais, em conjunto, por serem os meus exemplos de vida e amor e por me ensinarem a nunca abaixar a cabeça e sucumbir às dificuldades por mais graves que elas sejam.
- ✓ À minha irmã, Laís Heringer Gama, por segurar as pontas em casa enquanto eu ganhava o “mundo” para estudar. Agora é a sua vez, pequena, corra sempre atrás dos seus objetivos que eu vou fazer de tudo para segurar as suas pontas!
- ✓ Ao meu companheiro de vida, Jonathan Magno Pinudo, por ter sido meu companheiro em todas as horas, por ter sido meu remédio em meio ao caos das crises de ansiedade! Obrigada por me acompanhar horas depois do expediente, finais de semana e feriados dentro do laboratório para realizar as intermináveis extrações sequenciais. Obrigada também pelo apoio fora do laboratório, você é quase tão mestre quanto eu!
- ✓ Ao meu orientador, Carlos Eduardo de Rezende, por todas as oportunidades, confiança, apoio e acima de tudo por ser um exemplo de profissional e cientista.

- ✓ Aos meus avós maternos, Adélcio e Arlete Heringer, por sempre me ampararem e mesmo apesar da distância se preocuparem até com uma simples gripe que fosse.
- ✓ À minha avó paterna, Marlene Ferreira e minhas tias Márcia e Magda Gama por terem me acolhido e ajudado tanto durante as turbulências da caminhada.
- ✓ Aos demais – e não menos importantes – familiares, que seriam capazes de ocupar milhares de páginas para que eu conseguisse agradecer por todo o apoio e amparo durante essa jornada.
- ✓ Ao meu grande amigo, Thiago Rangel, pela enorme paciência em todas as etapas das minhas formações acadêmica e pessoal até aqui, não sei o que eu teria feito se não tivesse você para me amparar todas aquelas vezes que achei que não iria conseguir, seja por não me achar capaz ou por não saber o que fazer quando algo dava errado.
- ✓ Aos amigos Braulio Cherene e Jomar Marques, pelo auxílio no campo e também dentro do laboratório. Obrigada por estarem sempre dispostos a tirar todas as minhas dúvidas e me ajudarem sempre que havia uma dificuldade.
- ✓ Ao amigo Diogo Quitete, pelos inúmeros e intermináveis dias de preparo de padrão e leitura de amostras. Obrigada pela paciência e amizade.
- ✓ Aos amigos, Pedro Gatts e Marcos Franco, por todos os socorros durante realização das estatísticas e dúvidas quanto ao inglês. Obrigada também pela amizade e apoio sempre que precisei.
- ✓ Ao meu presente do mestrado, Diego Lacerda, que se mostrou um amigo para todas as horas e situações. Obrigada por me ouvir todas as vezes!
- ✓ Ao Marcelo Almeida, por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada também por ser um exemplo de profissional.
- ✓ Aos demais amigos do Laboratório de Ciências Ambientais, por todas às vezes que estiveram ali para me ouvir, ajudar e fazer rir.
- ✓ Aos professores, Cristina Maria Magalhães e Maurício Mussi Molizani, por participarem da banca e contribuírem para a conclusão deste trabalho.

- ✓ Agradeço a Fabiano Thompson, Rodrigo Leão Moura, Gilberto Amado-Filho e a todos o membros do Rede Abrolhos pelo auxílio na coleta das amostras e toda a colaboração ao projeto.
- ✓ Agradeço ao projeto CNPq “INCT – TMC**Ocean**: Transferência de Materiais na Interface Continente-Oceano”.

“Dedico aos meus pais Mário Antônio Ferreira Gama (*in memoriam*) e Gláucia Heringer Gama por sempre acreditarem que sou capaz de alcançar meus sonhos e objetivos estando ao meu lado durante todo o processo me amando, apoiando e confiando. Por vocês e para vocês, todo o meu amor!”

“O fardo é proporcional às forças, como a recompensa será proporcional à resignação e à coragem.”

Allan Kardec (1804 – 1869)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XI
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	XII
RESUMO	XIII
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	14
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS E DO ESTUÁRIO DE CARAVELAS – BA.....	20
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
3.1 Características do Sedimento.....	30
3.2 Composição Elementar e Isotópica do Sedimento	31
3.3 Concentração Total de Elementos Maiores e Menores no Sedimento	34
3.4 Fracionamento Geoquímicos dos Elementos Maiores e Menores no Sedimento	38
4. CONCLUSÃO.....	43
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
6. REFERÊNCIAS	45
7. MATERIAL SUPLEMENTAR.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição dos pontos nas regiões estuarina e marinha. 25

Figura 2. Projeções espaciais da Análise dos Componentes Principais dos dados (Grupo A: verde/pontos marinhos; Grupo B: vermelho/2pontos estuarinos e 1 marinho; Grupo C: azul/pontos estuarinos; Grupo D: amarelo/ponto estuarino)..... 37

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Comparação dos valores certificados da amostra BCR-701 e os encontrados no presente estudo para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas três primeiras etapas da extração sequencial e as respectivas taxas de recuperação. 29
- Tabela 2.** Comparação dos valores indicativos obtidos por Cuong *et al.* (2006) para a fase residual da extração sequencial com os valores encontrados no presente estudo para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e suas respectivas taxas de recuperação. 30
- Tabela 3.** Comparação dos valores indicativos obtidos por Cuong *et al.* (2006) para a análise de extração total com os valores encontrados no presente estudo para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e suas respectivas taxas de recuperação. 30
- Tabela 4.** Dados das concentrações de silte+argila, carbonato total, Corg, Ntotal, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão (C/N)a..... 33
- Tabela 5.** Comparação dos valores obtidos nos pontos marinhos e estuarinos do presente estudo com estudos realizados na Bacia de Campos e no Estuário do Rio Paraíba do Sul – RJ. 38
- Tabela 6.** Porcentagem de contribuição das fases fracamente ligada e redutível nas concentrações totais dos metais para os pontos do mar e do estuário (x= valores abaixo do limite de detecção)..... 40
- Tabela 7.** Porcentagem de contribuição das fases oxidável e residual nas concentrações totais dos metais para os pontos do mar e do estuário (x= valores abaixo do limite de detecção)..... 41

MATERIAL SUPLEMENTAR

Material Suplementar 1. Frações granulométricas segundo a escada do MIT (<i>Massachusetts Institute of Technology</i>).....	53
Material Suplementar 2. Etapas da extração sequencial com suas respectivas frações e extratores.....	53
Material Suplementar 3. Concentrações de metais nos sedimentos dos pontos de ambas regiões nas duas campanhas.	54
Material Suplementar 4. Distância dos pontos marinhos da costa e dos pontos estuarinos do mar.....	55
Material Suplementar 5. Correlação de Spearman realizada para testar associações entre as composições elementar e isotópica, dados granulométricos e conteúdo de carbonato total com as concentrações totais dos metais e dos elementos entre si ($p < 0,05$).....	56

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi realizar o fracionamento geoquímico de elementos maiores e menores através de extrações sequenciais para assim determinar seu grau de disponibilidade e eventual toxicidade. O padrão geral da mobilidade dos elementos investigados apresentou a seguinte ordem decrescente: Ca>Mn>Pb>Cr>Zn>Fe>V>Cu>Ba>Al>Ni>Ti. Para a maioria dos elementos (Ti, Ni, Al, Ba, Cu, V, Fe, Zn, Cr, Pb) as maiores contribuições das suas concentrações totais foram da fase residual—em alguns pontos de coleta. Entretanto, foram encontrados valores acima dos limites estabelecidos pela *Environment Canada* (TEL e PEL) para Ba, Cr e Ni associadas à concentrações mais elevadas de outros elementos. Nestes mesmos pontos e através do fracionamento geoquímico foi observado que uma parte significativa deles encontra-se em fases facilmente liberáveis. Dessa maneira, medidas mais rigorosas são necessárias para a proteção ambiental do parque para conter as concentrações dos elementos antes que atinjam níveis alarmantes. Além disso, é necessário que a fiscalização na região tenha maior efetividade de maneira a evitar que os impactos antrópicos não ameacem a biodiversidade da região.

Palavras chave: Extração Seqüencial, Sedimento, Elementos traço, Abrolhos.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A conscientização dos impactos humanos sobre a biodiversidade marinha global nos últimos anos tem estimulado uma maior expansão do número e cobertura de Áreas Marinhas Protegidas (AMPs) ao redor do mundo. Apesar disso, atualmente apenas cerca de 4,1% das áreas marinhas encontra-se resguardada por algum tipo de Unidade de Conservação (UC) (UNEP-WCMC & IUCN, 2016). O Brasil, por exemplo, apesar de ser considerado o país com maior extensão litorânea da América do Sul, possui apenas 1% de sua costa protegida (Hoff *et al.*, 2014).

Apesar da criação de áreas de conservação em ambientes marinhos estar sendo amplamente utilizada com a finalidade de conservar os recursos marinhos, a eficácia de muitas delas permanece incerta e evidências sugerem que muitas vezes elas não conseguem produzir resultados sociais e ecológicos positivos (Lester *et al.*, 2009; Mascia *et al.*, 2010; Edgar *et al.*, 2014). Diante disso, Gill *et al.* (2017) realizaram uma compilação de dados globais de gerenciamento e dados ecológicos de 433 e 218 AMPs, respectivamente, para documentar e examinar as relações entre os processos de gerenciamento dessas áreas e os resultados de conservação. Os dados incluíam informações de AMPs de todas as bacias oceânicas tropicais e temperadas e abrangendo diversos contextos sociais, políticos e biofísicos. Como resultados os pesquisadores puderam perceber que embora 79% das AMPs estivessem oficialmente registradas e 69% tivessem regulamentos apropriados em relação ao uso de recursos, poucas delas (13%) usaram resultados de monitoramento científico (biológico, social ou administrativo) para informar o gerenciamento. Dessa forma, percebe-se que de maneira geral, as AMPs não são capazes de proteger completamente os ecossistemas marinhos e costeiros dos impactos causados pela expansão humana.

Uma das consequências do rápido crescimento da industrialização e urbanização pode ser a poluição ambiental por meio de diversos contaminantes tanto orgânicos quanto inorgânicos e os elementos traços estão entre os mais perigosos ao ecossistema aquático podendo ter origem tanto natural quanto antropogênica (El Nembr *et al.*, 2016). Em ambientes costeiros e marinhos,

atividades industriais e agrícolas, urbanização, desenvolvimento costeiro, recreação e transporte podem ser as principais fontes de poluição (Alonso-Castillo *et al.*, 2013). Porém, a contaminação por estes elementos ao longo dos litorais varia de local para local de acordo com o desenvolvimento econômico, fontes de poluição e condições geográficas (Pan e Wang, 2012).

A poluição por elementos traços em ecossistemas aquáticos marinhos e costeiros representa um problema global e têm gerado grande preocupação devido à sua elevada toxicidade, persistência no meio, biodisponibilidade e abundância de fontes (Cheung e Wang, 2008; Marchand *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2013; Alonso-Castillo *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015). Além disso, representa uma séria ameaça e causa graves riscos para a vida aquática e ecossistemas, além de poder interferir na saúde dos seres humanos (Batvari *et al.*, 2016; Delshab *et al.*, 2017).

Em ecossistemas aquáticos os elementos traços tendem a ser incorporados ao sedimento através de processos como adsorção, precipitação, processos de difusão, reações químicas ou atividades biológicas e dessa maneira este compartimento pode atuar como fonte destes contaminantes sempre que houver mudanças nas condições ambientais e geoquímicas na interface sedimento-água. Portanto, os sedimentos podem ser utilizados como indicadores ambientais para rastrear e monitorar a contaminação por elementos traço (Tan *et al.*, 2016).

Porém, determinar as concentrações totais destes elementos não é suficiente para fornecer uma avaliação adequada a respeito de sua mobilidade e disponibilidade em ambientes aquáticos (Sundaray *et al.*, 2011), uma vez que, o seu comportamento depende em grande parte das formas químicas e fases geoquímicas nas quais se encontram no sedimento (Islam *et al.*, 2015). Estes elementos interagem com vários suportes geoquímicos presentes nos sedimentos e exibem diferentes mecanismos de ligação com carbonatos, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, matéria orgânica, sulfetos e com constituintes dos minerais cristalinos refratários, como silicatos (Gao e Li, 2012).

O uso de métodos de fracionamento geoquímico por meio de procedimentos de extração sequencial é eficaz para determinar as

concentrações de elementos traços em cada uma das diferentes frações geoquímicas existentes nos sedimentos (Sundaray *et al.*, 2011; Gu *et al.*, 2015). Através destas informações é possível inferir o potencial de toxicidade, ameaça para o ecossistema e fontes (naturais ou antropogênicas) destes elementos nos ecossistemas aquáticos já que quando estão concentrados em fases mais resistentes significa que são originários de processos naturais enquanto quando acumulados em frações menos resistentes indica que são originários de fontes antropogênicas (Liu *et al.*, 2015; Prartono *et al.*, 2016).

