

DISTRIBUIÇÃO DE Hg TOTAL E SUAS ASSOCIAÇÕES COM DIFERENTES
SUPPORTES GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA INTERFACE
CONTINENTE – OCEANO.

BEATRIZ FERREIRA ARAÚJO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE-UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
MARÇO-2009

DISTRIBUIÇÃO DE Hg TOTAL E SUAS ASSOCIAÇÕES COM DIFERENTES
SUPPORTES GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA INTERFACE
CONTINENTE – OCEANO.

BEATRIZ FERREIRA ARAÚJO

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Co-Orientador: Marcelo Gomes de Almeida

CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ

MARÇO – 2009

DISTRIBUIÇÃO DE Hg TOTAL E SUAS ASSOCIAÇÕES COM DIFERENTES
SUPPORTES GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA INTERFACE
CONTINENTE – OCEANO.

BEATRIZ FERREIRA ARAÚJO

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

Aprovada em

Comissão examinadora:

Prof. Dr. José Marcus Godoy (PUC-RJ-IRD)

Prof. Dr. Jean Remy Davée Guimarães (IBCCF-UFRJ)

Prof. Dr^a.Cristina Maria Magalhães e Souza (LCA-UENF)

Prof. Dr.. Carlos Eduardo de Rezende - Orientador –(LCA UENF)

Dr. Marcelo Gomes de Almeida – Co- orientador - UENF

Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho – Revisor - UENF

“Dedico aos meus pais Ney e Neusa pelo amor, dedicação, confiança e apoio em todas as fases de minha vida”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por tudo.

Ao meu orientador Dr. Carlos Eduardo de Rezende pelo acolhimento, confiança, aprendizado e atenção durante esses dois anos.

Ao meu co-orientador Dr. Marcelo Almeida por todo apoio, amadurecimento científico e ensinamentos.

Ao Dr. Marcos Sarmet M. B. Salomão e aos técnicos Cristiano Peixoto, Alcemi Bueno e Ana Paula Pedrosa.

À PETROBRÁS pela possibilidade de coleta e análise do material, assim como suporte financeiro, e ao CENPES representados por Ana Paula Falcão e Helena Passeri Lavrado, pois parte de estudo foi realizado no âmbito do Programa OCEANPROF.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de materiais continente - oceano (CNPq Proc. 420050/2005-1) e da Cooperação Brasil – Alemanha POLCAMAR sobre O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (CNPq/BMBF, Proc. 590002/2005-8)

Ao Renato Rosa Gobo pelas coletas e processamento das amostras e ao Ari Rosa Gobo pela leitura no ICP.

Ao Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle e a Ms. Verônica Caldas Siqueira pelos dados de metais reativos do Projeto Oceanprof.

Ao Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho e Dr^a Cristina Maria Magalhães e Souza pela contribuição no trabalho e valiosas sugestões.

Ao Thiago Rangel por ceder às amostras e alguns dados do rio Paraíba do Sul, por todo apoio, atenção, companheirismo em todas as etapas do meu mestrado. Sua contribuição foi fundamental ao desenvolvimento deste trabalho, fico muito feliz em dividir essa conquista com você.

Aos meus amigos Jomar Marques, Fred Brito, Felipe José, Monique Vilaça e Thiago Benevides pela ajuda, conselhos e risadas. A Cynara Fragoso e a Bianca Luguori, pela ajuda nas extrações químicas.

Às minhas irmãs Esther e Jussara e ao meu sobrinho Arthur, pelo incentivo e amor nas horas boas e ruins.

Às minhas amigas e irmãs de república Cristiane Vergílio, Tatiana Wermelinger e Tatiana Oliveira pelo companheirismo, amizade, conselhos e a sempre prontidão para me ajudar nas horas mais críticas.

Enfim agradeço a todos meus amigos e a todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XV
1. Introdução	17
1.1 Mercúrio.....	17
1.1.1 Mercúrio no ambiente marinho.....	20
1.1.2 Fracionamento do mercúrio	21
1.2 Fontes de Mercúrio para a Margem Continental da Bacia de Campos	21
1.2.1 Histórico do Mercúrio no rio Paraíba do Sul.....	24
2. Justificativa.....	24
3. Objetivos	25
4. Hipóteses	25
5. Material e Métodos.....	26
5.1. Área de Estudo:.....	26
5.1.1 rio Paraíba do Sul.....	26
5.1.2 Bacia de Campos	28
5.2. Amostragem e preparo das amostras	30
5.2.1 rio Paraíba do Sul.....	30
5.2.2 Margem Continental.....	30
5.3 Determinações Químicas	31
5.3.1 Granulometria.....	33
5.3.2 Conteúdo de carbonato.....	34
5.3.3 Carbono orgânico.....	35
5.3.4 Carbono orgânico hidrolisado	35
5.3.5 Metais Totais e Fração Reativa (Al, Fe e Mn)	35
5.3.6 Mercúrio Total	36
5.3.7 Fracionamento do Hg.....	36

6. rio Paraíba do Sul.....	38
6.1 Resultados	38
6.1.1 Granulometria	38
6.1.2 Concentrações de Al, Fe e Mn.....	39
7.2.3. Carbono	44
6.1.3 Concentrações de Hg.....	44
6.2 Discussão	47
6.2.1 Al, Fe e Mn e suas frações reativas	47
6.2.2 Carbono	50
6.2.3 Mercúrio	50
7. Margem continental.....	54
7.1 Resultados.....	54
7.1.1 Granulometria	54
7.1.2 Carbonato	55
7.1.3 Carbono Orgânico.....	55
7.1.4 Al, Fe e Mn e suas frações reativas	56
7.1.5 Mercúrio	58
7.1.6 Fracionamento do Hg.....	60
7.1.7 Carbono X Mercúrio	62
7.2 Discussão	63
7.2.1 Suportes Geoquímicos.....	63
7.2.2 Mercúrio Total no sedimento.....	65
7.2.3 Fracionamento do Hg.....	72
7.2.4 Hg x Carbono	72
7.2.5. Normalização do Hg/Al Total.....	73
8. Conclusões.....	75
9. Sugestões	77
9. Referências Bibliográficas.....	78
10. Apêndices.....	92
Apêndice 1	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo biogeoquímico do Hg em ambientes aquáticos (adaptado de Baird, 2002)	19
Figura 2. Localização das 20 estações amostradas no canal principal e no estuário do rio Paraíba do Sul.....	27
Figura 3. Mapa do Estado do Rio de Janeiro, com indicação da Bacia de Campos e dos pontos de coleta (Fonte: Petrobrás).	29
Figura 4. Box-core utilizado nas coletas de sedimento da Bacia de Campos, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro (fonte:Cenpes/ Petrobrás).....	30
Figura 5. Esquema da estratificação do testemunho de sedimento, utilizado para as amostragens na Bacia de Campos, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro.	31
Figura 6. Esquema de metodologias utilizadas no RPS (a) e na margem continental (b).....	32
Figura 7. Fluxograma da metodologia da extração química de metais totais para os sedimentos do RPS baseado em Pozebon <i>et al.</i> ,2004.	37
Figura 8. Fluxograma da metodologia da extração química de metais totais para os sedimentos da Margem continental adaptado de Kersten & Förstner (1989).	37
Figura 9. Fluxograma da extração química do mercúrio total baseado em Bastos <i>et al.</i> ,1998.	38
Figura 10. Frações granulométricas por regiões amostradas.	39
Figura 11. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Al nas quatro regiões estudadas.....	41

Figura 12. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Fe nas quatro regiões estudadas.....	42
Figura 13. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Mn nas quatro regiões estudadas.....	43
Figura 14. Concentrações de Carbono na porção fluvial e estuário interno do rio Paraíba do Sul (%).	44
Figura 15. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Hg-Total nas quatro regiões estudadas.	45
Figura 16. Regressões lineares entre Hg-Total e Al(a), Fe(b), Mn(c), Al reativo (d), Fe reativo (e) e Mn reativo (f) nos sedimentos das quatro regiões estudadas.	46
Figura 17. Regressão linear entre Hg e fração Silte-argila (a), Corg (b) nos sedimentos das quatro regiões estudadas.....	47
Figura 18. Granulometria das isóbatas para a área estudada na campanha 1 (a) e campanha 2 (b).	55
Figura 19. Concentrações médias de carbonato nos sedimentos da Bacia de Campos, RJ.....	55
Figura 20. Concentrações médias de carbono orgânico nos sedimentos da Bacia de Campos, RJ.....	56
Figura 21. Concentrações médias de Hg-Total por isóbata nos sedimentos da Bacia de Campos, RJ.....	58
Figura 22. Regressão linear entre Hg-Total e Al reativo (a); Hg e Mn reativo (b); Hg e Silte-argila (c) nos sedimentos profundos da Bacia de Campos.	59

Figura 23. Fracionamento do Hg nos sedimentos da Campanha 1 na área Norte (a) e na área sul (b).....	60
Figura 24. Fracionamento do Hg nos sedimentos da Campanha 2 na área Norte (a) e na área Sul (b).	61
Figura 25. Regressão linear entre Hg reativo e COD hidrolisado (a), Hg reativo e carbonato (b) e Hg residual e CO residual (c)	62
Figura 26. Normalização do Hg/AlTotal nos sedimentos do RPS (a) e da margem continental (b).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis típicos de metais pesados em fluidos de perfuração(Fonte: US EPA,1995 apud Sadiq, <i>et al.</i> , 2003).	22
Tabela 2. Diâmetro de partículas quanto a escala granulométrica do MIT.	33
Tabela 3. Comparação das concentrações totais de Al, Fe e Mn total no sedimento com outros estudos no rio Paraíba do Sul.	49
Tabela 4. Comparação entre as concentrações de Hg-Total nos sedimentos da área estudada com outros estudos.	52
Tabela 5. Concentração média, mediana, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação de Fe, Mn e Al nas frações total e reativa.....	57
Tabela 6. Taxas elementares nos sedimentos da margem continental da Bacia de Campos no MPS e sedimentos do rio Paraíba do Sul..	69
Tabela 7. Comparação entre as concentrações de Hg-Total nos sedimentos da área estudada com outros estudos.	71
Tabela 8. Concentrações de Hg, carbono e percentual granulométrico na porção fluvial e estuário interno do rio Paraíba do Sul.....	92