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso Castillo, M. L., Sánchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., García de Torres, A., & Cano Pavón, J. M. (2013). Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine pollution bulletin*, 76(1), 427-434.
- Batvari, B. P. D., Sivakumar, S., Shanthi, K., Lee, K. J., Oh, B. T., Krishnamoorthy, R. R., & Kamala-Kannan, S. (2016). Heavy metals accumulation in crab and shrimps from Pulicat lake, north Chennai coastal region, southeast coast of India. *Toxicology and industrial health*, 32(1), 1-6.
- Cheung, M. S., & Wang, W. X. (2008). Analyzing biomagnification of metals in different marine food webs using nitrogen isotopes. *Marine pollution bulletin*, 56(12), 2082-2088.
- Delshab, H., Farshchi, P., & Keshavarzi, B. (2017). Geochemical distribution, fractionation and contamination assessment of heavy metals in marine sediments of the Asaluyeh port, Persian Gulf. *Marine pollution bulletin*, 115(1), 401-411.
- Edgar, G. J., Stuart-Smith, R. D., Willis, T. J., Kininmonth, S., Baker, S. C., Banks, S., ... & Buxton, C. D. (2014). Global conservation outcomes depend on marine protected areas with five key features. *Nature*, 506(7487), 216-220.
- El Nemr, A., El-Said, G. F., Khaled, A., & Ragab, S. (2016). Distribution and ecological risk assessment of some heavy metals in coastal surface sediments along the Red Sea, Egypt. *International Journal of Sediment Research*, 31(2), 164-172.
- Gao, X., & Li, P. (2012). Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China. *Marine pollution bulletin*, 64(8), 1529-1536.
- Gill, D. A., Mascia, M. B., Ahmadi, G. N., Glew, L., Lester, S. E., Barnes, M., ... & Holst, S. (2017). Capacity shortfalls hinder the performance of marine protected areas globally. *Nature*, 543(7647), 665-669.

- Gu, Y. G., Lin, Q., Yu, Z. L., Wang, X. N., Ke, C. L., & Ning, J. J. (2015). Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: A case study of Qinzhou Bay. *Marine pollution bulletin*, 101(2), 852-859.
- Hoff, N. T., Figueira, R. C., & Abessa, D. M. (2014). Levels of metals, arsenic and phosphorus in sediments from two sectors of a Brazilian Marine Protected Area (Tupinambás Ecological Station). *Marine pollution bulletin*. *In Press*
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., & Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, 282-291.
- Lester, S. E., Halpern, B. S., Grorud-Colvert, K., Lubchenco, J., Ruttenberg, B. I., Gaines, S. D., ... & Warner, R. R. (2009). Biological effects within no-take marine reserves: a global synthesis. *Marine Ecology Progress Series*, 384, 33-46.
- Liu, Z., Pan, S., Sun, Z., Ma, R., Chen, L., Wang, Y., & Wang, S. (2015). Heavy metal spatial variability and historical changes in the Yangtze River estuary and North Jiangsu tidal flat. *Marine pollution bulletin*, 98(1), 115-129.
- Marchand, C., Allenbach, M., & Lallier-Verges, E. (2011). Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). *Geoderma*, 160(3), 444-456.
- Mascia, M. B., CLAUS, C., & Naidoo, R. (2010). Impacts of marine protected areas on fishing communities. *Conservation Biology*, 24(5), 1424-1429.
- Pan, K., & Wang, W. X. (2012). Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of the total environment*, 421, 3-16.
- Prartono, T., Sanusi, H. S., & Nurjaya, I. W. (2016). Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. *Marine pollution bulletin*, 111(1), 456-462.

- Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., & Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India. *Journal of hazardous materials*, 186(2), 1837-1846.
- Tan, W. H., Tair, R., Ali, S. A. M., Talibe, A., Sualin, F., & Payus, C. (2016). Distribution of heavy metals in seawater and surface sediment in coastal area of Tuaran, Sabah. *Transactions on Science and Technology*, 3(1-2), 114-122.
- UNEP-WCMC and IUCN (2016). Protected Planet Report 2016. UNEP-WCMC and IUCN: Cambridge UK and Gland, Switzerland, 84 p.
- Wang, S. L., Xu, X. R., Sun, Y. X., Liu, J. L., & Li, H. B. (2013). Heavy metal pollution in coastal areas of South China: a review. *Marine pollution bulletin*, 76(1), 7-15.
- Wang, Y., Yang, L., Kong, L., Liu, E., Wang, L., & Zhu, J. (2015). Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China. *Catena*, 125, 200-205.

**FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES
E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS E DO
ESTUÁRIO DE CARAVELAS – BA**

Iris Heringer Gama^{1,*}, Marcelo Gomes de Almeida¹, Thiago Pessanha Rangel¹,
Jomar Marques da Silva Junior¹, Braulio Cherene Vaz de Oliveira¹, Beatriz
Ferreira Araújo¹, Fabiano Thompson², Rodrigo Leão Moura², Gilberto Amado-
Filho³ e Carlos Eduardo de Rezende¹.

¹ Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia,
Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28013-600 Campos dos
Goytacazes – RJ.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, 21941-901 Rio
de Janeiro – RJ.

³ Jardim Botânico do Estado do Rio de Janeiro, Jardim Botânico, 22460-030
Rio de Janeiro – RJ.

* e-mail: irisheringer@gmail.com

GEOCHEMICAL FRACTIONATION OF MAJOR AND MINOR ELEMENTS AND ORGANIC MATERIAL CHARACTERIZATION IN SURFACE SEDIMENTS OF THE PARQUE NACIONAL MARINHO DOS ABROLHOS AND CARAVELAS ESTUARY – BA. The objective of the present study was to perform the geochemical fractionation of major and minor elements through sequential extractions to determine their degree of availability and eventual toxicity. The general pattern of the mobility of the elements investigated presented the following descending order: Ca>Mn>Pb>Cr>Zn>Fe>V>Cu>Ba>Al>Ni>Ti. For most of the elements (Ti, Ni, Al, Ba, Cu, V, Fe, Zn, Cr, Pb) the higher contribution of their total concentrations was from the residual phase at some sampling points. But, values above the limits established by Environment Canada (TEL and PEL) were found for Ba, Cr and Ni associated with higher concentrations of other elements. In these

same points and through the geochemical fractionation it was observed that a significant part of them are in easily releasable phases. In this way, more stringent measures it is necessary to the environmental protection of the park in order to contain the concentrations of the elements before it reaches alarming levels. Also, it is necessary that the inspection in the region has greater effectiveness in a way to avoid that human impacts threaten the local biodiversity.

Keywords: Sequential Extraction, Sediment, Trace Elements, Abrolhos.

1. INTRODUÇÃO

As zonas costeiras estão entre as regiões com maior produtividade do mundo, tanto biológica como econômica, sendo também altamente vulneráveis devido à grande densidade populacional que abrigam (Batzan *et al.*, 2014), uma vez que, cerca de 40% da população mundial vive a menos de 100 km da costa (CBD, 2012). Com o processo da rápida industrialização, urbanização e desenvolvimento econômico as entradas antropogênicas são indicadas como as principais fontes de contaminantes para esses ambientes através de descargas fluviais e oceânicas, escoamento de fontes pontuais terrestres, além do despejo direto (Jiang *et al.*, 2014; Al Rashid *et al.*, 2015).

Em razão disso, algumas medidas foram tomadas para tentar conter o avanço da degradação desses ambientes. No Brasil, por exemplo, os ecossistemas costeiros encontram-se resguardados pela Constituição Federal de 1988 devido à sua grande importância (SOS Mata Atlântica, 2017) e, além disso, encontra-se em vigor no país o Sistema Nacional de Unidade de Conservação (SNUC) implantado por lei federal, que estabelece diferentes categorias de áreas protegidas (MMA, 2010). Porém, diante da legislação existente e das unidades de conservação (UCs) marinhas criadas, a conservação efetiva ainda não é uma realidade na maior parte dos ambientes

marinhos, uma vez que as diversas categorias de manejo das unidades são insuficientes em número e extensão (Amaral & Jablonski, 2005).

Como indicador de processos de intemperismo, os sedimentos podem refletir algumas características de fontes, como a matriz geológica, uso da terra e entradas naturais e antropogênicas (Yuan *et al.*, 2014). Os sedimentos de estuários e regiões costeiras armazenam quantidades significativas de matéria orgânica provenientes de fontes marinhas e terrestres (Gao *et al.*, 2012). Além disso, diversos contaminantes, como por exemplo, os metais que uma vez no ambiente aquático tendem a se depositar nos sedimentos juntamente com a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, sulfetos e associados às partículas mais finas (ex.: argilas), (Dhanakumar *et al.*, 2013). Apesar de ser o destino final dessas substâncias, os sedimentos não armazenam permanentemente, pois estão submetidos a vários processos bióticos e abióticos que proporcionam sua remobilização (ex.: mudança de pH e do potencial redox, processos de troca iônica e quantidade de matéria orgânica). Sendo assim, além de atuar como reservatório os sedimentos têm um papel importante no transporte desses elementos (Hortellani *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014). Dessa maneira, análises realizadas nesse compartimento e em seus componentes podem fornecer informações a respeito da origem e dinâmica dos elementos traços (Allonso-Castillo *et al.*, 2013).

Grande parte do carbono orgânico que alcança os ecossistemas marinhos é degradada e apenas uma pequena parte é armazenada nos sedimentos, além disso, o que é depositado guarda o histórico de processos continentais e oceânicos que ocorreram ao longo dos anos. Dessa maneira, a matéria orgânica presente nos sedimentos marinhos deve refletir a composição elementar e isotópica de suas fontes (Souza *et al.*, 2013). Em ecossistemas costeiros, no entanto, a distinção de fontes é difícil, pois ocorre tanto a contribuição marinha quanto a continental para o material depositado (Burt *et al.*, 2016). Por isso, nesses locais onde ocorrem essa mistura a combinação das análises elementar e isotópica de carbono e nitrogênio permite uma melhor discriminação das fontes de matéria orgânica, além de fornecer informações a respeito de seus processos diagenéticos recentes.

Em razão disso, diversos estudos têm sido realizados para determinar as concentrações totais de metais no sedimento (Nehme *et al.*, 2014; Yuan *et al.*, 2012; Bonai *et al.*, 2009). Porém esse tipo de análise não é suficiente na avaliação da contaminação por fornecer informações limitadas a respeito do comportamento químico e disponibilidade dos elementos (Adamo *et al.*, 2002). Tais informações são obtidas com mais detalhes quando se analisam as diferentes frações geoquímicas nas quais esses elementos se encontram neste compartimento (Arenas-Lago *et al.*, 2014).

O uso de métodos de fracionamento baseados em extrações sequenciais permite saber como os elementos traço estão distribuídos no sedimento para assim determinar o grau de disponibilidade e eventual toxicidade (Bacon & Davidson, 2008). As diferentes frações nas quais os elementos podem se apresentar no sedimento possuem características diferentes quanto à mobilidade, toxicidade e padrões de comportamento químico e dessa maneira conhecer todas as suas formas geoquímicas é essencial para avaliar a extensão da contaminação e seu destino no ecossistema (Dhanakumar *et al.*, 2013). Embora estas extrações sequenciais tenham sofrido algumas críticas no passado pela seletividade das extrações, o método com o BRC que estabeleceu um padrão certificado e trouxe novas expectativas sobre o uso desta metodologia com maior exatidão do que praticada anteriormente.

O objetivo do presente estudo foi caracterizar elementos maiores e menores assim como os principais suportes geoquímicos em sedimentos superficiais da região do Parque Nacional Marinho dos Abrolhos e do Estuário de Caravelas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O Parque Nacional Marinho (PARNA) dos Abrolhos situa-se no litoral sul da Bahia e foi criado em 1983 tendo como principal objetivo proteger a região com maior biodiversidade marinha do Oceano Atlântico Sul. Com cerca de 91.300 ha o parque abriga duas áreas distintas, a primeira e maior que é composta pelo Parcel dos Abrolhos e pelo Arquipélago dos Abrolhos e a segunda, que abrange os Recifes de Timbebas, ficando excluída a Ilha de

Santa Bárbara a qual está sob jurisdição da Marinha do Brasil (IBAMA/FUNATURA, 1991). Localizado também no litoral sul do Estado da Bahia, está o Estuário de Caravelas o qual se caracteriza por ser um ambiente costeiro tropical de planície rasa que recebe águas de oito rios principais sendo eles Macaco, Massangano, Jaburuna, Cupido, do Poço, do Largo, Caribê e Peroba (Andutta, 2011). Além da grande biodiversidade marinha que o PARNA Marinho dos Abrolhos, juntamente com o Estuário de Caravelas eles possuem grande importância econômica, pois ambos estão localizados na região de maior produção pesqueira do estado da Bahia com o último estando localizado dentro da área da Reserva Extrativista do Cassurubá (CI, 2017). Além disso, a importância ambiental do estuário se deve também ao fato de sua saída encontrar-se perto do PARNA Marinho dos Abrolhos, que apresenta seus recifes da plataforma continental interna localizados a apenas 15 km da costa, o que os torna sensíveis a pluma estuarina (Schettini & Miranda, 2010). Tornando-se assim relevante o estudo em conjunto de ambos de maneira a verificar a ocorrência do aporte continental para a região dos recifes.

A coleta das amostras foi realizada em duas campanhas, em fevereiro e outubro de 2012, tendo sido realizados um total de 23 pontos como mostra a Figura 1. Na primeira campanha foram realizados 12 pontos localizados na região marinha. Já na segunda campanha, foram amostrados 5 pontos na região marinha e 6 pontos na região estuarina. A disposição dos pontos no estuário foi determinada com o intuito de verificar as influências continental, marinha e do mangue na composição dos sedimentos. Enquanto que no mar os pontos foram distribuídos em áreas dentro e fora da jurisdição do parque a fim de observar se a composição seria diferente. As amostras de sedimento superficiais (0-2 cm) foram coletadas com o auxílio de uma draga, e devido à presença dos recifes de corais, nos pontos marinhos mergulhadores equipados com um coletor específico foram responsáveis pela coleta. Uma vez coletado, o sedimento foi armazenado em sacos plásticos e mantido sob refrigeração. No laboratório, alíquotas das amostras brutas foram separadas para a análise granulométrica. O restante foi peneirado por via úmida na fração < 2,0 mm, liofilizadas e homogeneizadas através do moinho de bolas e posteriormente submetidas às análises.

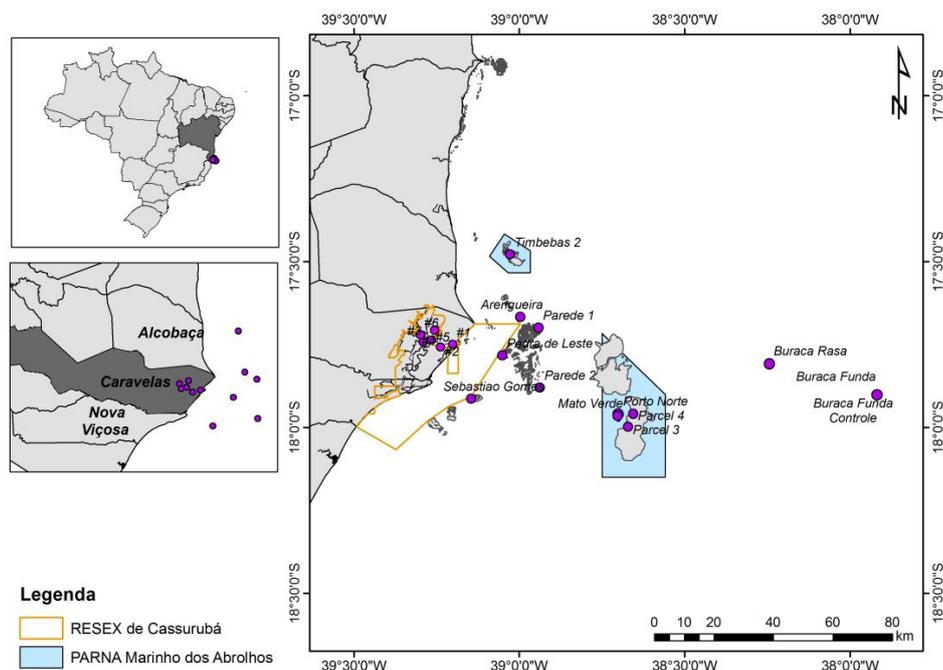


Figura 1. Distribuição dos pontos nas regiões estuarina e marinha.

Uma sub alíquota de amostra bruta (<2,0 mm) foi separada para análise granulométrica sem a remoção de carbonatos e matéria orgânica. A determinação granulométrica foi realizada no analisador de partículas por difração a laser (*Shimadzu* modelo SALD-3101) e representadas segundo a escala do *MIT* (*Massachusetts Institute of Technology*) como mostra a Tabela 1S.

O carbonato total foi determinado por gravimetria, onde as amostras de sedimento foram tratadas com HCl (1,0 M); (1g:40mL) em temperatura ambiente. O conteúdo de carbonato foi calculado pela diferença entre o peso inicial e o peso final das amostras após o procedimento descrito acima (Leventhal e Taylor, 1990). Os valores finais foram expressos em percentual (%) e a precisão obtida por meio de triplicatas acima de 90%.

A composição elementar e isotópica da matéria orgânica foi determinada na amostra bruta (C_{total} e N_{total}) e na amostra descarbonatada ($C_{orgânico}$). Para as determinações foram pesadas aproximadamente 10 mg de amostras, utilizando-se cápsulas de estanho para C_{total} e N_{total} e cápsulas de prata para $C_{orgânico}$. A descarbonatação das amostras foi realizada por meio da reação com HCl 1 M. Este procedimento foi repetido por 4 vezes sendo as amostras

secas em estufa a 60 °C por 12 h. A análise da composição elementar e isotópica foi realizada no Analisador Elementar *Flash 2000* (*Organic Elemental Analyzer – Thermo Scientific*) acoplado a um espectrômetro de massa *Delta V Advantage* (*Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS – Thermo Scientific*). Os valores finais foram expressos em percentual (%) para a análise elementar e em partes por mil (‰) para a isotópica. Os testes sobre a exatidão utilizando o padrão certificado *Low Organic Soil Standard – Elemental Microanalysis* apresentaram os seguintes resultados: 1,52±0,02% para C; 0,13±0,02% para N; -27,46±0,11‰ para $\delta^{13}\text{C}$; e 6,70±0,15‰ para $\delta^{15}\text{N}$. Sendo a precisão obtida por meio de triplicatas acima de 90%.

Para a extração dos elementos maiores e menores totais foram utilizados aproximadamente 0,5 g de amostra que foram transferidas para tubos de teflon, em seguida foram adicionados ácidos concentrados (9 mL HNO_3 + 4 mL de HF + 4 mL de HCl) e levadas para o sistema de microondas fechado modelo *Mars Xpress* (CEM), sendo aquecidas a 180 °C com tempo de rampa de 10 minutos. A temperatura foi mantida por 20 minutos. Após a retirada dos tubos do microondas, foram adicionados 25 mL de solução de ácido bórico 4% (m/v) para que ocorresse a complexação de possíveis resíduos de HF. Em seguida, o extrato final foi reaquecido a 180°C, repetindo o processo anterior. Ao término do processo, os tubos foram retirados do microondas e após o resfriamento, os extratos filtrados e aferidos a 50 mL com HNO_3 0,5%. Foram determinadas as concentrações totais de 13 elementos: Al, Ca, Fe, Ti, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn. A leitura dos elementos traço foi realizada no *ICP-OES Varian-Liberty Series II*. Todo o procedimento foi realizado baseado na metodologia da U.S.EPA (1996) método 3052. Os testes sobre a exatidão utilizando o padrão certificado marinho *NIST 2702* apresentaram os seguintes resultados: Al (93%), Ca (90%), Fe (91%), Ti (90%), Ba (97%), Cd (91%), Cr (92%), Cu (100%), Mn (90%), Ni (96%), Pb (93%), V (103%) e Zn (94%). A precisão para todos os elementos foi obtida com triplicatas realizadas a cada 20 amostras, sendo a precisão acima de 90%.

Para a determinação do Hg foram utilizadas 0,3 g de amostra. Estas amostras foram transferidas para tubos de teflon com posterior adição de 8 mL de água régia (3HCl:1HNO₃). Os extratos foram levados ao microondas,

modelo Mars Xpress (CEM), por 25 minutos (10 minutos –Ramp e 15 minutos – Hold) a uma temperatura de 95°C e potência de 1600W, adaptado de Santos *et al.* (2005). Após o resfriamento o extrato final foi filtrado em filtro *Whatman* 40 e aferido até 50 mL com água ultrapura. A leitura do Hg-Total foi realizada no Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN com limite de detecção de 0,4 ng.g⁻¹. Os testes de exatidão com padrão certificado marinho *NIST 2702* foram realizados apresentando recuperação de 91% para o Hg. A precisão foi obtida com triplicatas realizadas a cada 20 amostras, sendo a precisão tolerada acima de 90%.

Para a extração sequencial dos elementos maiores e menores foi utilizada a metodologia padronizada pela ***European Standarts, Measurements and Testing Programme – BCR*** inicialmente proposto no trabalho de Ure *et al.* (1993). Sendo conhecida como *BCR 3-steps* foi baseada no esquema amplamente utilizado de Tessier *et al.* (1979). Posteriormente, essa metodologia foi modificada por Sahuquillo *et al.* (1999) a fim de corrigir possíveis erros ocasionados por quantidades elevadas de carbonato nas amostras. Em adição, ao final do terceiro passo ocorreu ainda o mesmo procedimento utilizado para a extração total dos elementos. Ao todo, a metodologia consiste em 4 etapas responsáveis pela extração dos elementos traço associados à diferentes frações geoquímicas como mostra a Tabela 2S.

Na primeira etapa foi adicionada uma solução de ácido acético (C₂H₄O₂) para extrair a fração solúvel em ácido, ou seja, àqueles ligados aos carbonatos. Nesta etapa o pH foi medido tanto na solução inicial quanto no extrato final. Quando o valor não ultrapassava mais que 0,5 unidade o próximo passo podia ser executado, caso contrário a etapa era repetida até atingir o valor ideal. Isso ocorre, pois elevados teores de carbonato fazem com que o pH da solução aumente, sendo assim, quando o pH do extrato não exibia grande variação, significava a remoção completa do carbonato. Na segunda etapa, adicionou-se uma solução de cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH·HCl) responsável por extrair a fração redutível dos elementos que estão ligados à óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Já na terceira etapa, foi adicionado peróxido de hidrogênio (H₂O₂) por duas vezes e em seguida uma solução de acetato de amônio (CH₃COONH₄) para solubilizar a fração oxidável dos elementos, ou seja,

àqueles ligados à matéria orgânica e sulfetos. Por último, na quarta etapa foi utilizada uma mistura de ácidos concentrados (9 mL de HNO_3 + 4 mL de HF + 4 mL de HCl) para remover a fração residual proveniente da rocha matriz, onde os elementos foram incorporados ao sedimento através do intemperismo das rochas e solos.

Nas duas primeiras etapas e no final da terceira, logo após a adição dos extratores as amostras foram agitadas à 3000 rotações por minuto (rpm) durante 16 horas, após esse processo foram levadas à centrífuga por 15 minutos à 3000 rpm e então, o sobrenadante foi retirado para análise. Na terceira etapa após cada uma das adições de H_2O_2 as amostras eram digeridas em temperatura ambiente por 1 hora, sendo agitadas ocasionalmente neste período. Após esse tempo foram colocadas em banho-maria à 85°C durante 1 hora. Na primeira adição o volume do H_2O_2 era reduzido até 3 mL, enquanto na segunda até 1 mL. Por fim, na quarta e última etapa as amostras foram transferidas para tubos de teflon, em seguida foram adicionados os ácidos concentrados e levadas para o sistema de microondas fechado modelo Mars Xpress (CEM), sendo aquecidas à 180°C com tempo de rampa de 10 minutos. A temperatura foi mantida por 20 minutos. Após a retirada dos tubos do microondas, foram adicionados 25 mL de solução de ácido bórico 4% (m/v) para que ocorresse a complexação de possíveis resíduos de HF. Em seguida, o extrato final foi reaquecido a 180°C , repetindo o processo anterior. Ao término do processo, os tubos foram retirados do microondas e após o resfriamento, os extratos filtrados e aferidos a 50 mL com HNO_3 0,5%. Entre cada uma das etapas o sedimento era lavado com água ultrapura.

O presente estudo realizou o fracionamento geoquímico de 12 elementos: Al, Ca, Fe, Ti, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn. A leitura dos elementos traço foi realizada no ICP-OES Varian-Liberty Series II. A precisão para todos os elementos foi obtida com triplicatas realizadas em cada uma das amostras, sendo aceita uma precisão acima de 90%.