RESUMO

Os objetivos do presente trabalho foram verificar a distribuição de mercúrio total (Hg-Total) nos sedimentos do rio Paraíba do Sul (RPS) e da Margem Continental da Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil, assim como, identificar os principais suportes geoquímicos nestes sedimentos, responsáveis pelas taxas de acumulação/liberação do Hg. A área de estudo do rio Paraíba do Sul foi dividida em 4 regiões: porção fluvial, mangue, estuário principal e estuário secundário, cada região com 5 pontos de coleta, totalizando 20 pontos de amostragem. A área de estudo da Margem Continental foi dividida entre região Norte e Sul, com 20 e 24 estações de coleta, respectivamente, em diferentes profundidades (750 m, 1050 m, 1350 m, 1650m e 1950 m). A distribuição de Hg-Total no RPS apresentou uma alta variação de 1 a 158 ng.g⁻¹. As regiões do mangue e Porção Fluvial apresentaram as maiores concentrações de Hg-Total seguido do Estuário Principal e Secundário. Os valores de Al, Fe e Mn variaram de 3 a 28 mg.g⁻¹; 3 a 52 mg.g⁻¹ e 50 a 1050 µg.g⁻¹ (total), e de 0,4 a 4 mg.g⁻¹; 0,6 a 18 mg.g⁻¹; 18 a 985 µg.g⁻¹ (reativo), respectivamente. Os valores mais elevados de HgT, Al, Fe e Mn foram observados onde se obteve os maiores teores da fração silto-argilosa. Foi observado correlações positivas significativas do Hg-Total com o Al total, Fe total, Mn total, Al reativo, Fe reativo, Mn reativo, fração silte-argila e teor de carbono. A faixa de Hg obtida nesta área de estudo (1 a 158 ng.g⁻¹) é considerada baixa em comparação a áreas contaminadas, apesar do histórico de garimpo e do uso de fungicidas organomercuriais na região. Em relação à margem continental as concentrações de Hg-Total nos sedimentos variaram de 10 a 23ng.g⁻¹ para a região norte e 14 a 27 ng.g⁻¹ para a região sul. O Al, Fe e Mn apresentaram valores médios de 29±14 mg.g⁻¹, 15±6 mg.g⁻¹ e 253±83µg.g⁻¹, respectivamente. O carbonato apresentou concentração média de 29,8±10,8 % e o carbono orgânico de 11,3±3,6 %. As relações entre o Hg-Total e a fração silte-argila, Al reativo e Mn reativo apresentaram correlações positivas significativas. Foi observado que a maior parte do mercúrio total analisado se encontra na

porção fracamente ligada (60 a 70 %), isto pode representar uma importante fonte dentro da escala regional no ciclo biogeoquímico do Hg. Nestes sedimentos a fração silte-argila juntamente com os oxi-hidróxidos de Al e Mn são os principais controladores, enquanto no RPS existe uma complexa interação entre os suportes geoquímicos orgânicos e inorgânicos. As concentrações de Hg-Total na margem continental, estão abaixo dos valores descritos para a Plataforma Continental adjacente ($\sim 40 \text{ng.g}^{-1}$). Os resultados observados neste estudo sugerem que o manguezal atua como uma área de retenção do Hg, enquanto a zona estuarina age como fonte e sumidouro para o ecossistema marinho.

ABSTRACT

The present study verified the mercury (Hg) distribution in sediments of Paraíba do Sul river (RPS) and Continental Margin in Campos Basin, Rio de Janeiro State, Brazil, as well as identified the main geochemical supports in these sediments, responsible for controlling the Hg accumulation/release ratio. The studied river area was divided in 4 sites: fluvial portion, mangrove, primary and secondary estuary. In each site were collected 5 sub-samples, totalizing 20 samples. The Continental Margin was divided between North and South, with 20 and 24 stations, respectively, in different depths (750m, 1050m, 1350m, 1650m and 1950m). Mercury distribution along the Paraíba do Sul river showed a large variation of 1 to 158 ng.g^{-1} . The mangrove region and fluvial portion presented the highest Hg concentrations followed by primary and secondary estuary. The total concentration for Al, Fe and Mn varied from 3 to 28 mg.g^{-1} ; 3 to 52 mg.g^{-1} and 50 to 1050 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (respectively), while the reactive fraction varied between 0.4 to 4 mg.g^{-1} ; 0.6 to 18 mg.g^{-1} ; 18 to 985 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectively. The highest Hg, Al, Fe and Mn concentrations were correlated with the % of the silt-clay fraction; and Total Hg showed a strong correlation with Al, Fe and Mn for total concentration and reactive fraction; and organic carbon also presented a significant correlation with Hg. The range found for Hg concentrations (1 to 158 ng.g^{-1}) in this studied area is considered low when compared with contaminated areas, despite the historic of "garimpo" and the use of organomercurial fungicides in sugar cane crop in this region. In relation to the continental margin the Total Hg concentrations in the sediments showed variations from 10 to 23 ng.g^{-1} (North Region) and 14 to 27 ng.g^{-1} (South Region). The average concentration for Al, Fe e Mn presented a small variability ($29 \pm 14 \text{ mg.g}^{-1}$, $15 \pm 6 \text{ mg.g}^{-1}$ e $253 \pm 83 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectively). The carbonate content ($30 \pm 11 \%$) and the organic carbon concentration ($11.3 \pm 3.6 \text{ mg.g}^{-1}$) also showed a small regional variability. The relation between Hg and silt-

clay fraction, reactive Al and Mn presented significant correlations. The weakly bound fraction (60 to 70%) showed to be the major fraction in deep water sediments and it can represent an important source into the regional scale for the Hg biogeochemical cycle. In these sediments the fine grain size (silt-clay) jointly with Al/Mn oxi-hydroxi are the main controlling factors whereas in the continent sites (river, mangrove and estuary) there is a complex interaction between organic and inorganic geochemical supports. Total Hg concentrations are the background level described primarily ($\sim 40\text{ng.g}^{-1}$) and our results suggest mangrove sediments are a strong sink whereas the estuarine zones are acting like sinks and/or sources to the marine ecosystem.

1. Introdução

Os ambientes marinhos e costeiros vêm sofrendo nas últimas décadas um considerável processo de degradação ambiental, gerado pela crescente pressão sobre os recursos naturais marinhos e continentais e pela capacidade limitada desses ecossistemas de absorverem os impactos resultantes (Marins *et al.*, 2004). Dessa forma, o aporte de resíduos de origem natural e antropogênica pode atingir os oceanos através das bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica (Lacerda & Marins, 2006). Neste contexto, estão os metais possuem persistência e muito deles toxicidade em concentrações variadas, podendo ser depositados nos sedimentos e atingir a biota (Salomons & Forstner, 1984).

Os sedimentos atuam como importantes reservatórios de metais pesados (Mountouris *et al.*, 2002), sendo capazes de liberar essas substâncias para a coluna d'água, como conseqüência de mudanças das condições físico-químicas (pH, oxigênio dissolvido, Eh, ação de bactérias entre outros) do sistema afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e transferência na cadeia trófica. Devido as suas características integradoras, este compartimento é considerado um importante indicador sobre quais processos geoquímicos ocorrem no ecossistema aquático. A acumulação resultante dos diferentes ciclos biogeoquímicos pode ser definida pelo balanço entre o material transportado na superfície e o material acumulado nos sedimentos de fundo. Esta taxa é dependente das fontes e dos fatores controladores durante o transporte e a deposição na interface água-sedimento (Beldowski & Pempkowiak, 2003).

Dentre os metais, o mercúrio (Hg) é reconhecido como um dos metais com maior potencial tóxico, por ser capaz de bioacumular nos organismos e biomagnificar através da cadeia alimentar (Förstner & Wittman, 1983).

1.1 Mercúrio

O mercúrio é o único metal encontrado na forma líquida em condições de temperatura e pressão ambiente. Em adição, apresenta a capacidade de ciclar na forma gasosa, sendo já conhecido e usado pela humanidade, há pelo menos, 3500 anos (UNEP, 2002). Este elemento na sua forma metálica possui solubilidade em água

de 25 µg/L a 25 °C de temperatura de ebulição de aproximadamente 356,9 °C. (Azevedo, 2003), pode ser estabilizado como precipitado na forma de HgS ($K_{ps_{HgS}}$ de 10^{-52}), ou tende a se ligar à matéria orgânica através de grupos funcionais contendo enxofre como grupos sulfidrilas (Kersten, 1988).

O mercúrio ocorre no meio natural em três estados de oxidação: mercúrio elementar (Hg^0), com alta pressão de vapor, íon mercúrico (Hg^{+2}) com forte afinidade por ligantes orgânicos e inorgânicos especialmente aqueles ricos em enxofre e íon mercurioso (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais (Azevedo, 2003). Essas diferentes espécies apresentam solubilidade, reatividade e toxicidade diferentes, conseqüentemente comportam-se de diferentes modos no meio ambiente, provocando distintos impactos nos ecossistemas (UNEP, 2002). As formas inorgânicas de mercúrio liberadas para o ambiente podem ser convertidas, através de processos biológicos, em metilmercúrio (MeHg), uma forma orgânica tóxica para os seres vivos. A capacidade do MeHg de biomagnificar na cadeia alimentar em meio aquático é uma das maiores razões para a preocupação sobre a emissão/mobilização do mercúrio no ambiente (Schroeder e Munthe, 1998).

As principais fontes antropogênicas de contaminação ambiental por Hg são as indústrias de processamento de metais, produção de cloro-soda, fabricação de pilhas, lâmpadas fluorescentes e agroquímicos contendo Hg, além do lodo de esgotos (Lacerda, 1997). A contribuição das fontes naturais na emissão e liberação de Hg para os sistemas ambientais ocorre por meio da volatilização/evaporação do material que compõe a crosta e o manto terrestre, do intemperismo e erosões, degradação de minerais e incêndio florestais (Forstner & Wittman, 1983). Cerca de 67% das emissões de Hg são caracterizadas como naturais, porém a discriminação é extremamente difícil porque uma vez lançado no ambiente a sua redistribuição nos sistemas passa a compor, em parte, o aporte natural sendo reemitida para o ecossistema (Schroeder e Munthe, 1998). Assim, um dos desafios atuais é distinguir adequadamente as emissões naturais e antropogênicas (Schroeder e Munthe, 1998).

Na forma gasosa (Hg^0), através de associações a diferentes suportes geoquímicos ou na forma dissolvida o Hg pode ser mobilizado nas bacias de drenagem migrando para os oceanos (UNEP, 2002). Após sua entrada nos sistemas ambientais, este elemento apresenta um ciclo complexo no meio natural, compondo as formas

inorgânicas e/ou orgânicas. (Figura 1) A conversão entre as diferentes espécies do mercúrio é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento biológico (Micaroni, *et al.*, 2000; UNEP, 2002).

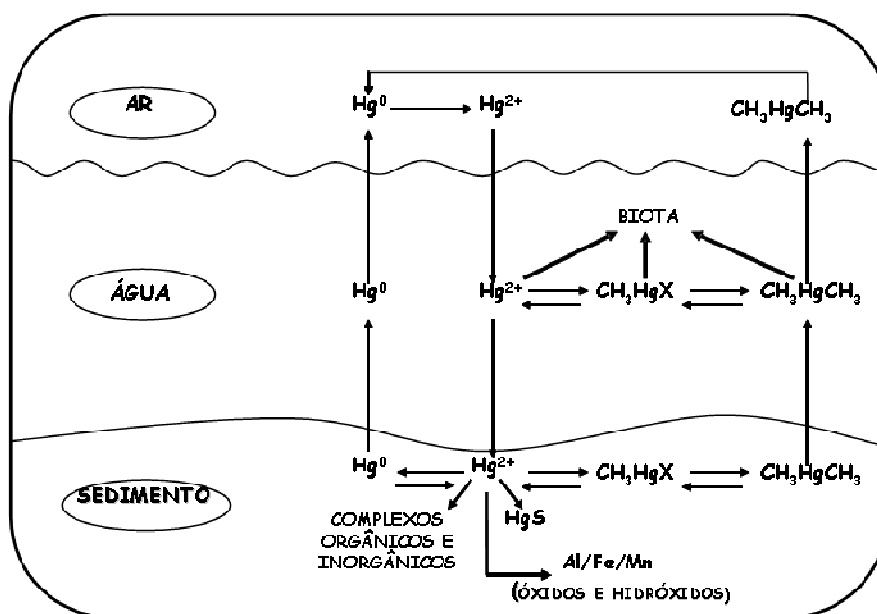


Figura 1. Ciclo biogeoquímico do Hg em ambientes aquáticos (adaptado de Baird, 2002)

O mercúrio dissolvido distribui-se nas formas de Hg^0 , em espécies de mercúrio divalente (Hg^{2+} - livre ou complexada) e orgânicas, principalmente metilmercúrio e dimetilmercúrio (Morel *et al.*, 1998). O Hg^{2+} pode se complexar com diferentes ligantes, dependendo das condições físico-químicas, sendo capaz de se associar com sulfetos, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (Morel *et al.*, 1998) (Figura 1).

Quando se liga ao carbono, através de ligação covalente C-Hg, o mercúrio forma compostos orgânicos chamados organomercuriais. Esta ligação é quimicamente estável, não sendo rompida em água e nem por ácidos ou bases fracas (UNEP, 2002; Azevedo, 2003). Os compostos organomercuriais são, em sua maioria, representados pelo metilmercúrio e dimetilmercúrio. Nas camadas superiores do sedimento e nas

partículas em suspensão, que são biologicamente ativas, podem ocorrer condições anaeróbias e aeróbias para a metilação, originando a transformação do Hg^{2+} a metilmercúrio e a dimetilmercúrio (Bisinoti & Jardim, 2004). Por outro lado, nas camadas inferiores, o mercúrio é inativo, principalmente sob a forma de sulfeto (Figura 1).

Já o metilmercúrio, que representa apenas uma pequena fração do mercúrio total em ecossistemas aquáticos (geralmente menos de 0,1%) irá se integrar à cadeia trófica ou, em condições de pH apropriadas será convertido em dimetilmercúrio, que por ser insolúvel e volátil retornará à atmosfera e será recolhido pela precipitação (Micaroni *et al.*, 2000; Azevedo, 2003) (Figura 1).

A atmosfera desempenha um importante papel de receptor de mercúrio tanto das emissões naturais como das antrópicas, (Marins *et al.*, 2004), possuindo um tempo de residência da ordem de meses e até anos (Mason *et al.*, 1990). Dessa forma, o processo de troca ar-mar é uma parte crucial do seu ciclo biogeoquímico global (Mason *et al.*, 1994).

1.1.1 Mercúrio no ambiente marinho

No ambiente marinho, o mercúrio apresenta baixa solubilidade, que juntamente a fatores de diluição, resulta em concentrações muito baixas (Mason *et al.*, 1994; Marins *et al.*, 2004). Avaliações em sistemas costeiros demonstraram que uma grande parcela de mercúrio emitida para o ambiente aquático é retida nos sedimentos, outra se encontra na coluna d'água dissolvida ou associado ao material particulado em suspensão (MPS) (Salomons & Förstner, 1984). No entanto, agentes orgânicos, como as substâncias húmicas, podem complexar as espécies solúveis e insolúveis na água. Em adição, a matéria fina em suspensão tem grande capacidade de adsorver o Hg dissolvido e precipitá-lo (Azevedo, 2003). Nos sedimentos de fundo o mercúrio estará associado ao MPS, complexado a matéria orgânica dissolvida ou coloidal presentes na água intersticial, ou ainda ligado ao conteúdo de carbono orgânico, fósforo, carbonato e oxidróxidos de Fe, Al e Mn no sedimento (Smith *et al.*, 1996; Coston *et al.*, 1995). A biodisponibilidade, dinâmica e toxicidade do Hg no sedimento também podem ser afetados por alguns fatores como oxigênio dissolvido, potencial redox, pH e

temperatura (Förstner *et al.*, 1993). Esses fatores devem ser considerados durante a avaliação da dinâmica de contaminantes e caracterização da qualidade do sedimento, pois podem mascarar e/ou modificar a disponibilidade do mercúrio presente no sedimento (Chapman, 1986).

1.1.2 Fracionamento do mercúrio

A acumulação do mercúrio em sedimentos marinhos profundos em diferentes formas químicas depende essencialmente de fatores como o aporte, transporte e transformações físico-químicas, que em última análise, resultam no seu potencial de biodisponibilidade (Beldowski & Pempkowiak, 2003). Neste contexto, a especiação do Hg é influenciada por processos diagenéticos recentes nos sedimentos profundos, que podem ser mediados por fatores bióticos (ex. decomposição da matéria orgânica) e abióticos (ex. mudanças de pH e potencial de oxi-redução) (Förstner, 1990).

Em adição, fatores como sedimentação, natureza geoquímica e tamanho das partículas, quantidade e qualidade da matéria orgânica e espécies complexantes estão diretamente relacionadas ao comportamento deste elemento no ambiente marinho (Beldowski & Pempkowiak, 2006). Ainda em relação ao comportamento do Hg podemos ressaltar que este elemento pode se adsorver e/ou co-precipitar com oxi-hidróxidos Fe, Al e Mn (Förstner & Wittman, 1983). Além disso, dependendo da forma química o Hg também adsorve à matéria orgânica ou mesmo aos sedimentos ricos em fração silto-argilosa reativa e, nesses casos, pode ser assimilado por organismos, tornando-se parte da cadeia trófica (Fernandez *et al.*, 1994).

1.2 Fontes de Mercúrio para a Margem Continental da Bacia de Campos

A plataforma continental do ambiente oceânico é uma importante interface biogeoquímica que liga dois grandes sistemas, o continental e o oceânico, sua importância é reconhecida não somente para metais traço, como o mercúrio, mas também para o ciclo do carbono e nutrientes (Cotte´-Krief *et al.*, 2002). Alguns estudos têm observado enriquecimentos de Hg em águas da margem continental (Cossa *et al.*, 2004, Martin & Thomas, 1994), que de acordo com os autores, pode ter como

principais fontes as contribuições oriundas das bacias de drenagem adjacentes, deposição atmosférica, processos diagenéticos do sedimento e ressurgências (Cossa *et al.*, 2004, Martin & Thomas, 1994).

No caso da Bacia de Campos, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro, existem duas principais entradas de mercúrio: uma fonte representada pelas atividades de exploração e produção de petróleo e uma fonte a partir do rio Paraíba do Sul (Lacerda *et al.*,1993). Outra potencial fonte está associada a entradas atmosféricas, mas esta representa uma componente difusa que atualmente possui poucos dados disponíveis na literatura (Almeida, 2004).

A fonte difusa representada pelas atividades de exploração e produção de petróleo é capaz de introduzir nos ecossistemas costeiros, efluentes enriquecidos em substâncias orgânicas e inorgânicas, entre elas o mercúrio, uma vez que, este elemento tem sido detectado na composição das águas de produção (Azevedo,2003, Ellrich *et al.*,1984). No caso dos fluidos de perfuração, um dos aditivos mais utilizados para esta prática é a barita, por conferir peso (devido sua alta densidade) aumentando a pressão no poço durante as fases de exploração e desenvolvimento. Em contrapartida, a barita representa uma fonte primária de metais em resíduos de perfuração, inclusive de Hg (Sadiq *et al.*, 2003) (Tabela 1).

Tabela 1. Níveis típicos de metais pesados em fluidos de perfuração (Fonte: US EPA,1995 apud Sadiq, *et al.*, 2003).

Fluido de perfuração (FBS)	
Metais	mg/kg de barita
As	7,1
Cd	1,1
Cr	240
Cu	18
Pb	35
Hg	0,1
Ni	13
Zn	200

Composição do fluido (FBS): 47% base sintética, 33% barita e 20% água.

Além disso, acidentes durante as fases de prospecção, operação e produção do petróleo em áreas costeiras e marinhas podem gerar impactos, pois além do óleo propriamente dito, metais são inseridos junto a produtos químicos liberados nestes ambientes (Rezende *et al.*, 2002). Em adição, o descarte de água produzida durante a produção de petróleo “offshore”, também é considerada como uma atividade com potencial poluidor, pois esta “água produzida” apresenta altos teores de sais, compostos orgânicos e inorgânicos (ex: metais, ânions, radionuclídeos) e produtos químicos utilizados no processo de produção (Vegueira, *et al.*, 2002). Além disso, a água de formação (constituente da água produzida), pode precipitar sulfatos, principalmente BaSO₄, SrSO₄ e carbonatos (principalmente CaCO₃) com a mudança de pH gerada quando em contato com água do mar (The E & P Fórum, 1994). Um dos principais efeitos do descarte desses efluentes nas águas costeiras e marinhas, não é apenas o impacto sobre a biota, mas sua “assinatura química” que pode alterar não só o conteúdo total de metais, mas também a forma preferencial de associação aos suportes geoquímicos (Vegueira, *et al.*, 2002).

A fonte pontual é representada pelo rio Paraíba do Sul, o qual tem sido estudado ao longo das duas últimas décadas principalmente devido ao uso deste elemento nas plantações de cana-de-açúcar da região assim como pela atividade de garimpo desenvolvida no rio Muriaé, Paraíba do Sul e Pomba (Lacerda *et al.*, 1993, Almeida *et al.*, 2007, Almeida e Souza, 2008). Estes estudos mostraram um nítido enriquecimento dos sedimentos superficiais sob influência da pluma fluvial (Lacerda *et al.*, 1993). Por outro lado, a determinação do Hg em diferentes frações do material particulado em suspensão mostrou um enriquecimento nas partículas mais finas assim como na fração coloidal. Estes resultados sinalizam que o transporte deste elemento para o oceano se processa principalmente na forma particulada associado a diferentes suportes geoquímicos (Almeida *et al.*, 2007). As entradas de Hg através de bacias de drenagem são consideradas pequenas em escala global. Entretanto, rios possuem uma contribuição significativa no balanço de massa do Hg em escala local (Cossa *et al.*, 1997)

1.2.1 Histórico do Mercúrio no rio Paraíba do Sul

A contaminação por Hg no rio Paraíba do Sul pode ser atribuída basicamente à utilização de fungicidas organomercuriais, que ocorreu até o início dos anos oitenta quando foi proibido o emprego de compostos a base de Hg na agricultura e à atividade de garimpo de ouro na Bacia do rio Paraíba do Sul (Câmara,1990). Essa atividade começou no rio Muriaé na cidade de Comendador Venâncio e Lage do Muriaé na década de oitenta, alcançando o rio Itabapoana e concentrando-se na localidade conhecida como Prata (Lima,1990). Outros rios que também sofreram a ação do garimpo foram o Pomba, Carangola e o Paraíba do Sul nas proximidades das cidades de Itaocara, Cambuci e São Fidélis. Mais tarde, os garimpeiros deslocaram-se para o município de Três Rios no rio Paraibuna, próximo ao distrito de Levi Gasparim (Lima,1990). Essa atividade teve aproximadamente um ano de duração e diante do risco de contaminação do rio, o secretário de Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro interditou o garimpo de ouro no Paraíba do Sul e seus afluentes (Lima,1990). Um impacto significativo foi provocado pelo garimpo apesar do pouco tempo de operação, sendo observado níveis elevados de mercúrio em sedimentos de rios da bacia do Paraíba do Sul além de indícios de contaminação na biota (Souza,1994). Além disso, Lacerda *et al.*, (1993) em um estudo realizado na plataforma continental em frente a desembocadura do rio Paraíba do Sul encontraram concentrações de Hg no sedimento de até 550 ng.g⁻¹ acima do limite para áreas tropicais não impactadas que é de 50 ng.g⁻¹ (Rezende *et al.*,2002, Marins *et al.*,1998).