Para a validação do método de extração sequencial, a amostra certificada BCR-701 foi submetida ao mesmo procedimento das amostras a fim de avaliar a qualidade dos resultados experimentais. São fornecidos valores

certificados para essa amostra somente nos três primeiros passos da extração sequencial e para elementos como Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Os resultados obtidos no presente estudo para estes elementos nas três primeiras fases do procedimento mostram que a taxa de recuperação variou de 81 a 115% como mostra a Tabela 1. Por sua vez, Cuong *et al.* (2006) realizaram uma série de análises na BCR-701 a fim de obter valores indicativos para a fase residual da sequencial e também para a análise das concentrações totais destes elementos na amostra. Dessa maneira, comparando os valores obtidos por estes autores com os valores do presente estudo podemos verificar que a variação nas taxas de recuperação para a fase residual foi de 82 a 115% e de 85 a 107% na análise das concentrações totais de acordo com as Tabelas 2 e 3. As recuperações obtidas com a análise do material certificado mostram que a qualidade dos experimentos encontra-se dentro de valores aceitáveis, validando o método realizado no presente estudo.

Tabela 1. Comparação dos valores certificados da amostra BCR-701 e os encontrados no presente estudo para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas três primeiras etapas da extração sequencial e as respectivas taxas de recuperação.

	Elementos	Valor Certificado		Valor Determinado		Percentual de Recuperação (%)
		Média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	
Fracamente Ligado	Cr	2,26	0,16	2,30	0,3	102
	Cu	49,3	1,7	51,02	3,0	103
	Ni	15,4	0,9	15,10	1,1	98
	Pb	3,18	0,21	3,38	0,2	106
	Zn	205	6	198,77	9,7	97
Redutível	Cr	45,7	2	45,15	3,0	99
	Cu	124	3	114,93	3,5	93
	Ni	26,6	1,3	24,25	2,2	91
	Pb	126	3	119,53	7,3	95
	Zn	114	5	114,55	8,2	100
Oxidável	Cr	143	7	144,09	16,0	101
	Cu	55	4	56,96	4,8	104
	Ni	15,3	0,9	15,73	2,1	103
	Pb	9,3	2	9,31	0,9	100
	Zn	46	4	44,87	5,5	98

Tabela 2. Comparação dos valores indicativos obtidos por Cuong *et al.* (2006) para a fase residual da extração sequencial com os valores encontrados no presente estudo para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e suas respectivas taxas de recuperação.

Elementos	Valor Indicativo		Valor Determinado		Percentual de Recuperação (%)	
	Média ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
Residual	Cr	62,5	7,4	66,3	2,8	106
	Cu	38,5	11,2	35,6	3,5	92
	Ni	41,1	4,0	40,5	4,8	99
	Pb	11	5,2	9,90	0,8	90
	Zn	95	13	84,2	4,5	89

Tabela 3. Comparação dos valores indicativos obtidos por Cuong *et al.* (2006) para a análise de extração total com os valores encontrados no presente estudo para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e suas respectivas taxas de recuperação.

Elementos	Valor Indicativo		Valor Determinado	Percentual de Recuperação (%)
	Média ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
Total	Cr	272	250	92
	Cu	275	262	95
	Ni	103	98	95
	Pb	143	140	98
	Zn	454	442	97

A distribuição dos pontos e parâmetros foram analisadas através de uma apreciação exploratória a partir da Análise de Componentes Principais (ACP) e as associações geoquímicas através da correlação de *Spearman* ($P < 0,05$). Tendo como variáveis para esta análise as concentrações totais de elementos traço, de carbonato total, as composições elementar e isotópica e dados granulométricos. O tratamento estatístico dos resultados foi realizado no programa *Statistic 7.0* (StaSoft Inc.).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características do Sedimento

Por não terem sido encontradas diferenças significativas entre as duas campanhas de amostragem nas variáveis analisadas durante o presente estudo, os resultados foram expostos e discutidos como um todo e nos pontos

repetidos durante as duas amostragens foi realizada uma média dos valores para facilitar a discussão. Os resultados granulométricos mostraram maior predominância da fração silte-argila na maioria dos pontos em ambas as regiões (pontos marinhos: $57\% \pm 34$; pontos estuarinos: $45\% \pm 41$) em relação às demais frações como mostra a Tabela 4. As variações no tamanho das partículas de diferentes tipos de sedimentos estão diretamente relacionadas aos padrões de movimentação das águas (Neto *et al.*, 2006; Aguilar-Hinojosa *et al.*, 2016). Sedimentos finos, em particular, podem ser transportados de fontes de recifes costeiros (Goatley *et al.*, 2016) e na região de Abrolhos eles possuem de 40 a 70% de minerais de argila entre outros em sua composição (Leão, 1999). A correlação negativa do carbonato com o somatório das frações silte+argila apresentada na Tabela 5S também apontam que a fração areia está enriquecida em carbonatos.

Na Tabela 4 também podemos visualizar que os teores de carbonato na região marinha variaram de 44 a 99%, sendo que somente um ponto apresentou valor abaixo de 60%, enquanto na região estuarina os teores não ultrapassaram os 20% variando de 3 a 16%. Os elevados teores de carbonato total que foram encontrados na maioria dos pontos amostrados da região marinha são explicados pela composição sedimentar da plataforma continental na região, uma vez que a região dos recifes de Abrolhos é considerada um dos maiores depósitos carbonáticos do mundo, sendo responsável pela produção de 25 megatoneladas de CaCO_3 por ano (Amado-Filho *et al.*, 2012). De acordo com Muehe e Garcez (2005) os sedimentos na região da plataforma de Abrolhos são compostos por carbonatos de origem autigênica. Sendo formados pela desintegração das partes calcárias das algas que compõem os recifes (Leão, 1999). Além disso, existe uma grande quantidade de algas calcárias incrustantes na região que realizam a produção de estruturas compostas por diferentes tipos de carbonatos, chamadas de rodolitos (Cavalcanti *et al.*, 2014).

3.2 Composição Elementar e Isotópica do Sedimento

Como mostra a Tabela 4 as concentrações de carbono orgânico (Corg) e nitrogênio total (Ntotal) na região marinha variaram de 0,21 a 0,89% ($0,46 \pm 0,19\%$) e 0,04 a 0,16% ($0,09 \pm 0,04\%$), respectivamente. Já na região

estuarina a variação foi de 0,24 a 2,80% ($1,37 \pm 0,92\%$) para o Corg e de 0,02 a 0,24% ($0,11 \pm 0,09\%$) para o Ntotal. Com estes valores foi realizada a razão atômica (C/N)_a como apresentado na Tabela 4 e percebe-se que na região marinha houve uma variação de 4,26 a 8,01 ($6,28 \pm 1,10$) e na região estuarina de 12,31 a 18,47 ($15,28 \pm 2,17$). Como materiais de origem terrestre geralmente são compostos enriquecidos em celulose e lignina que são pobres em N a razão (C/N)_a se eleva para valores muitas vezes superiores a 10 ao passo que materiais de origem marinha onde há a predominância de fitoplâncton tem valores em torno de 5 a 7 (Meyers, 1994; Meyers, 1997; Hegdes e Oades, 1997; Lamb et al., 2006; Leng & Lewis, 2017; Gao et al., 2012), dessa maneira, percebe-se que os valores encontrados para a maioria dos pontos se enquadra nos valores comuns para cada região.

Na Tabela 4 também são apresentados valores dos isótopos de carbono e nitrogênio que variaram de -23,7 a -17,0‰ ($-19,3 \pm 2,1\%$) e 0,7 a 3,7‰ ($2,5 \pm 0,9\%$), respectivamente, nos pontos da região marinha. Já na região estuarina, a variação entre os pontos para $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ foram de -26,6 a -24,7‰ ($-25,7 \pm 0,9\%$) e 0,9 a 3,4‰ ($2,1 \pm 1,1\%$), respectivamente. Geralmente, plantas C₃ terrestres possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais leves girando em torno de -28 e -32‰ ao passo que plantas C₄ tem valores mais pesados girando em torno de -14 a -12‰ (Meyers & Ishiwatari, 1995). E, por sua vez, o fitoplâncton marinho tem os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -21 e -18‰ (Martinelli et al., 2009). Enquanto que os valores encontrados para $\delta^{15}\text{N}$ variaram de 3 a 12‰ com médias de 6 a 7‰ (Gao et al., 2012; Brandes & Devol, 2002; Lamb et al., 2006). Com base nesses dados, percebe-se que na maioria dos pontos os valores encontrados no presente estudo indicam que o material depositado nos sedimentos de ambas as regiões reflete a mistura de fontes típica de regiões costeiras (Burt et al., 2016). Apesar disso, vale ressaltar que os valores encontrados para cada uma das regiões mostra influência do material autóctone de cada região.

Adicionalmente, resultados obtidos por Araújo et al. (2017) na Bacia de Campos para Corg e de Rezende et al. (2010) na Baía de Sepetiba para Corg, razão (C/N)_a e $\delta^{13}\text{C}$ foram comparados aos obtidos no presente estudo nas

amostras das regiões marinha e estuarina, respectivamente. Na Baía de Campos foram encontradas concentrações de Corg que variaram de 0,05 a 1,43% ($0,61 \pm 0,42\%$) que salvo algumas exceções encontram-se superiores as encontradas no presente estudo o que pode ser atribuído à uma maior contribuição de material antropogênico na composição do sedimento da região comparada ao presente estudo. Isso porque a região sofre impacto das atividades de exploração e produção de petróleo e também recebe material exportado do Rio Paraíba do Sul (RPS) que por sua vez é impactado pela erosão fruto do desmatamento das margens, uso de pesticidas agrícolas, descarga doméstica de esgoto entre outros (Wanderley *et al.*, 2014). Na Baía de Sepetiba o Corg variou de 1,6 a 2,2% ($1,9 \pm 0,2\%$), a razão (C/N)_a de 11,1 a 15,3 ($13,1 \pm 1,6$) e $\delta^{13}\text{C}$ de -21,8 a 25,2‰ ($-23,3 \pm 1,2\%$). No caso da razão (C/N)_a e do $\delta^{13}\text{C}$ os valores foram semelhantes aos encontrados no presente estudo e do Corg de maneira geral foram superiores na Baía de Sepetiba.

Tabela 4. Dados das concentrações de silte+argila, carbonato total, Corg, Ntotal, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão (C/N)_a.

		Silte+Argila (%)	Carbonato Total (%)	Corg (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Ntotal (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	(C/N) _a	
MAR	Buraca Funda Controle	28,3	96	0,24	-23,3	0,06	2,8	5,09	
	Buraca Funda	26,5	99	0,31	-23,7	0,05	0,7	7,60	
	Buraca Rasa	18,1	95	0,41	-19,3	0,08	1,7	5,71	
	Parcel 3 (n=2)	91,7	94	0,58	-19,4	0,10	3,2	6,70	
	Parcel 4	83,6	82	0,46	-20,3	0,08	2,5	6,91	
	Mato Verde	8,5	64	0,21	-17,8	0,04	1,6	6,45	
	Porto Norte (n=2)	46,6	73	0,55	-18,0	0,10	2,7	6,66	
	Timbebas (n=2)	75,8	81	0,36	-18,6	0,10	2,2	4,82	
	Parede 2	92,2	78	0,62	-18,7	0,13	3,7	5,77	
	Parede 1	91,9	95	0,89	-17,4	0,16	3,0	6,56	
	Arengueira	74,2	67	0,62	-18,7	0,09	3,4	8,01	
	Sebastião Gomes	7,9	94	0,26	-17,0	0,04	1,1	7,14	
	Pedra de Leste (n=2)	90,8	44	0,45	-18,0	0,13	3,4	4,26	
		média	56,6	82	0,46	-19,3	0,09	2,5	6,28
	DP	34,5	16	0,19	2,1	0,04	0,9	1,10	
ESTUÁRIO	Boca Direita	39,9	15	0,95	-24,8	0,06	3,4	18,47	
	Canal Mangue	97,0	16	2,09	-24,7	0,20	2,6	12,31	
	Nova Viçosa	7,0	3	0,24	-26,6	0,02	0,9	14,74	
	Rio do Poço	7,1	4	1,18	-26,2	0,09	0,9	15,95	
	Caribê	25,4	5	0,95	-26,5	0,07	1,7	16,47	
	Portinho	96,4	14	2,80	-25,4	0,24	3,3	13,74	
		média	45,5	10	1,37	-25,7	0,11	2,1	15,28
		DP	41,6	6	0,92	0,9	0,09	1,1	2,17

3.3 Concentração Total de Elementos Maiores e Menores no Sedimento

As médias das concentrações totais obtidas para os metais, apresentaram a seguinte distribuição para a abundância absoluta na região marinha, a saber: Ca>Fe>Al>Ti>Mn>V>Cr>Zn>Ba>Ni>Cu>Pb>Cd>Hg; e para a região estuarina Al>Fe>Ca>Ti>Mn>Ba>Cr>V>Zn>Ni>Pb>Cu>Cd>Hg.