2. Justificativa

A distribuição de Hg nos sedimentos marinhos profundos e os mecanismos de acumulação, preservação e transformação são pouco estudados, principalmente na margem oceânica. A contaminação deste compartimento pode apresentar danos aos ecossistemas aquáticos através do impacto nas estruturas das comunidades

bentônicas e efeitos associados nos corpos d'água superficiais, possibilitando a transferência do Hg através da cadeia trófica e sua biomagnificação (Giesy & Hoke, 1989). Além disso, tendo em vista que estudos na margem continental são escassos, a importância do presente estudo também se refere à utilização dos dados gerados pela PETROBRÁS como subsídio para o licenciamento ambiental de suas atividades petrolíferas.

3. Objetivos

- Estabelecer a distribuição de mercúrio nos sedimentos marinhos profundos na Margem Continental da Bacia de Campos e no rio Paraíba do Sul
- Identificar os principais suportes geoquímicos de mercúrio nos sedimentos supracitados e avaliar dentre estes, os mais importantes no controle da acumulação de Hg para os sistemas estudados.

4. Hipóteses

1. A distribuição espacial das concentrações de mercúrio no sedimento é afetada pelas plataformas de petróleo e pelo rio Paraíba do Sul.

2. O mercúrio pode estar associado a diferentes suportes geoquímicos. A princípio pode-se separar a partição do Hg em dois grandes grupos através dos suportes geoquímicos: orgânicos (ex. Matéria Orgânica - Morg) e Inorgânicos (ex. Carbonato e oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn). Considerando-se a afinidade que o Hg possui com a Morg espera-se encontrar as maiores concentrações deste elemento associado a esse substrato geoquímico.

5. Material e Métodos

5.1. Área de Estudo:

5.1.1 Rio Paraíba do Sul

A bacia do Paraíba do Sul drena uma das regiões mais desenvolvidas do país, abrangendo parte do Estado de São Paulo, na região conhecida como Vale do Paraíba Paulista, parte do Estado de Minas Gerais, denominada Zona da Mata Mineira, e metade do Estado do Rio de Janeiro, onde deságua no Oceano Atlântico (Silva, 2000). O rio Paraíba do Sul é formado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna, na serra da Bocaina (MG), e deságua no norte fluminense, no município de São João da Barra, percorrendo uma extensão aproximada de 1.150km (ANA, 2006). Em toda essa extensão há atualmente 180 municípios, 36 dos quais estão parcialmente inseridos na bacia. Com área de aproximadamente 57.000 km², o rio corre no sentido oeste - leste numa altitude média de 370 m na bacia inferior. A descarga máxima desse rio atinge 4.384 m³.s⁻¹ no período chuvoso (verão), enquanto a descarga mínima se dá no período de seca (inverno) com 181 m³.s⁻¹ (ANA, 2006).

Entre seus afluentes mais importantes, destacam-se, pela margem esquerda, os rios Jaguari, Paraibuna, Pirapetinga, Pomba e Muriaé e, pela margem direita, Bananal, Piraí, Piabanha e Dois Rios (ANA, 2006). A porção inferior do rio Paraíba do Sul estende-se do município de Itaocara à foz, com 95km de extensão e declividade média de 0,22m/km. O clima caracteriza-se como quente e úmido, com uma pluviosidade média de 1.100 mm e dois períodos distintos no ano: úmido de outubro a abril e seco de maio a setembro, são observados na região (ANA, 2006).

A área de estudo foi dividida em 4 regiões; porção fluvial, mangue e estuário, o qual foi subdividido em estuário principal e estuário secundário, cada região com 5 pontos de coleta, totalizando 20 pontos de amostragem (Figura 2).

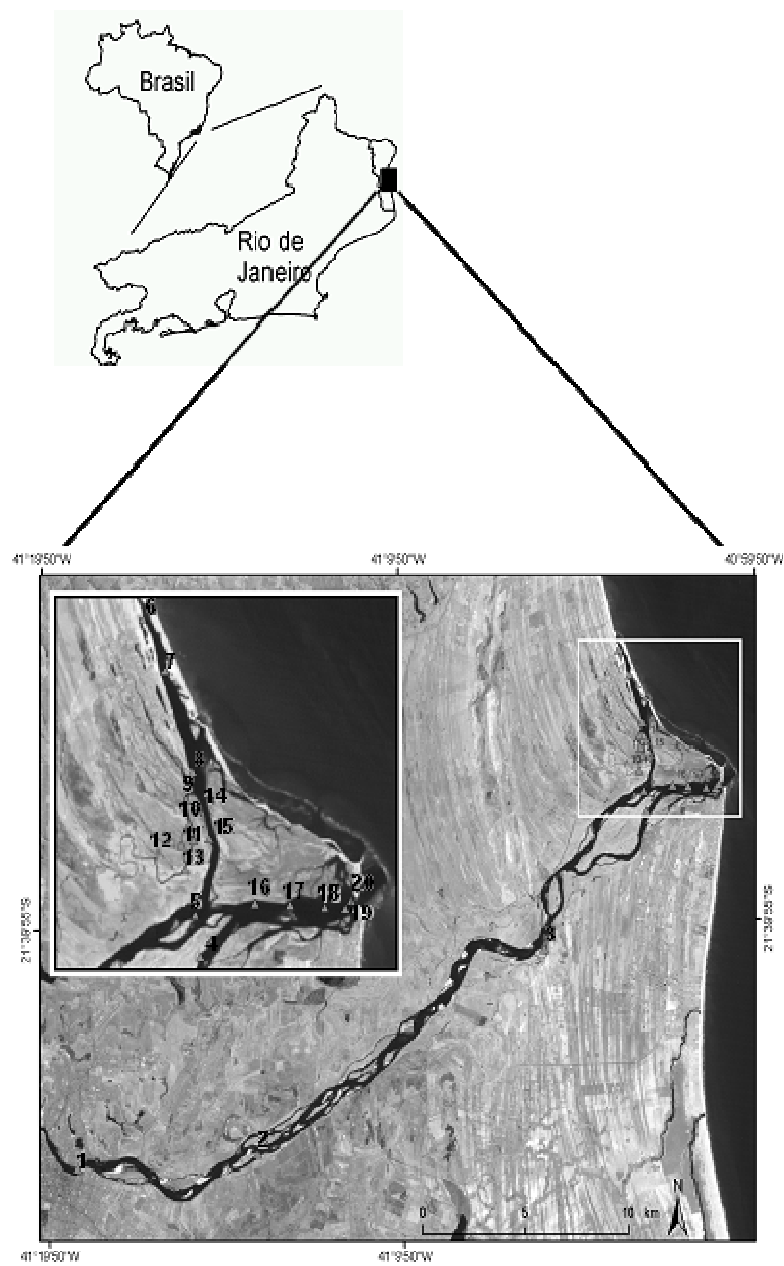


Figura 2. Localização das 20 estações amostradas no canal principal e no estuário do rio Paraíba do Sul.

5.1.2 Bacia de Campos

A Bacia de Campos situa-se na porção sudeste do Brasil em águas pertencentes ao Estado do Rio de Janeiro, sendo limitada ao Sul pelo Arco de Cabo Frio e ao Norte pela Bacia do Espírito Santo. Abrange uma área com cerca de 100.000 km² e lâmina d'água de 3.000 m (EIA/Rima, 2002).

Esta região é considerada a maior produtora nacional de petróleo em regiões marinhas, representando uma das mais importantes reservas petrolíferas oceânicas do Brasil (Milani *et al.*, 2000). O vento predominante na região é do quadrante NE, sendo a Bacia de Campos influenciada principalmente pela Corrente do Brasil (CB), caracterizando a circulação superficial da costa SE brasileira. Três massas d'água caracterizam as águas da plataforma continental da Bacia de Campos: Água Costeira (AC), Água Tropical (AT) e Água Central do Atlântico Sul (ACAS). Fenômenos de ressurgência são observados na região nos meses de primavera e verão (outubro a março) devido ao predomínio dos ventos NE e pela penetração da ACAS sobre a plataforma continental (EIA/Rima, 2003). O revelo da porção norte da bacia é estreito e íngreme diferenciado da porção sul onde o talude é largo e com menor declive (EIA/Rima, 2002) A plataforma média da bacia é dominada por areia rica em feldspato e por carbonatos, derivados de algas verdes e vermelhas (Mello e Sousa *et al.*, 2006).

A área de estudo foi dividida entre região Norte e Sul, com 20 e 24 estações de coleta respectivamente (Figura 3). A região norte compreende os campos de Roncador e Albacora Leste com total de 20 estações, e a região Sul inclui os campos de Barracuda, Caratinga, Marlim Sul e Marlim Leste, resultando em 24 estações de coleta. As isóbatas de amostragem foram: 750 m, 1050 m, 1350 m, 1650 m e 1950 m, selecionadas previamente pela PETROBRÁS através do Projeto de Caracterização Ambiental de Águas Profundas da Bacia de Campos coordenado pelo CENPES/PETROBRAS, onde participam várias universidades brasileiras, cujo principal objetivo é a caracterização ambiental de águas profundas.

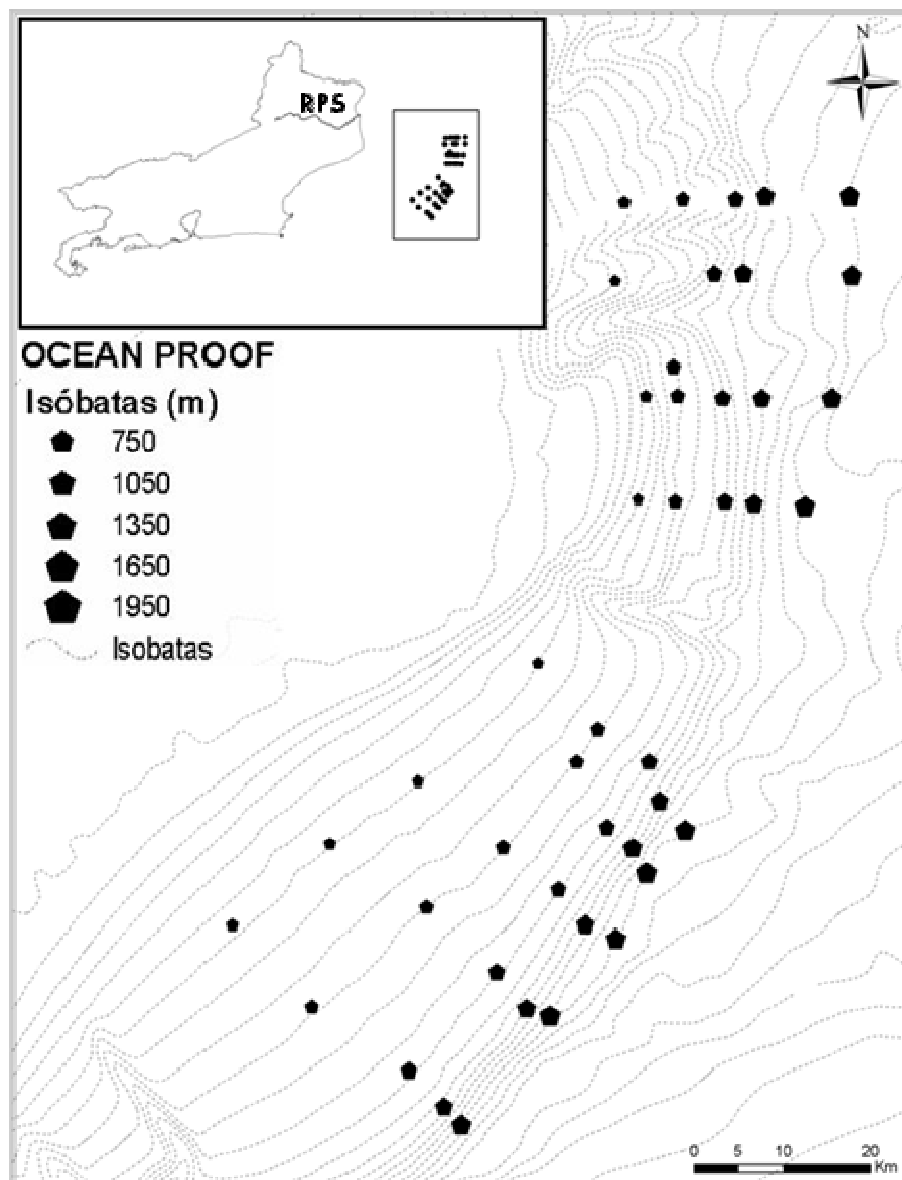


Figura 3. Mapa do Estado do Rio de Janeiro, com indicação da Bacia de Campos e dos pontos de coleta (Fonte: Petrobrás).

5.2. Amostragem e preparo das amostras

5.2.1 rio Paraíba do Sul

A amostragem foi realizada em agosto de 2006. Os sedimentos foram coletados com auxílio de draga, variando de 0,7 a 3,5 m de profundidade de lâmina d'água, integrando 5 sub-amostras em um raio de 5 metros, acondicionadas em sacos plásticos e conservados em freezer. No laboratório os sedimentos foram separados por via úmida na fração < 2,0 mm, sendo posteriormente liofilizados e homogeneizados em moinho de bolas a 500 rpm durante 10 minutos.

5.2.2 Margem Continental

Duas campanhas foram realizadas, sendo a primeira em 2002 e a segunda em 2003 (C1-11/2002; C2-06/2003) ambas a bordo do navio rebocador Astro Garoupa. Um **box-corer** da **Ocean Instruments "Usnel Spade Corer"**, foi utilizado na amostragem das 44 estações (Figura 4). Os testemunhos coletados foram seccionados a bordo da embarcação utilizando-se materiais e recipientes de plástico, para evitar contaminação. Durante as duas campanhas houve o cuidado de se coletar somente sedimentos que não apresentassem sinal de perturbação, caso contrário o processo de coleta era repetido.



Figura 4. Box-corer utilizado nas coletas de sedimento da Bacia de Campos, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro (fonte:Cenpes/ Petrobrás)

Os perfis coletados foram separados em várias profundidades, mas apenas os sedimentos superficiais (0 a 2 cm) foram utilizados (Figura 5). Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração no navio até o transporte para o laboratório. No laboratório os sedimentos foram separados por via úmida na sua fração < 2,0 mm, secos em estufa (40°C/~48h) e homogeneizados em moinho de bolas a 500 rpm durante 10 minutos.

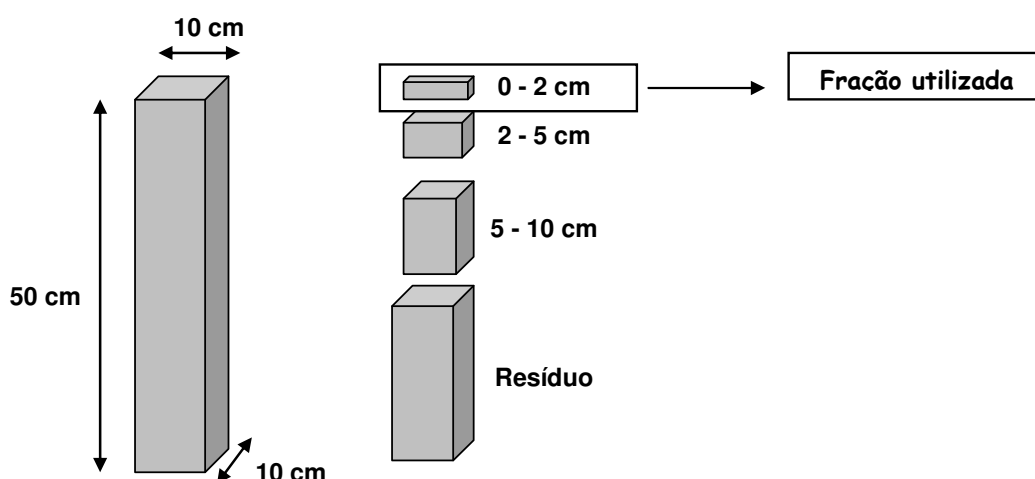


Figura 5. Esquema da estratificação do testemunho de sedimento, utilizado para as amostragens na Bacia de Campos, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro.

5.3 Determinações Químicas

Para a margem continental as análises laboratoriais foram divididas em etapas, sendo realizada a extração total e o fracionamento do Hg, proporcionando possíveis comparações do comportamento do Hg na área de estudo (Figura 6). As concentrações totais e reativas dos metais Fe, Mn e Al, teores de silte-argila, carbonato e carbono orgânico, considerados suportes geoquímicos para o Hg foram usados nos tratamentos dos dados. Todos esses dados foram cedidos por Rezende *et al.*,(2006) provenientes do relatório do Projeto de Caracterização Ambiental de Águas Profundas da Bacia de Campos coordenado pelo CENPES/PETROBRAS correspondentes às amostras coletadas nas mesmas regiões e períodos estudados neste trabalho.

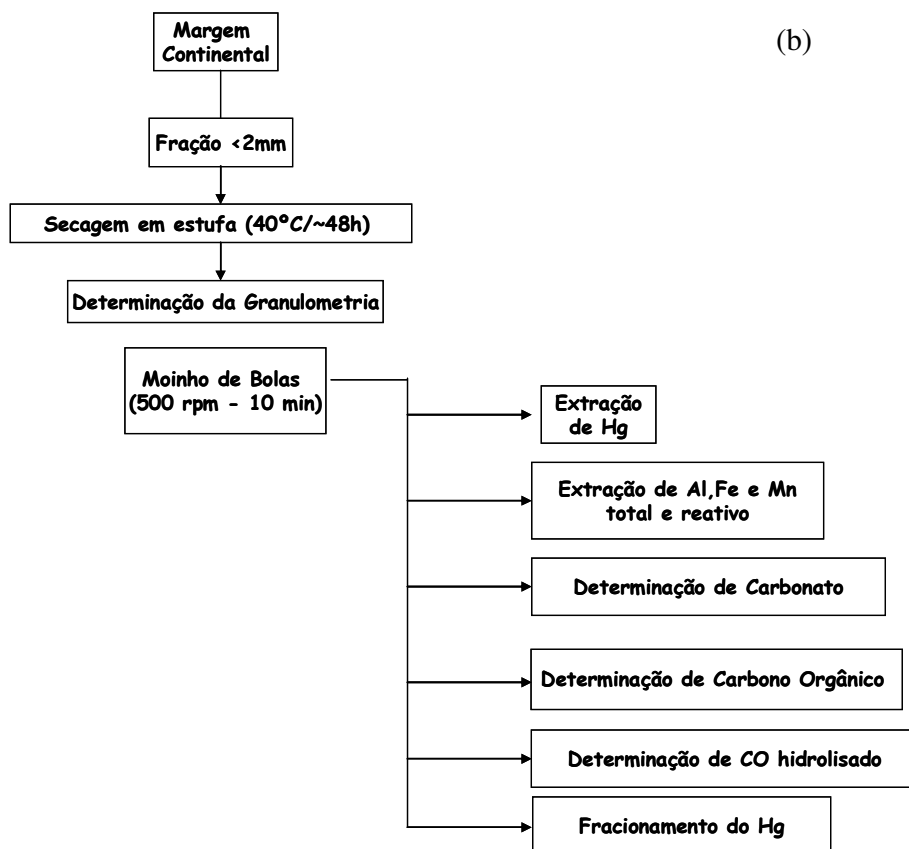
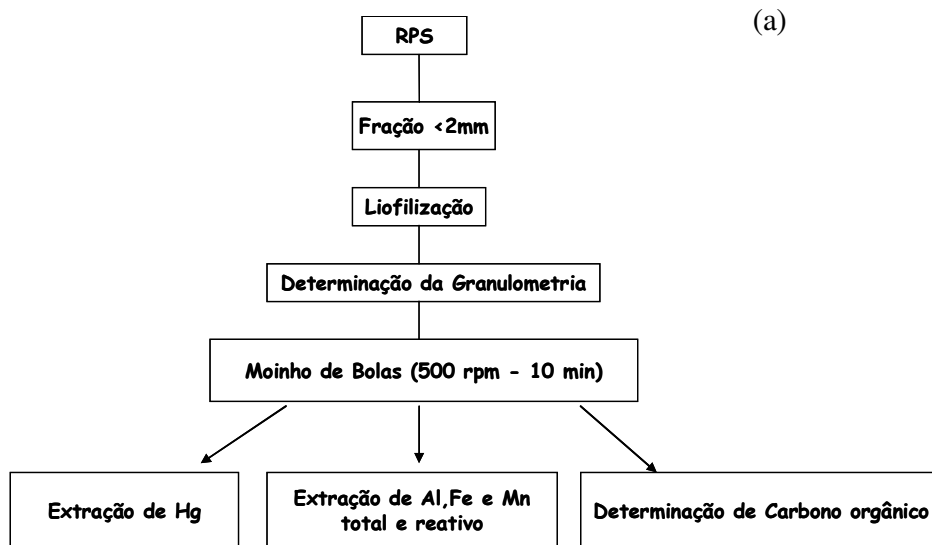


Figura 6. Esquema de metodologias utilizadas no RPS (a) e na margem continental (b).

O fracionamento tem o objetivo de medir seletivamente a distribuição de metais em solos e sedimentos, constituindo ferramenta importante de verificação da disponibilidade associada a cada metal (Shannon & White,1991, Tessier *et al*, 1979, Lecher *et al.*, 1997, Wallaschager *et al.*,1998). Dessa forma, esta abordagem permite entender o comportamento do Hg de uma forma mais aprofundada. Por outro lado, a extração total fornece apenas uma abundância absoluta. As metodologias utilizadas como referência para as duas áreas de estudo serão descritas a seguir.