As menores concentrações totais para a maioria dos elementos foram Buraca Funda Controle (Al, Ca, Fe, Ti, Ba, Cd, Cr, Pb e V), Buraca Funda (Al, Ti, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb, V e Zn) e Buraca Rasa (Al, Fe, Ti, Ba, Cd, Cu, Ni, Pb e V), enquanto que as maiores concentrações totais para a maioria dos elementos foram encontradas em Mato Verde (Fe, Ti, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn). Na região estuarina, o ponto que apresentou as menores concentrações totais para a maioria dos elementos foi Nova Viçosa (Al, Fe, Ti, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn), ao passo que as maiores concentrações totais foram encontradas em Canal Mangue (Al, Ca, Fe, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e V) como mostra a Tabela 3S.

Uma das explicações para as concentrações elevadas de metais nos pontos citados é a composição granulométrica dos sedimentos, onde a fração silte-argila representou mais de 90% do sedimento. As frações mais finas, devido ao conteúdo mais elevado de minerais secundários (minerais de argila, Fe, Mn, óxidos e hidróxidos de Al e carbonatos) e matéria orgânica, possuem maior potencial de retenção destes elementos quando comparados a sedimentos mais grosseiros (Yu & Li, 2011). Isso pode ser confirmado pela correlação negativa do diâmetro médio (DM) das partículas com todos os elementos como mostra a Tabela 5S, indicando que quanto maior o tamanho das partículas menor a adsorção de elementos. O fato das Buracas terem apresentado as menores concentrações pode ser associada também ao fato de serem os pontos mais distantes da costa como mostra a Tabela 4S.

As buracas tem despertado grande interesse científico devido as suas características ambientais específicas, a saber: 1) sistema que atua com uma “armadilha” natural no transporte de material entre a plataforma e margem continental; 2) presença de peixes de importância econômica; 3) registro de

sulfatoredução na massa de água. É comum em sistemas que atuam como “armadilhas”, apresentarem características como maior taxa de sedimentos finos e sedimentação, e concentrações elevadas de elementos traço e matéria orgânica justamente por serem áreas de deposição. Este padrão não pode ser comprovado devido a grande profundidade nestas áreas que acabou impossibilitando a realização de amostragem dos sedimentos do fundo nas buracas.

Alumínio, Fe e Ti apresentaram correlações positivas e significativas, e Ca e Carbonato Total correlações negativas e significativas com todos os elementos. Este resultado caracteriza a importância dos argilo-minerais como suporte e o Carbonato Total como diluidor nas concentrações dos elementos determinados neste estudo como mostra a Tabela 5S.

Os resultados da Análise dos Componentes Principais (ACP) definem dois fatores responsáveis por 72% da variabilidade dos dados como mostra a Figura 2. Onde o Fator 1 explica 55,22% da variância dos dados, sendo influenciado positivamente pela matéria orgânica, com os pontos estuarinos apresentando a composição isotópica mais leve e razão (C/N) mais elevada e, negativamente pelo carbonato total com os pontos marinhos apresentando maiores teores desta variável. O Fator 2 foi responsável por explicar 16,90% da variância dos dados, sendo positivamente correlacionado com o Corg e os metais que se agrupam sendo influenciados pelo Al e Fe (argilo-minerais), devido aos 2 pontos estuarinos e 1 ponto marinho que apresentaram altas concentrações dos elementos e Corg e, negativamente com o carbonato total que foi responsável por diluir as concentrações de alguns elementos.

Quando se analisa a distribuição dos pontos, podemos observar claramente a divisão em quatro grupos: o grupo A onde estão agrupados os pontos marinhos que apresentaram as menores concentrações totais de metais, maiores teores de carbonato total, menores concentrações de Corg e Ntotal, razão atômica média próxima de 6 e $\delta^{13}\text{C}$ médio mais pesado (-19,3‰) tipificando a origem marinha da matéria orgânica. O grupo B que corresponde a 1 ponto marinho (MV – Mato Verde) e 2 estuarinos que apresentaram as concentrações totais mais elevadas para a maioria dos metais. O grupo C onde

estão os pontos estuarinos com teores de areia variando entre 60 e 93% concentrações intermediárias de Corg, razão atômica (C/N)_a entre 16 e 18 devido as baixas concentrações de N_{total}, e $\delta^{13}\text{C}$ tipicamente de vegetação terrestre (-26,5 e -24,8‰); e por último o grupo D onde está o ponto estuarino que apresentou sedimentos tipicamente arenosos com as menores concentrações totais de elementos traço, Corg, N_{total} e composição isotópica do carbono e nitrogênio mais leve.

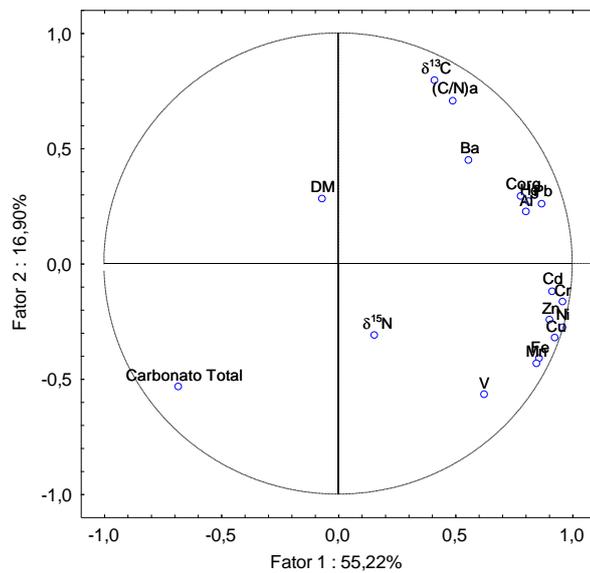
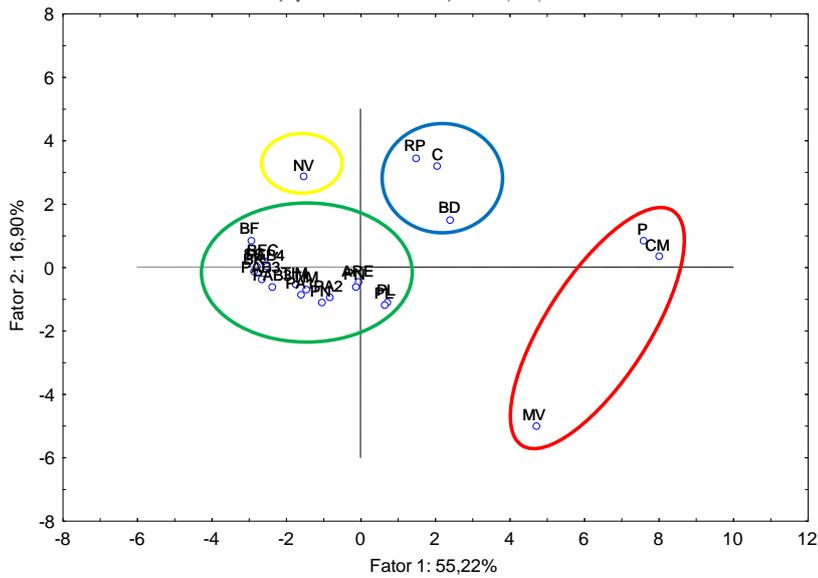


Figura 2. Projeções espaciais da Análise dos Componentes Principais dos dados (Grupo A: verde/pontos marinhos; Grupo B: vermelho/2 pontos estuarinos e 1 marinho; Grupo C: azul/pontos estuarinos; Grupo D: amarelo/ponto estuarino).

Os resultados encontrados no presente estudo para os pontos marinhos e estuarinos foram comparados com resultados encontrados na Bacia de Campos e no estuário do Rio Paraíba do Sul (RPS), respectivamente, como mostra a Tabela 5. A comparação dos resultados encontrados nos sedimentos marinhos da Bacia de Campos e do Arquipélago de Abrolhos mostra que os resultados encontrados no presente estudo são inferiores para todos os metais

comparados. Já na comparação dos sedimentos estuarinos do Estuário do Rio Paraíba do Sul e do Estuário de Caravelas apesar de a maioria dos elementos ter apresentado concentrações inferiores no presente estudo, elementos como Al e Fe se mostraram superiores.

A região da Bacia de Campos recebe o aporte de grandes rios incluindo o RPS, possuindo uma grande bacia de drenagem e, além disso, a região é responsável por 90% da produção nacional de petróleo. São muitas as possíveis fontes de contaminação dos sedimentos, quando comparada a região do Arquipélago de Abrolhos podendo-se atribuir a isso as maiores concentrações de metais. O estuário do RPS sofre impactos pelo lançamento de efluentes domésticos e agrícolas e, além disso, recebe o material escoado ao longo de toda a bacia de drenagem do rio que percorre áreas de intensa urbanização recebendo tanto efluentes domésticos quanto industriais o que pode explicar as concentrações mais elevadas encontradas nessa região. Outra explicação para as maiores concentrações encontradas no estudo do estuário do RPS pode ser a granulometria dos sedimentos analisados, visto que a fração nele utilizada é menor e por isso tende a adsorver maior quantidade de metais.

Tabela 5. Comparação dos valores obtidos nos pontos marinhos e estuarinos do presente estudo com estudos realizados na Bacia de Campos e no Estuário do Rio Paraíba do Sul – RJ.

Fração	Al (mg.g ⁻¹)	Fe (mg.g ⁻¹)	Hg (ng.g ⁻¹)	Ba	Cr	Cu	Mn (µg.g ⁻¹)	Ni	Pb	V	Zn	Referências	
Arquipélago de Abrolhos - BA	< 2mm	5,1	9,4	3,1	13,6	18,0	1,8	117,0	4,8	1,7	30,6	16,4	Este Estudo
Bacia de Campos - RJ	< 2mm	12,6	15,2	18,6	120,5	24,7	8,8	292,7	12,3	9,1	37,8	29,9	Rezende <i>et al.</i> , 2017
Estuário de Caravelas - BA	< 2mm	18,4	19,0	16,2	63,1	39,0	4,0	206,1	10,5	9,7	38,1	29,0	Este Estudo
Estuário do Rio Paraíba do Sul - RJ	< 63µm	3,2	4,8	–	–	68,2	32,0	711,6	29,8	28,2	120,2	103,2	Rangel, 2008

3.4 Fracionamento Geoquímicos dos Elementos Maiores e Menores no Sedimento

A fração residual apresentou o maior percentual, consequentemente mostra a baixa mobilidade dos elementos analisados e, de uma maneira geral, esta mobilidade obedece a seguinte ordem de abundância relativa Ca>Mn>Pb>Cr>Zn>Fe>V>Cu>Ba>Al>Ni>Ti (Tabela 7 e 8). A fração residual

para Ba, Ni, Al e Ti ficou acima de 80% e consideramos estes elementos como de origem litogênica (Kempster *et al.*, 2017). Os demais elementos como Cr, Cu, Fe, Pb, Zn e V apesar de terem tido grande representatividade da fase residual, se apresentaram distribuídos entre as fases de maior mobilidade. Ainda sobre a fração residual, de uma maneira geral, não houve diferenças marcantes entre as regiões, exceto para Al, Ti e Ba que estiverem mais enriquecidos no estuário.

As concentrações de Mn e Ca foram predominantes na fase fracamente ligada, sendo este, um resultado da associação destes elementos com carbonatos como suporte geoquímico ou interações químicas mais fracas (ex.: forças de Van der Waals). A composição dos sedimentos da plataforma de Abrolhos consiste em carbonatos de origem autógena que são produzidos pela desintegração de partes calcárias das algas que compõem os recifes assim como pela produção de estruturas compostas de CaCO_3 , os rodólitos (Leão, 1999; Muehe e Garcez, 2005; Cavalcanti *et al.*, 2014). A percentual médio desta fase fracamente ligada, mostra que Ba, Cr, Mn e Zn foram mais móveis na região marinha quando comparado com o estuário. No entanto, suas concentrações absolutas são menores na região marinha.

O Pb e Fe foram elementos onde a fase redutível obteve mais de 30% em alguns pontos e uma média de 16 e 26% na região marinha e estuarina, respectivamente, indicando principalmente a coprecipitação de Pb com óxidos e hidróxidos de Fe. Cromo, Cu, Pb e Zn foram elementos que além da fase redutível apresentaram também contribuição significativa da fase oxidável. Estes elementos são frequentemente associados à contaminação por dejetos sanitários, ou seja, esgoto (Kabata-Pendias, 2010) e conseqüentemente, matéria orgânica que vem a ser um dos suportes para os elementos dos quais essa fase é responsável por liberar.

Tabela 6. Porcentagem de contribuição das fases fracamente ligada e redutível nas concentrações totais dos metais para os pontos do mar e do estuário (x= valores abaixo do limite de detecção).

		Al	Ca	Fe	Ti	Ba	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn		
		(%)													
FRACAMENTE LIGADA	MAR	Buraca Funda Controle	x	100	x	x	x	45	2	78	0	x	x	26	
		Buraca Funda	x	100	0	x	51	51	x	97	x	x	x	40	
		Buraca Rasa	x	100	x	x	x	51	x	100	x	x	x	100	
		Parcel1.3 (n=2)	45	86	31	49	48	20	13	90	17	0	46	53	
		Parcel 4	2	100	7	0	43	13	0	85	0	0	31	83	
		Mato Verde	14	99	0	0	13	8	4	34	0	0	0	11	
		Porto Norte (n=2)	6	99	2	0	6	10	0	44	0	0	3	37	
		Timbebas (n=2)	3	100	3	1	28	4	0	80	0	0	6	7	
		Parede 2	2	99	4	0	7	2	0	77	0	0	6	32	
		Parede 1	4	100	5	0	47	11	0	82	10	0	1	16	
		Arengueira	1	100	4	0	5	2	0	73	0	0	5	35	
		Sebastião Gomes	x	100	4	0	x	24	x	95	0	21	6	33	
		Pedra de Leste (n=2)	5	100	4	50	29	7	3	75	2	7	2	13	
		média	6	99	5	8	21	19	2	78	2	2	8	37	
		DP	12	4	8	19	20	18	4	19	5	6	14	27	
		ESTUÁRIO	Boca Direita	5	95	12	0	1	15	0	54	0	0	20	40
			Canal Mangue	1	91	3	0	19	13	1	73	17	3	3	11
			Nova Viçosa	10	98	10	0	8	0	x	73	0	x	5	17
			Rio do Poço	2	99	8	0	0	2	2	43	5	0	18	42
			Caribê	6	90	7	0	2	10	14	31	0	0	3	26
	Portinho		2	98	7	0	1	1	0	69	4	0	2	15	
	média	4	95	8	0	5	7	3	57	4	0	8	25		
	DP	3	4	3	0	7	7	5	18	7	1	8	13		
REDUTÍVEL	MAR	Buraca Funda Controle	x	0	x	x	x	19	20	8	5	x	x	22	
		Buraca Funda	x	0	0	x	15	15	x	0	x	x	x	3	
		Buraca Rasa	x	0	x	x	x	6	x	0	x	x	x	0	
		Parcel1.3 (n=2)	10	5	18	0	0	29	6	2	13	0	12	6	
		Parcel 4	1	0	25	0	1	21	9	3	22	16	5	1	
		Mato Verde	6	0	0	0	2	3	14	0	1	22	0	12	
		Porto Norte (n=2)	3	1	15	0	1	12	5	5	2	49	13	11	
		Timbebas (n=2)	2	0	19	0	6	13	35	5	7	44	12	12	
		Parede 2	4	1	28	0	1	17	9	8	0	27	22	11	
		Parede 1	2	0	25	0	5	14	8	5	8	81	17	10	
	Arengueira	3	0	28	0	0	19	10	8	3	44	25	14		
	Sebastião Gomes	x	0	29	0	x	14	x	2	33	28	14	11		
	Pedra de Leste (n=2)	4	0	28	0	8	10	3	7	5	34	19	25		
		média	3	1	16	0	3	15	10	4	8	26	11	11	
		DP	3	1	12	0	5	7	10	3	10	24	9	7	
		ESTUÁRIO	Boca Direita	15	0	38	0	1	23	6	9	0	37	29	17
			Canal Mangue	2	8	15	0	32	15	1	12	16	34	16	10
	Nova Viçosa		3	0	26	0	0	16	x	5	0	x	13	14	
	Rio do Poço		4	0	30	0	0	6	8	7	0	33	17	11	
	Caribê		6	2	29	0	23	12	0	10	0	29	12	8	
	Portinho		4	1	22	0	2	9	0	10	4	44	13	13	
	média	6	2	26	0	10	13	3	9	3	29	17	12		
	DP	5	3	8	0	14	6	4	2	6	15	6	3		

Tabela 7. Porcentagem de contribuição das fases oxidável e residual nas concentrações totais dos metais para os pontos do mar e do estuário (x= valores abaixo do limite de detecção).

		Al	Ca	Fe	Ti	Ba	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn		
		(%)													
OXIDÁVEL	MAR	Buraca Funda Controle	x	0	x	x	x	24	48	0	0	x	x	27	
		Buraca Funda	x	0	0	x	27	27	x	0	x	x	x	1	
		Buraca Rasa	x	0	x	x	x	41	x	0	x	x	x	0	
		Parcel 3 (n=2)	13	3	20	1	2	32	8	2	39	100	18	8	
		Parcel 4	2	0	7	0	0	61	0	1	15	0	2	13	
		Mato Verde	5	0	0	0	0	7	14	0	0	0	1	12	
		Porto Norte (n=2)	3	0	1	0	0	23	6	1	6	0	5	12	
		Timbebas (n=2)	2	0	4	0	0	27	0	3	6	0	9	15	
		Parede 2	2	0	3	0	0	33	7	2	16	0	4	26	
		Parede 1	2	0	3	0	0	33	0	4	15	0	17	6	
		Arengueira	2	0	2	0	0	22	6	2	8	0	8	22	
		Sebastião Gomes	x	0	4	0	x	34	x	1	0	18	14	28	
		Pedra de Leste (n=2)	5	0	3	0	6	24	1	5	11	11	10	10	
			média	3	0	4	0	3	30	7	2	9	10	7	14
			DP	4	1	5	0	8	12	13	2	11	28	6	9
ESTUÁRIO	Boca Direita	2	0	6	0	0	18	4	1	0	4	7	19		
	Canal Mangue	4	0	9	0	0	25	39	7	18	0	0	12		
	Nova Viçosa	5	0	7	0	0	19	x	3	0	x	2	0		
	Rio do Poço	3	0	19	0	0	23	22	11	8	3	3	21		
	Caribê	7	0	11	0	2	28	15	11	22	10	1	8		
	Portinho	5	0	9	0	1	20	34	6	10	6	2	1		
		média	2	0	4	0	1	4	16	4	9	4	2	9	
	DP	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
RESIDUAL	MAR	Buraca Funda Controle	x	0	x	x	x	13	30	13	95	x	x	26	
		Buraca Funda	x	0	100	x	7	7	x	3	x	x	x	56	
		Buraca Rasa	x	0	x	x	x	2	x	0	x	x	x	0	
		Parcel 3 (n=2)	32	6	31	50	50	19	74	6	30	0	24	33	
		Parcel 4	95	0	61	100	56	5	91	10	63	84	62	3	
		Mato Verde	75	0	99	100	84	82	68	66	99	78	99	65	
		Porto Norte (n=2)	88	0	81	100	93	55	89	50	92	51	80	39	
		Timbebas (n=2)	93	0	73	99	65	55	65	12	87	56	74	67	
		Parede 2	92	0	66	100	93	48	84	13	84	73	68	31	
		Parede 1	91	0	67	99	48	42	92	9	66	19	65	68	
		Arengueira	94	0	66	100	95	58	85	17	89	56	63	30	
		Sebastião Gomes	x	0	64	100	x	28	x	3	67	33	66	28	
		Pedra de Leste (n=2)	85	0	65	50	57	59	94	13	81	48	69	52	
			média	57	0	60	69	50	36	59	17	66	38	52	38
			DP	43	2	32	43	37	26	38	19	34	32	34	22
ESTUÁRIO	Boca Direita	78	5	44	100	99	45	90	37	100	59	44	24		
	Canal Mangue	93	0	73	100	49	47	59	7	49	63	81	67		
	Nova Viçosa	82	1	56	100	92	65	x	18	100	x	79	69		
	Rio do Poço	91	1	43	100	100	69	68	39	87	64	61	26		
	Caribê	80	8	53	100	72	50	71	47	78	61	85	58		
	Portinho	89	1	62	100	96	71	66	15	82	50	83	71		
		média	86	3	55	100	84	58	59	27	83	50	72	52	
	DP	6	3	11	0	20	12	31	16	19	25	16	22		

No Brasil não existem critérios federais ou estaduais para concentrações de metais nos sedimentos. Estando disponíveis apenas os valores estabelecidos por uma Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que inclusive foram propostos para uso em nível nacional, porém, somente para material dragado (MMA, 2003). Diante disso, trabalhos brasileiros usam como base os valores de TEL e PEL que correspondem às Diretrizes de Qualidade de Sedimento (DQS) que foram estabelecidas pela

agência ambiental do Canadá, *Environment Canada* (MacDonald *et al.*, 1996). Onde, TEL – *Threshold Effect Level*, é o nível abaixo do qual raramente se esperam efeitos adversos à biota; e o PEL – *Probable Effect Level*, é o nível acima do qual se esperam frequentemente efeitos adversos à biota. Os resultados obtidos no presente estudo foram comparados com os valores das DQS com mostra a Tabela 5S. No total três pontos localizados no estuário ultrapassaram os limites de TEL, Caribê teve o limite ultrapassado para Ba, enquanto Canal Mangue e Portinho ultrapassaram para Cr e Ni. Em contrapartida, para os pontos marinhos, somente Mato Verde ultrapassou o TEL para Cr. Analisando o fracionamento geoquímico de Ba, Ni e Cr, podemos observar que o ponto mais crítico é Canal Mangue pois nele Ni e Cr tiveram mais de 50% de sua concentração total alocada nas fases de maior mobilidade.

Quando analisamos em conjunto as concentrações totais dos elementos e o fracionamento geoquímico de cada um deles nos pontos Canal Mangue, Portinho e Mato Verde percebemos que estes pontos frequentemente apresentam níveis mais elevados em comparação aos outros pontos, havendo ainda contribuição significativa das fases de maior mobilidade nesses teores e a localização desses pontos pode ser a explicação, pois correspondem à locais de despejos de dejetos. O ponto Canal Mangue está localizado no cais, onde ocorrem carga e descarga de barcos de turismo, sendo ainda e o ponto mais próximo do local onde atracam navios carregados de madeira para abastecer a fábrica de celulose da região. O ponto Portinho está localizado no atracadouro dos barcos e é neste ponto que está um dos principais problemas ambientais gerados pela cidade, pois é aonde ocorre o despejo de efluentes domésticos sem que haja nenhum tipo de tratamento, recebendo ainda o despejo dos restos da feira da cidade (Caravelas Sede, 2015). Já o ponto Mato Verde, está localizado na ilha de Santa Bárbara, que esta sob custódia da Marinha do Brasil. Este ponto apresenta um dos maiores problemas de Abrolhos, pois os esgotos sanitários da base passam por um sistema de sifão dotado de uma rede que retém os resíduos sólidos que vão sendo constantemente lavados pela passagem dos efluentes líquidos, que seguem a tubulação e são lançados ao mar sem nenhum tipo de tratamento adicional (IBAMA/FUNATURA, 1991).

4. CONCLUSÃO

A análise em conjunto das variáveis realizadas no presente estudo nos sedimentos tanto do Estuário de Caravelas quanto da região dos recifes de Abrolhos mostrou que os níveis de metais do estuário não interferem nos níveis encontrados nos pontos marinhos, nem mesmo naqueles mais próximos à costa como Pedra de Leste e Sebastião Gomes. Apesar disso com a caracterização da matéria orgânica de ambas as regiões foi observada uma mistura de fontes entre os pontos que se encontram na interface continente-oceano indicando um possível aporte de material orgânico da região continental para a marinha.

Não existem estudos anteriores que determinem as concentrações de elementos maiores e menores na região de Abrolhos e do Estuário de Caravelas, portanto, os valores aqui determinados podem ser utilizados como base de comparação para estudos posteriores. Por fim, vale ressaltar também que como o presente estudo foi realizado anteriormente ao rompimento da barragem de Fundão, no município de Mariana – MG ocorrido em novembro de 2015, os valores aqui determinados podem ser utilizados como índices base para determinar se a pluma de rejeitos atingiu ou não a região de Abrolhos alterando os níveis de metais dos sedimentos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As concentrações dos elementos como Ba, Ni e principalmente Cr se encontram acima de TEL e mesmo que nenhum dos valores tenham ultrapassado o PEL, sobretudo se considerarmos que na região há um Parque Nacional Marinho e uma Reserva Extrativista, são necessários estudos mais profundos sobre o efeito na biota da região, uma vez que, foram encontrados elementos com teores significativos alocados nas fases de maior mobilidade indicando que podem ser mais facilmente biodisponibilizados.