5.3.1 Granulometria

A granulometria do sedimento é um dos principais fatores controladores da distribuição de mercúrio nos ambientes marinhos. Em geral, as partículas grosseiras consistem principalmente de minerais, tais como o quartzo que geralmente ocorrem em baixas concentrações. Por outro lado as partículas finas, tais como a argila e materiais coloidais, são mais reativas e possuem revestimentos da superfície de matéria orgânica e de óxidos de Fe/Mn e Al, podendo ter um papel importante no controle de depósito de mercúrio nos sedimentos. (Li *et al.*, 2000, Carman *et al.*,2007, Almeida & Souza,2008, Almeida *et al.*,2007). Essas frações recebem designações próprias de acordo com as dimensões de suas partículas, obedecendo às escalas granulométricas do MIT (“Massachusetts Institute of Technology”) (Tabela 2).

Tabela 2. Diâmetro de partículas quanto a escala granulométrica do MIT.

Classificação	Diâmetro
Pedregulho	$d > 2\text{mm}$
Areia grossa	$0,6 < d < 2\text{mm}$
Areia média	$0,2 < d < 0,6\text{mm}$
Areia fina	$0,06 < d < 0,2\text{mm}$
Silte	$0,002 < d < 0,06\text{mm}$
Argila	$d < 0,002\text{mm}$

Para as amostras referentes ao rio Paraíba do Sul cedidas por Rangel (2008), foi utilizada a seguinte metodologia: os sedimentos foram peneirados por via úmida sendo

separados por ordem de grandeza e posteriormente foram liofilizadas. (Tabela 2). O material correspondente à fração areia foi seco em estufa de circulação a 40°C e pesado posteriormente, enquanto o material correspondente à fração silte-argila (<63µm) foi seco por liofilização e levado ao analisador de partícula por difração a laser (Shimadzu SALD-3101), onde foi realizada a determinação. Com os resultados obtidos foram calculadas as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica.

A granulometria das amostras da margem continental foi realizada de acordo com a metodologia proposta pela Associação Brasileira de Normas Técnicas adaptada para sedimentos marinhos (NBR 7181, 1984). Aproximadamente 50 g de sedimento foram mantidas em 125 mL da solução de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio durante 24h. Finalizada esta etapa de tratamento, todo o sedimento foi transferido para o jogo de peneiras onde então determinamos a participação das diferentes frações da areia. A fração areia (Grossa, Média e Fina) foi então pesada e seus percentuais calculados.

A fração silte e argila (<63µm) permaneceu em repouso na solução para desagregação e, posteriormente, foi transferida para uma proveta de 1000mL e adicionado água destilada para completar o volume. Após o que, o material da proveta foi agitado por movimentos semicirculares durante 1 minuto, para total desagregação das partículas. Em seguida o sedimento foi colocado em uma bancada nivelada e, então, foram realizadas 12 leituras com intervalos previamente estabelecidos durante 24h. Em cada leitura medimos a temperatura e os valores da fração silte e argila foram calculados a partir da lei de Stokes.

5.3.2 Conteúdo de carbonato

O conteúdo de carbonato foi determinado por gravimetria em uma amostra de sedimento tratada com HCl (1N), (1g:10mL). Os valores foram então calculados a partir da diferença entre o peso inicial e final da amostra após o tratamento ácido (Leventhal & Taylor, 1990). Os valores foram expressos em percentual (%) e a precisão entre réplicas acima de 95%.

5.3.3 Carbono orgânico

O carbono orgânico foi determinado em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II), através de sub-álquota da amostra tratada para determinação de carbonatos. Os resultados de carbono orgânico foram posteriormente corrigidos considerando-se o conteúdo de carbonatos em cada amostra. As análises foram feitas em duplicata apresentando uma exatidão de aproximadamente 95% através do padrão certificado marinho (NIST 2702) e precisão entre réplicas acima de 94%. Os valores dos limites de detecção (LD) foram 0,02% para o carbono calculado segundo Skoog & Leary (1992). Os resultados de Carbono inorgânico (Cinorg) foram obtidos com a subtração do Carbono orgânico (Corg) pelo Carbono Total (Ctotal).

5.3.4 Carbono Orgânico Hidrolisado

Aproximadamente 1g de sedimento seco foi pesado em tubos tipo falcon, onde adicionou-se 20 mL de HCl 1M, após exata etapa essas amostras foram levadas ao sonicador por 30 minutos, sendo centrifugado após 12h. Após essa etapa novamente 20 ml de HCl 1M foi adicionado repetindo a sonicação por meia hora a centrifugação após 12h (adaptado de Allen *et al.*,1993) A leitura do carbono orgânico hidrolisado foi realizado no extrato de HCl, através do TOC 5000- Shimadzu. A precisão entre réplicas esteve acima de 98%.

5.3.5 Metais Totais e Fração Reativa (Al, Fe e Mn)

A determinação do Al, Fe e Mn totais para os sedimentos do rio Paraíba do Sul foi baseada na metodologia descrita por Pozebon *et al.*, (2004) (Figura 6). Já para os sedimentos da margem continental a extração foi adaptada na metodologia descrita por Kersten & Förstner (1989) (figura 7) . A fração reativa dos metais (Al, Fe e Mn) foi obtida a partir da adição da solução ácida (HCl 1,0N) dos sedimentos tratados para determinação do conteúdo de carbonatos (Allen *et al.*,1993). A determinação das

concentrações de metais totais e reativos foi realizada utilizando-se o IPC-AES (Varian-Liberty Series II), trabalhando com os seguintes limites de detecção: Mn $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$; Fe $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ e Al $0,2\mu\text{g.g}^{-1}$. A exatidão calculada através de padrões certificados (NIST 2702 e 1646a) para a extração total ficou acima de 93% e o coeficiente de variação analítico entre réplicas foi inferior a 10%.

5.3.6 Mercúrio Total

A extração do mercúrio total foi adaptada a partir da metodologia descrita por Bastos *et al.*, (1998). (figura 8). O coeficiente de variação analítico entre réplicas foi inferior a 10% e a exatidão calculada através de padrões certificados: marinho (NIST 2702) e estuarino (NIST 1646a) ficaram entre 85 e 90 %. O limite de detecção do método foi de $0,4 \text{ ng.g}^{-1}$.

5.3.7 Fracionamento do Hg

O fracionamento do Hg foi realizado somente nos sedimentos da margem continental: Foram feitas amostras compostas para cada isóbata das regiões Sul e Norte das duas campanhas. Aproximadamente 1g de sedimento seco foi pesado em tubos tipo falcon, onde adicionou-se 20 mL de HCl 1M sendo centrifugado após 12h. Após essa etapa novamente 20mL de HCl 1M foi adicionado repetindo a centrifugação após 12h (adaptado de Allen *et al.*,1993). A fração residual passou pelo processo de extração química do Hg descrito acima, no extrato de HCl foi adicionado apenas o KMnO_4 a 5% e o $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ a 12%.

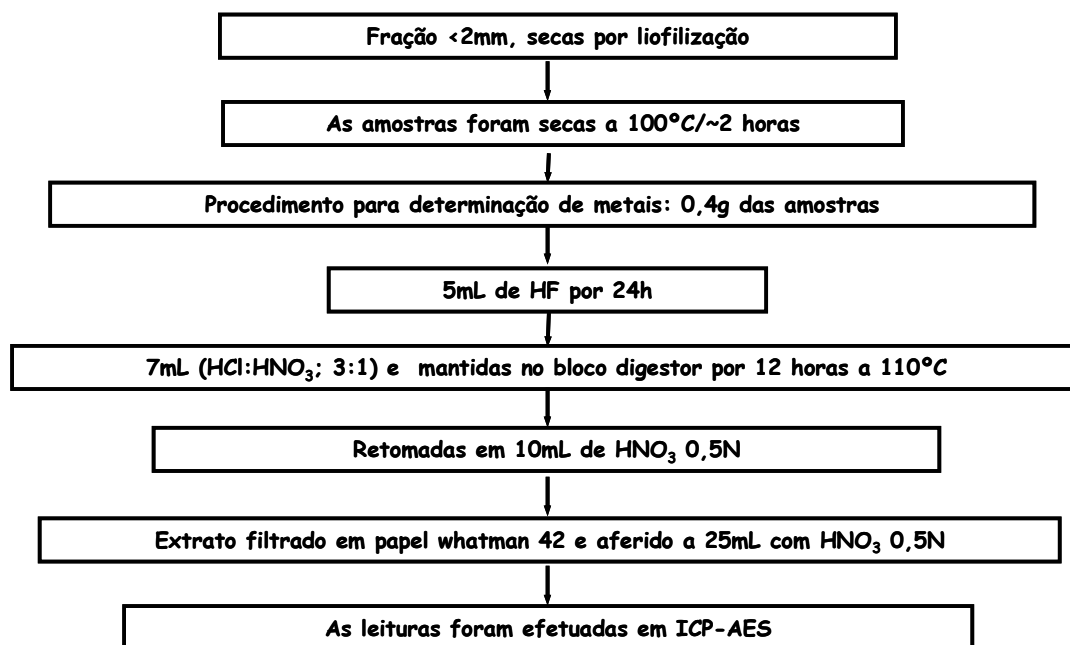


Figura 7. Fluxograma da metodologia da extração química de metais totais para os sedimentos do RPS baseado em Pozebon *et al.*,2005

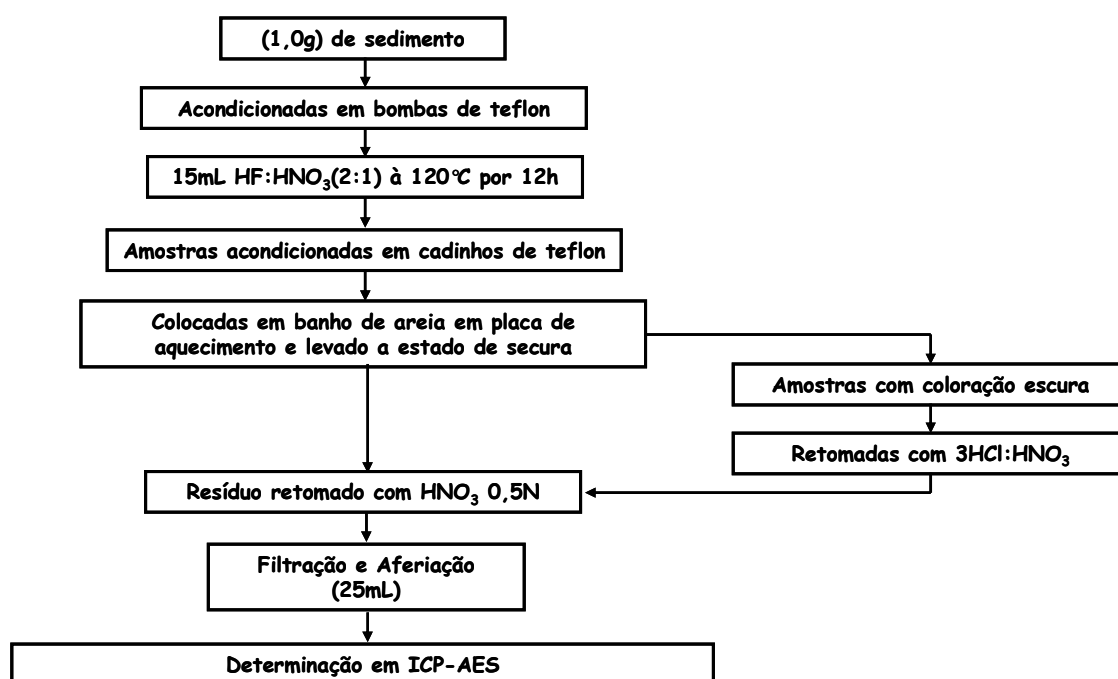


Figura 8. Fluxograma da metodologia da extração química de metais totais para os sedimentos da Margem continental adaptado de Kersten & Förstner (1989).

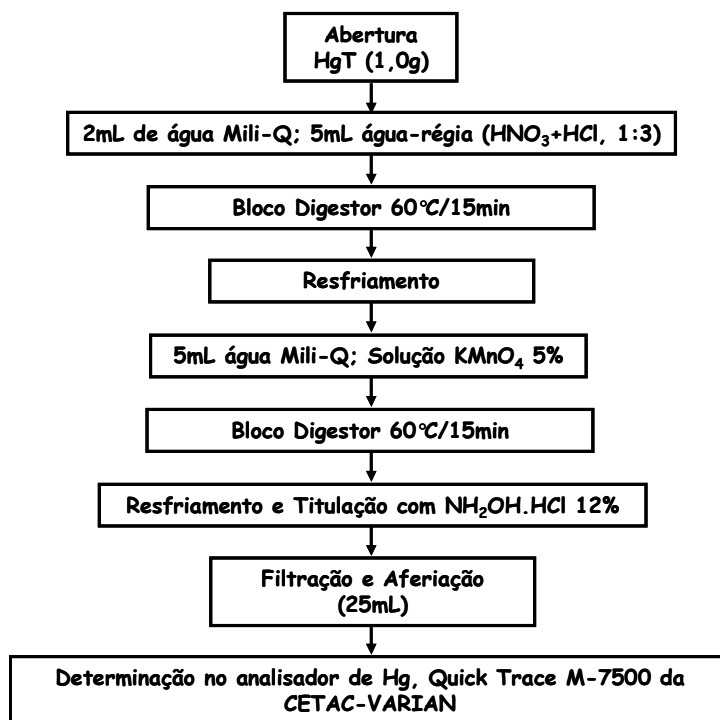


Figura 9. Fluxograma da extração química do mercúrio total baseado em Bastos *et al.*,1998.

6. Rio Paraíba do Sul

6.1 Resultados

6.1.1 Granulometria

A fração de sedimentos finos foi predominante na região do mangue (56% de silte e 8% de argila). Por outro lado, as regiões que apresentaram maior teor de frações grosseiras, com elevadas concentrações de areia grossa e média foram o estuário principal (51 e 21%) e estuário secundário (43 e 37%), respectivamente. A porção fluvial apresentou concentrações intermediárias de sedimentos grosseiros (21% de areia

grossa e 19% de areia média), no entanto, a fração de silte também foi representativa nesta região (37%) (Figura 10).

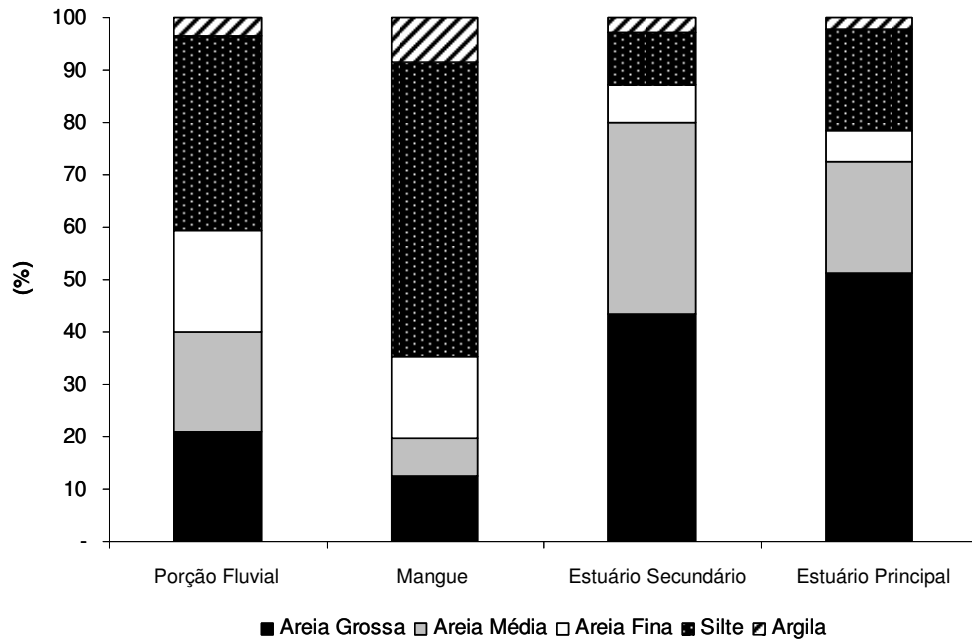


Figura 10. Frações granulométricas por regiões amostradas.

6.1.2 Concentrações de Al, Fe e Mn

Os resultados para os metais Al, Fe e Mn e suas frações reativas foram divididos por regiões. No entanto, por estes apresentarem uma alta variabilidade entre os pontos ($n=5$), além das concentrações médias, também foram apresentadas as concentrações medianas, com o objetivo de mostrar a real tendência de acúmulo das regiões. Os valores de Al, Fe e Mn variaram de 3 a 28 mg.g^{-1} ; 3 a 52 mg.g^{-1} e 50 a 1050 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (total), e de 0,4 a 4 mg.g^{-1} ; 0,6 a 18 mg.g^{-1} ; 18 a 985 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (reativo) respectivamente (Figuras 11,12 e 13).

No caso do Al, não foi observado uma diferença no padrão de distribuição entre as regiões comparando-se a média e a mediana, sendo os maiores valores encontrados no mangue, seguido da porção fluvial, estuário principal e secundário

(Figura 11). Por outro lado, esse padrão foi diferente para o Fe e o Mn. Os valores de Fe foram maiores no mangue e porção fluvial, sendo a menor concentração média observada no estuário secundário e a mediana no estuário principal (Figura 12). As maiores concentrações médias de Mn foram obtidas na porção fluvial, seguido de mangue e estuário principal. Já os valores medianos foram muito similares entre a porção fluvial e mangue (Figura 13).

As percentagens médias de Al, Fe e Mn em relação a suas concentrações totais obtidas para as regiões foram respectivamente: estuário secundário (15%; 35% e 95%) > mangue (12%; 33% e 95%) > porção fluvial (11%; 27% e 87%) > estuário principal (6%; 22% e 48%) (Figuras 11, 12 e 13).

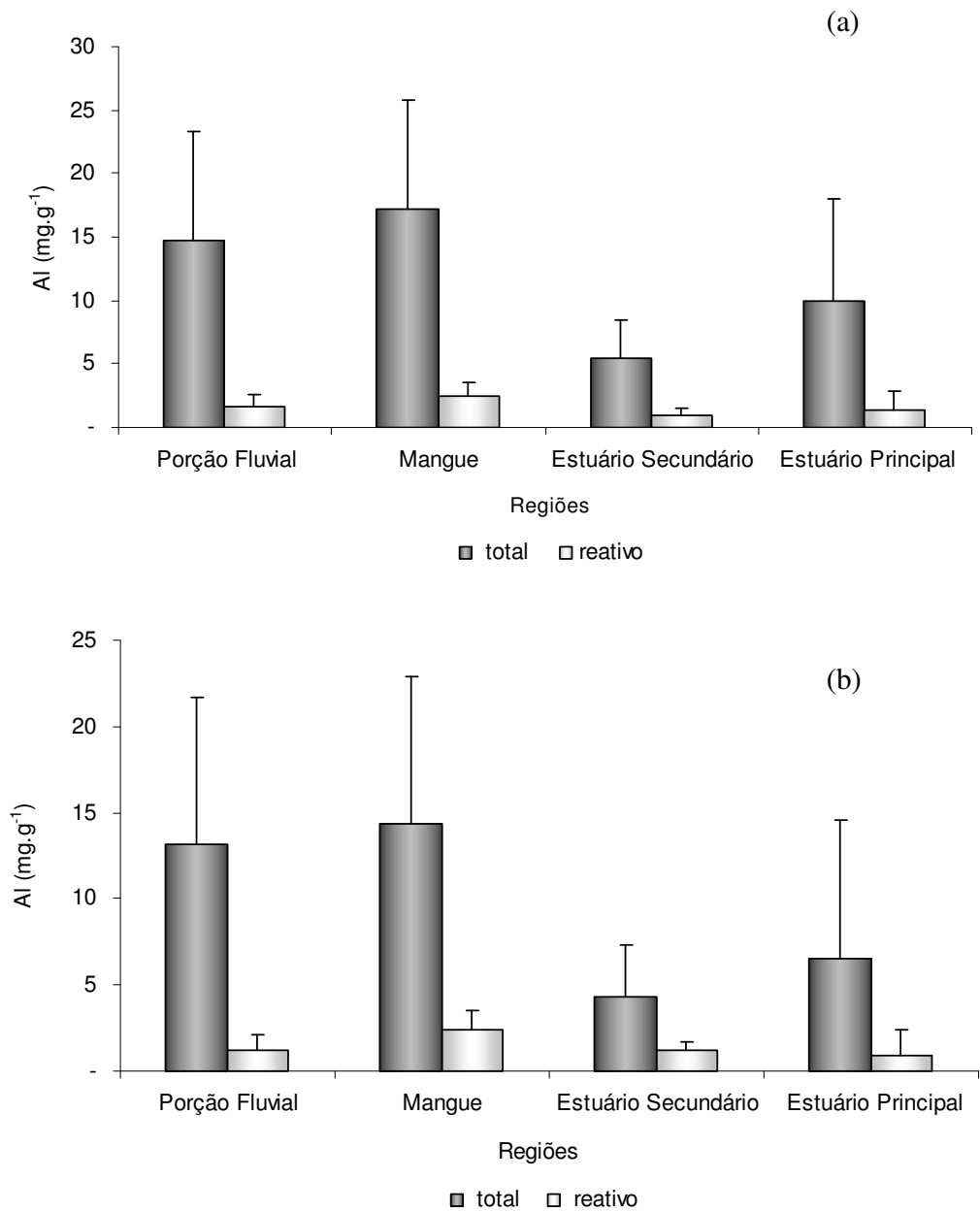


Figura 11. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Al nas quatro regiões estudadas.