Com relação à poluição ocasionada pelos despejos da cidade de Caravelas e pela Marinha do Brasil, não existem registros recentes sobre o sistema de tratamento de esgoto nas duas áreas. Portanto, as elevadas concentrações dos elementos nos pontos correspondentes ao despejo desses

dejetos podem ser resultantes da liberação à longo prazo de esgoto sem tratamento adequado. Diante disso, torna-se necessária a correção dos sistemas de tratamento de resíduos em ambas as áreas de maneira que não se elevem ainda mais as concentrações de elementos traço nas fases de maior mobilidade para que estes não sejam liberados para assimilação da biota, o que poderia causar não só danos ecológicos em vista da grande importância ambiental que a região detém, mas também riscos à saúde da população, pois como já mencionado a região abrange a maior produção pesqueira do estado da Bahia.

Por fim, devem ser tomadas medidas mais rigorosas com relação à proteção ambiental de maneira a evitar que as concentrações dos elementos atinjam níveis alarmantes e também, há necessidade de que haja uma maior efetividade na fiscalização das áreas do PARNA Marinho dos Abrolhos para que os impactos antrópicos não ameacem a biodiversidade da região. Além disso, é urgente aumentar a conscientização pública sobre proteção das regiões costeiras e do ambiente marinho para não só desenvolver como também manter o desenvolvimento sustentável dessas áreas.

6. REFERÊNCIAS

- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M. J., & McHardy, W. J. (2002). Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water, Air, and Soil Pollution*, 137(1-4), 95-116.
- Aguilar-Hinojosa, Y., Meza-Figueroa, D., Villalba-Atondo, A. I., Encinas-Romero, M. A., Valenzuela-García, J. L., & Gómez-Álvarez, A. (2016). Mobility and Bioavailability of Metals in Stream Sediments Impacted by Mining Activities: the Jaralito and the Mexicana in Sonora, Mexico. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(9), 345.
- Alonso Castillo, M. L., Sánchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., García de Torres, A., & Cano Pavón, J. M. (2013). Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine pollution bulletin*, 76(1), 427-434.
- Al Rashid, S., Arabi, A.A., Howari, F.M., & Siad, A. (2015). Distribution of heavy metals in the coastal area of Abu Dhabi in the United Arab Emirates. *Marine Pollution Bulletin*, 97(1), 494-498.
- Amado-Filho, G. M., Moura, R. L., Bastos, A. C., Salgado, L.T., Sumida, P. Y., Guth, A. Z., ... & Thompson, F. L. (2012). Rhodolith beds are major CaCO₃ bio-factories in the tropical South West Atlantic. *PloS one*, 7(4), 1-6.
- Amaral, A. C. Z., & Jablonski, S. (2005). Conservação da biodiversidade marinha e costeira no Brasil. *Megadiversidade*, 1(1).
- Andutta, F. P. (2011). O Sistema Estuarino dos rios Caravelas e Peruípe (Bahia): Observações, simulações, tempo de residência e processos difusivo e advectivo. Tese (Doutorado em Oceanografia Física). Universidade de São Paulo, 144p.
- Araujo, B. F., Hintelmann, H., Dimock, B., Almeida, M. G., & Rezende, C. E. (2017). Concentrations and isotope ratios of mercury in sediments from shelf and continental slope at Campos Basin near Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, 178, 42-50.

- Arenas-Lago, D., Andrade, M. L., Lago-Vila, M., Rodríguez-Seijo, A., & Vega, F. A. (2014). Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. *Geoderma*, 230, 108-118.
- Bacon, J. R., & Davidson, C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction?. *Analyst*, 133(1), 25-46.
- Baztan, J., Carrasco, A., Chouinard, O., Cleaud, M., Gabaldon, J. E., Huck, T., ... & Vanderlinden, J. P. (2014). Protected areas in the Atlantic facing the hazards of micro-plastic pollution: First diagnosis of three islands in the Canary Current. *Marine pollution bulletin*, 80(1), 302-311.
- Bonai, N. C., Souza-Franco, G. M., Fogolari, O., Mocelin, D. J. C., & Dal Magro, J. (2009). Distribution of metals in the sediment of the Itá Reservoir, Brazil. *Acta Limnologica Brasiliensis*, 21(2), 245-250
- Burt, W. J., Thomas, H., Hagens, M., Pätsch, J., Clargo, N. M., Salt, L. A., ... & Böttcher, M. E. (2016). Carbon sources in the North Sea evaluated by means of radium and stable carbon isotope tracers. *Limnology and Oceanography*.
- Brandes, J. A., & Devol, A. H. (2002). A global marine-fixed nitrogen isotopic budget: Implications for Holocene nitrogen cycling. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4).
- Caravelas Sede, (2015) – Prefeitura de Caravelas. Disponível em: http://www.caravelas.ba.gov.br/caravelas_sede.html. Acesso em 16 de fevereiro de 2015.
- Cavalcanti, G. S., Gregoracci, G. B., dos Santos, E. O., Silveira, C. B., Meirelles, P. M., Longo, L., ... & Thompson, F. L. (2014). Physiologic and metagenomic attributes of the rhodoliths forming the largest CaCO₃ bed in the South Atlantic Ocean. *The ISME journal*, 8(1), 52-62.
- CBD (Secretariat of the Convention on Biological Diversity). (2012). *Marine Biodiversity – One Ocean, Many Worlds of Life*. Montreal, 77 p. Disponível em: <http://www.cbd.int/idb/doc/2012/booklet/idb-2012-booklet-en.pdf>. Acesso em: 11 de janeiro de 2017.

- Chen, Y., Liu, R., Sun, C., Zhang, P., Feng, C., & Shen, Z. (2012). Spatial and temporal variations in nitrogen and phosphorous nutrients in the Yangtze River Estuary. *Marine pollution bulletin*, 64(10), 2083-2089.
- CI – Conservação Internacional. Unidades de Conservação. (2017). Disponível em: <http://www.conservation.org.br/onde/ecossistemas/index.php?id=204>. Acesso em 11 de janeiro de 2017.
- Costa, E. S., Grilo, C. F., Wolff, G. A., Thompson, A., Figueira, R. C. L., & Neto, R. R. (2014). Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. In Press.
- Dhanakumar, S., Murthy, K. R., Solaraj, G., & Mohanraj, R. (2013). Heavy-metal fractionation in surface sediments of the Cauvery River Estuarine Region, Southeastern coast of India. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 65(1), 14-23.
- Feng, H., Han, X., Zhang, W., & Yu, L. (2004). A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin*, 49(11), 910-915.
- Gao, X., Yang, Y., & Wang, C. (2012). Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Marine pollution bulletin*, 64(6), 1148-1155.
- Goatley, C., Bonaldo, R., Fox, R., & Bellwood, D. (2016). Sediments and herbivory as sensitive indicators of coral reef degradation. *Ecology and Society*, 21(1).
- Grilo, C. F., Neto, R. R., Vicente, M. A., de Castro, E. V. R., Figueira, R. C. L., & Carreira, R. S. (2013). Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. *Applied Geochemistry*, 38, 82-91.
- Haynes, D., & Johnson, J. E. (2000). Organochlorine, heavy metal and polyaromatic hydrocarbon pollutant concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) environment: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 41(7), 267-278
- Hedges, J. I., & Oades, J. M. (1997). Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic geochemistry*, 27(7), 319-361.

- Hoff, N. T., Figueira, R. C., & Abessa, D. M. (2014). Levels of metals, arsenic and phosphorus in sediments from two sectors of a Brazilian Marine Protected Area (Tupinambás Ecological Station). *Marine pollution bulletin*. In Press
- Hortellani, M. A., Sarkis, J. E., Abessa, D. M., & Sousa, E. C. P. M. (2008). Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, 31(1), 10-19.
- IBAMA / FUNATURA, (1991). Plano de Manejo do Parque Nacional Marinho dos Abrolhos. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis / Fundação Pró-Natureza, Brasília. Aracruz Celulose S.A., 96 p.
- Jiang, X., Teng, A., Xu, W., & Liu, X. (2014) Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*. n. 83, 366-375.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*. Fourth Edition. CRC Press/Taylor & Francis Group, 548p.
- Kempter, H., Krachler, M., Shotyk, W., & Zaccone, C. (2017). Major and trace elements in Sphagnum moss from four southern German bogs, and comparison with available moss monitoring data. *Ecological Indicators*, 78, 19-25.
- Koziorowska, K., Kuliński, K., & Pempkowiak, J. (2016). Sedimentary organic matter in two Spitsbergen fjords: Terrestrial and marine contributions based on carbon and nitrogen contents and stable isotopes composition. *Continental Shelf Research*, 113, 38-46.
- Lamb, A. L., Wilson, G. P., & Leng, M. J. (2006). A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, 75(1), 29-57.
- Leão, Z. M. A. N. (1999). Abrolhos-O complexo recifal mais extenso do Oceano Atlântico Sul. *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. SIGEP, 345-359.
- Leng, M. J., & Lewis, J. P. (2017). C/N ratios and carbon isotope composition of organic matter in estuarine environments. In *Applications of Paleoenvironmental Techniques in Estuarine Studies* (pp. 213-237). Springer Netherlands.

- Leventhal, J. e Taylor, C. (1990). Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2621–2625.
- MacDonald, D. D., Carr, R. S., Calder, F. D., Long, E. R., & Ingersoll, C. G. (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5(4), 253-278.
- Marin, R., Lacerda, L., & Boas, R. V. (2013). Sepetiba Bay, SE Brazil. *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*, 207p.
- Martinelli, L. A., Ometto, J. P. H. B., Ferraz, E. S., Victoria, R. L., Camargo, P. B., & Moreira, M. Z. (2009). Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. *São Paulo: Oficina de Textos*, 144.
- Meyers, P. A.; Ishiwatari, R. (1995). Lacustrine organic geochemistry – an overview of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v.20, p. 867 – 890, 1993.
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114(3-4), 289-302.
- Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, 27(5), 213-250.
- MMA. Ministério do Meio Ambiente, (2003). Proposta de Resolução. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/processos/6D36E92F/PropResolDragagemaprovado3ctaj-integral.doc+&cd=2&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br. Acesso em 16 de fevereiro de 2015.
- MMA. Ministério do Meio Ambiente, (2010). Gerência de Biodiversidade Aquática e Recursos Pesqueiros. Panorama da conservação dos ecossistemas costeiros e marinhos no Brasil. Brasília: MMA/SBF/GBA. 148 p.
- Muehe, D., & Garcez, D. S. (2005). A plataforma continental brasileira e sua relação com a zona costeira e a pesca. *Mercator - Revista de Geografia da Universidade Federal do Ceará*, 4(8), 69-88.

- Nehme, N., Haydar, C., Koubaissy, B., Fakih, M., Awad, S., Toufaily, J., ... & Hamieh, T. (2014). The Distribution of Heavy Metals in the Lower River Basin, Lebanon. *Physics Procedia*, 55, 456-463.
- Neto, J. A. B., Gingele, F. X., Leipe, T., & Brehme, I. (2006). Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental geology*, 49(7), 1051-1063.
- Pancost, R. D., & Boot, C. S. (2004). The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, 92(1), 239-261.
- Pejman, A., Bidhendi, G. N., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2017). Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. *Marine pollution bulletin*, 114(2), 881-887.
- Ramaswamy, V., Gaye, B., Shirodkar, P. V., Rao, P. S., Chivas, A. R., Wheeler, D., & Thwin, S. (2008). Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. *Marine Chemistry*, 111(3), 137-150.
- Rangel, T.P. (2008). Determinação de metais em sedimentos de fundo na região da mineradora de Mirai/MG e na bacia inferior do rio Paraíba do Sul/RJ. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes – RJ.
- Rezende, C. E., Pfeiffer, W. C., Martinelli, L. A., Tsamakis, E., Hedges, J. I., & Keil, R. G. (2010). Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay–RJ, Brasil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(3), 479-486.
- Rezende, C.E., Almeida, M.G., Araújo, B.F., Gobo, A.A.R., Maciel, C.P., Gobo, R.R., Azevedo, W.C.S., Godoy, J.M., Almeida, A.C. (2017). A composição física e elementar dos sedimentos marinhos entre a Região Costeira e o Oceano profundo na Bacia de Campos. In: Falcão, A.P.C., Wagener, A.L.R., Carreira, R.S. Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste. Rio de Janeiro: Elsevier. Habitats, v. 6. p. 229-276.

- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, C. M., & Ure, A. M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), 317-327.
- Schettini, C. A. F., & Miranda, L. B. D. (2010). Circulation and suspended particulate matter transport in a tidally dominated estuary: Caravelas estuary, Bahia, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 58(1), 1-11.
- SOS Mata Atlântica, (2017). Menos de 2% da costa brasileira esta protegida. Disponível em: <http://www.sosma.org.br/16408/menos-de-2-da-costa-brasileira-esta-protegida/>. Acesso em: 11/01/2017.
- Souza, J. R. B. D., Costa, A. B., Azevedo, A. E. G. D., Santos, T. H. R. D., Spano, S., Lentini, C. A. D., ... & Zucchi, M. D. R. (2013). Carbon and nitrogen stable isotope compositions of organic matter in marine sediment cores from the Abrolhos region: indicators of sources and preservation. *Geochimica Brasiliensis*, 27(1), 13-23.
- São Paulo. (2010). Plano de Manejo do Parque Estadual Xixová-Japuí. Fundação Florestal do Estado de São Paulo. São Paulo, Brazil. 572p.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., & Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International journal of environmental analytical chemistry*, 51(1-4), 135-151.
- U.S. EPA (1996). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments, in *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. USEPA, Washington, DC, USA.

- Yang, Y., Chen, F., Zhang, L., Liu, J., Wu, S., & Kang, M. (2012). Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollution Bulletin*, 64(9), 1947-1955.
- Yu, S., & Li, X. D. (2011). Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: implications for assessing the risk to human health. *Environmental Pollution*, 159(5), 1317-1326.
- Yuan, H., Song, J., Li, X., Li, N., & Duan, L. (2012). Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea. *Marine pollution bulletin*, 64(10), 2151-2159.
- Yuan, X., Zhang, L., Li, J., Wang, C., & Ji, J. (2014). Sediment properties and heavy metal pollution assessment in the river, estuary and lake environments of a fluvial plain, China. *CATENA*, 119, 52-60.
- Wanderley, C. V., Godoy, J. M., Godoy, M. L. D., Rezende, C. E., Lacerda, L. D., Moreira, I., & Carvalho, Z. L. (2014). Evaluating sedimentation rates in the estuary and shelf region of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(1), 50-64.
- Wang, J., Liu, R., Zhang, P., Yu, W., Shen, Z., & Feng, C. (2014). Spatial variation, environmental assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary. *Marine pollution bulletin*, 87(1), 364-373
- Zhang, C., Yu, Z. G., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Cui, F., ... & Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international*, 73, 270-281.

7. MATERIAL SUPLEMENTAR

Material Suplementar 1. Frações granulométricas segundo a escada do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*).

CLASSIFICAÇÃO DIÂMETRO (mm)	
Pedregulho	$d < 2$
Areia Grossa	$0,6 < d < 2$
Areia Média	$0,2 < d < 0,6$
Areia Fina	$0,06 < d < 0,2$
Silte	$0,06 < d < 0,004$
Argila	$d < 0,004$

Material Suplementar 2. Etapas da extração sequencial com suas respectivas frações e extratores.

ETAPA	FASE EXTRAÍDA	EXTRATOR
1	fracamente ligada	4x 40 mL de $C_2H_4O_2$ 0,11 mol.L ⁻¹
2	redutível	40 mL de $NH_2OH \cdot HCl$ 0,5 mol.L ⁻¹ (pH= 1,5)
3	oxidável	2x 10 mL de H_2O_2 35% 40 mL de $C_2H_7NO_2$ 1 mol.L ⁻¹ (pH= 2)
4	residual	9 mL de HNO_3 4 mL de HF 4 mL de HCl

Material Suplementar 3. Concentrações de metais nos sedimentos dos pontos de ambas regiões nas duas campanhas.

Pontos		Al (mg.g ⁻¹)	Ca (mg.g ⁻¹)	Fe (mg.g ⁻¹)	Ti (mg.g ⁻¹)	Ba (µg.g ⁻¹)	Cd (µg.g ⁻¹)	Cr (µg.g ⁻¹)	Cu (µg.g ⁻¹)	Mn (µg.g ⁻¹)	Ni (µg.g ⁻¹)	Pb (µg.g ⁻¹)	V (µg.g ⁻¹)	Zn (µg.g ⁻¹)	Hg (ng.g ⁻¹)
MAR	Buraca Funda Controle	<0,0007	95,12	<0,0007	<0,0003	<0,3	<0,1	2,32	1,19	11,63	0,74	<0,4	<0,4	11,12	8,3
	Buraca Funda	<0,0007	144,92	0,06	<0,0003	<0,3	<0,1	5,74	<0,4	6,27	<0,4	<0,4	<0,4	3,20	3,3
	Buraca Rasa	<0,0007	112,35	<0,0007	<0,0003	<0,3	<0,1	3,67	<0,4	6,79	<0,4	<0,4	<0,4	19,58	<1,67
	Parcel 3 (n=2)	0,80	134,08	1,20	0,31	<0,3	<0,1	12,75	0,62	36,14	2,54	<0,4	3,19	6,61	<1,67
	Parcel 4	0,12	156,43	1,00	0,17	9,07	<0,1	11,78	0,45	21,55	1,74	4,58	2,52	4,50	5,0
	Mato Verde	1,05	157,02	60,57	48,33	24,81	3,00	47,70	8,96	614,60	19,51	<0,4	258,92	44,23	3,3
	Porto Norte (n=2)	10,49	137,38	14,39	6,16	36,08	0,69	27,03	3,19	154,33	6,99	3,04	43,46	22,29	4,15
	Timbebas (n=2)	8,25	150,88	6,10	0,76	14,08	0,25	18,70	0,82	100,13	4,57	2,91	13,32	12,60	2,5
	Parede 2	11,36	152,95	8,26	0,95	18,80	0,30	26,95	2,05	98,96	6,80	1,63	15,60	16,98	<1,67
	Parede 1	6,70	133,54	5,17	0,67	12,42	0,21	19,08	1,46	104,62	4,36	0,90	11,93	10,95	<1,67
	Arengueira	15,05	149,57	12,86	1,40	36,98	0,40	24,79	2,22	131,26	6,15	3,88	19,00	23,31	5,0
	Sebastião Gomes	<0,0007	122,45	2,43	0,23	<0,3	0,08	5,28	<0,4	95,52	0,98	1,15	9,04	4,36	6,6
	Pedra de Leste (n=2)	12,67	122,99	10,32	1,22	24,09	0,47	28,45	2,40	139,16	7,41	4,49	21,53	32,83	2,5
	média	5,12	136,13	9,41	4,63	13,56	0,42	18,02	1,80	117,00	4,75	1,74	30,65	16,35	3,13
DP	5,78	18,77	16,17	13,23	13,73	0,81	13,01	2,38	158,66	5,21	1,81	69,64	12,13	2,69	
ESTUÁRIO	Boca Direita	5,86	7,71	18,35	4,52	47,77	1,54	30,78	2,56	224,17	8,85	10,13	33,97	28,24	10,79
	Canal Mangue	35,54	14,11	37,46	3,75	51,46	2,27	79,68	8,45	395,41	20,17	19,45	73,34	54,75	31,50
	Nova Viçosa	2,04	5,51	2,11	0,48	21,88	0,83	3,24	<0,4	29,24	3,04	<0,4	4,97	2,88	<1,67
	Rio do Poço	20,10	4,12	10,57	2,86	59,03	1,13	24,80	1,69	83,54	7,15	5,07	22,78	17,23	13,27
	Caribê	16,25	3,24	12,93	5,29	151,78	1,08	23,57	1,68	194,79	6,07	7,24	26,64	20,96	6,66
	Portinho	30,69	9,08	32,42	3,56	46,57	2,14	72,11	9,73	309,28	17,65	16,24	67,11	49,94	33,23
	média	18,4	7,3	19,0	3,4	63,1	1,5	39,0	4,0	206,1	10,5	9,7	38,1	29,0	16,2
	DP	13,2	4,0	13,5	1,7	45,2	0,6	30,1	4,0	136,6	6,8	7,2	26,7	19,9	13,1
TEL	-	-	-	-	130	-	52	19	-	16	30	-	124	-	
PEL	-	-	-	-	-	-	160	108	-	43	112	-	271	-	

Material Suplementar 4. Distância dos pontos marinhos da costa e dos pontos estuarinos do mar.

	Pontos	Latitude	Longitude	Distância da Costa (km)
MAR	Buraca Funda Controle	17S 54' 07"	37W 55' 08"	137
	Buraca Funda	17S 54' 07"	37W 55' 08"	137
	Buraca Rasa	17S 48' 29"	38W 14' 38"	102
	Parcel 3	17S 29' 31"	39W 02' 13"	62
	Parcel 4	17S 45' 30"	39W 14' 17"	62
	Mato Verde	17S 42' 24"	39W 15' 22"	58
	Porto Norte	17S 57' 07"	38W 42' 04"	56
	Timbebas	17S 43' 13"	39W 17' 56"	35
	Parede 2	17S 52' 48"	38W 56' 19"	31
	Parede 1	17S 41' 58"	38W 56' 32"	28
	Arengueira	17S 39' 59"	38W 59' 50"	24
	Sebastião Gomes	17S 54' 50"	39W 08' 45"	19
	Pedra de Leste	17S 59' 46"	38W 40' 37"	19
	Pontos	Latitude	Longitude	Distância do Mar (km)
ESTUÁRIO	Boca Direita	17S 44' 14"	39W 15' 54"	1
	Canal Mangue	17S 47' 00"	39W 03' 05"	4
	Nova Viçosa	17S 57' 53"	38W 42' 10"	7
	Rio do Poço	17S 57' 36"	38W 42' 07"	8
	Caribê	17S 28' 42"	39W 01' 41"	10
	Portinho	17S 59' 53"	38W 40' 17"	11

Material Suplementar 5. Correlação de Spearman realizada para testar associações entre as composições elementar e isotópica, dados granulométricos e conteúdo de carbonato total com as concentrações totais dos metais e dos elementos entre si ($p < 0,05$).

	Al	Ca	Fe	Ti	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Hg	Corg	$\delta^{13}C$	NTotal	$\delta^{15}N$	CarbonatoTotal	S+A	DM
Al	1,000																				
Ca	-0,356	1,000																			
Fe	0,740	-0,133	1,000																		
Ti	0,694	-0,175	0,959	1,000																	
Ba	0,831	-0,442	0,849	0,884	1,000																
Cd	0,670	-0,347	0,861	0,883	0,885	1,000															
Cr	0,813	-0,130	0,906	0,825	0,773	0,753	1,000														
Cu	0,708	-0,134	0,909	0,852	0,763	0,762	0,913	1,000													
Mn	0,705	-0,147	0,957	0,906	0,774	0,798	0,873	0,880	1,000												
Ni	0,831	-0,206	0,935	0,872	0,830	0,833	0,975	0,926	0,895	1,000											
Pb	0,893	-0,430	0,724	0,666	0,801	0,607	0,765	0,672	0,727	0,751	1,000										
V	0,739	-0,144	0,993	0,966	0,850	0,861	0,896	0,913	0,946	0,931	0,715	1,000									
Zn	0,650	-0,223	0,788	0,736	0,688	0,725	0,847	0,855	0,810	0,835	0,699	0,796	1,000								
Hg	0,455	-0,471	0,421	0,390	0,523	0,511	0,411	0,408	0,414	0,424	0,625	0,422	0,532	1,000							
Corg	0,579	-0,528	0,297	0,288	0,468	0,302	0,483	0,359	0,321	0,424	0,614	0,304	0,420	0,368	1,000						
$\delta^{13}C$	0,091	-0,646	-0,114	-0,043	0,253	0,271	-0,048	-0,114	-0,156	-0,013	0,133	-0,112	0,013	0,403	0,421	1,000					
NTotal	0,631	-0,125	0,227	0,109	0,190	0,124	0,501	0,359	0,292	0,423	0,522	0,217	0,453	0,207	0,586	-0,031	1,000				
$\delta^{15}N$	0,288	0,081	0,186	0,117	0,065	-0,032	0,366	0,405	0,285	0,329	0,278	0,192	0,374	-0,159	0,434	-0,219	0,534	1,000			
Carbonato Total	-0,711	0,470	-0,693	-0,732	-0,841	-0,856	-0,620	-0,553	-0,628	-0,726	-0,635	-0,698	-0,542	-0,492	-0,316	-0,381	-0,110	0,034	1,000		
S+A	0,423	0,017	0,171	0,013	0,012	0,015	0,454	0,339	0,276	0,368	0,369	0,145	0,358	0,078	0,472	-0,032	0,855	0,667	-0,011	1,000	
DM	-0,452	-0,038	-0,210	-0,075	-0,062	-0,065	-0,450	-0,359	-0,331	-0,372	-0,384	-0,189	-0,375	-0,045	-0,490	0,048	-0,859	-0,701	0,020	-0,973	1,000