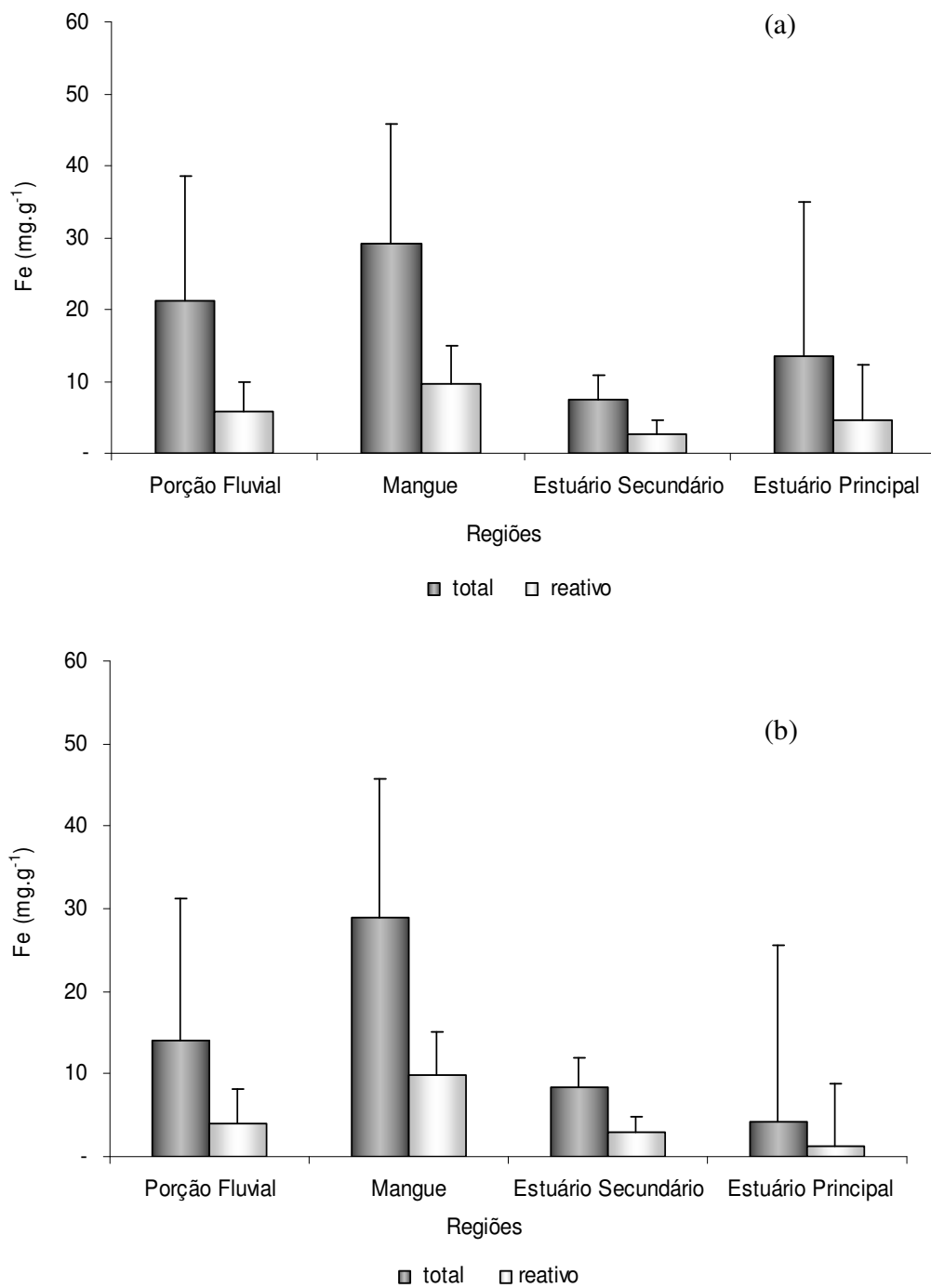


Figura 12. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Fe nas quatro regiões estudadas.

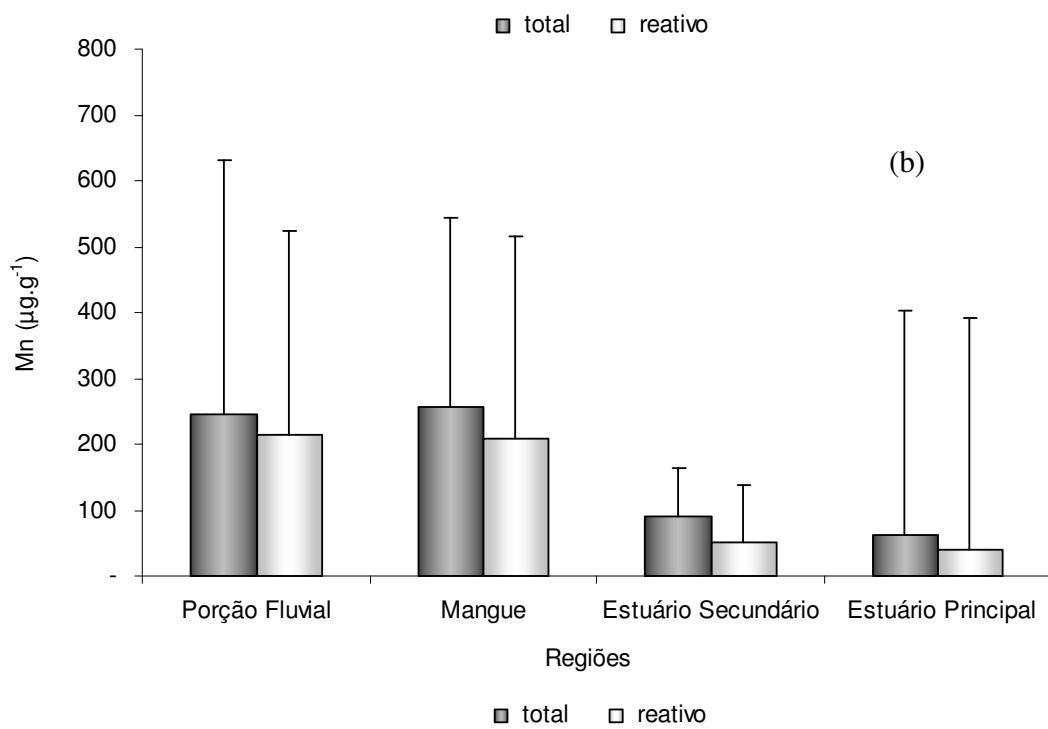
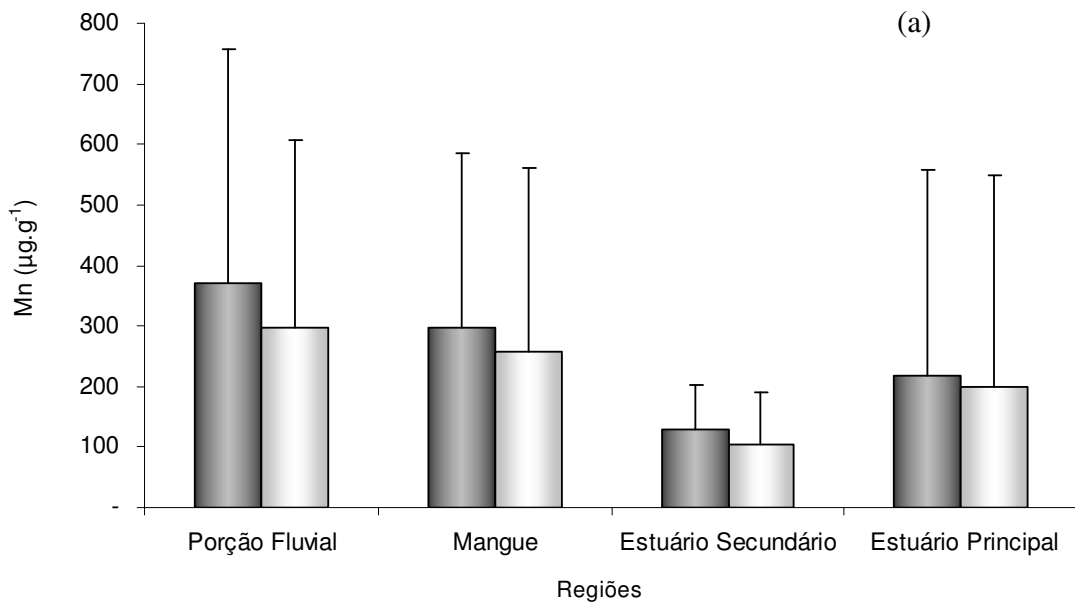


Figura 13. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Mn nas quatro regiões estudadas.

7.2.3. Carbono

As concentrações de carbono orgânico variaram de 0,02 a 2,17%. Os maiores valores de C foram observados no Mangue e os menores no Estuário Secundário (Figuras 14).

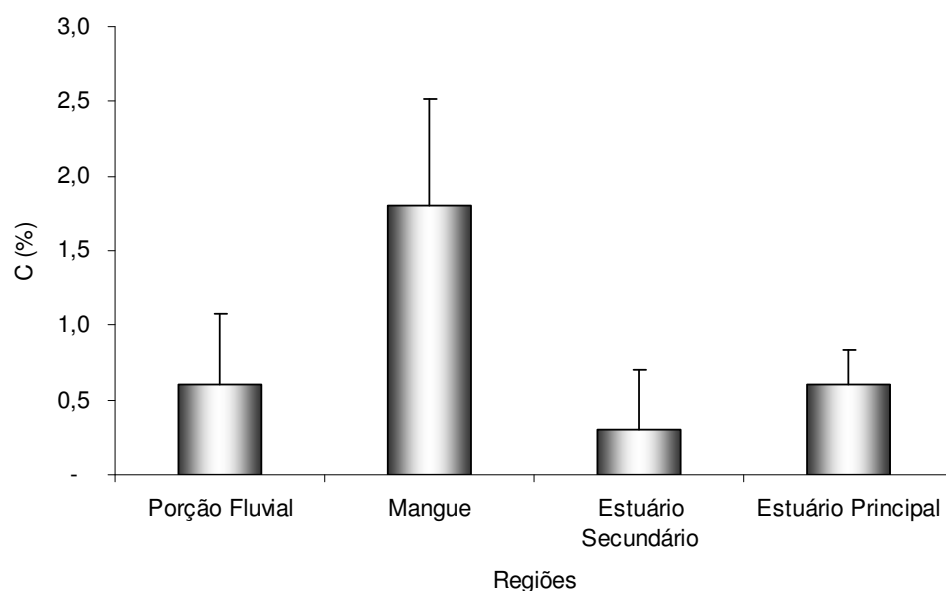


Figura 14. Concentrações de Carbono na porção fluvial e estuário interno do rio Paraíba do Sul (%).

6.1.3 Concentrações de HgT

Foi observada uma distribuição heterogênea do HgT na área de estudo, com concentrações variando de 1 a 158 ng.g^{-1} (Apêndice 1). A região do mangue apresentou elevadas concentrações médias de HgT (73 ng.g^{-1}), seguido da Porção fluvial (56 ng.g^{-1}), estuário principal (30 ng.g^{-1}) e secundário (15 ng.g^{-1}). No entanto a média não uma

medida adequada pra representar a real tendência de acumulação do HgT nas quatro regiões , devido a influência de um ponto localizado na porção fluvial (ponto 2: 158 ng.g⁻¹) e de outro no canal principal (ponto 16:130 ng.g⁻¹), que apresentaram concentrações elevadas de Hg-Total(apêndice 1). Dessa forma, a mediana foi mais adequada para representar a distribuição de mercúrio nesta área de estudo. Sendo assim o estuário principal a região que apresentou as menores concentrações de Hg (Figura 15)

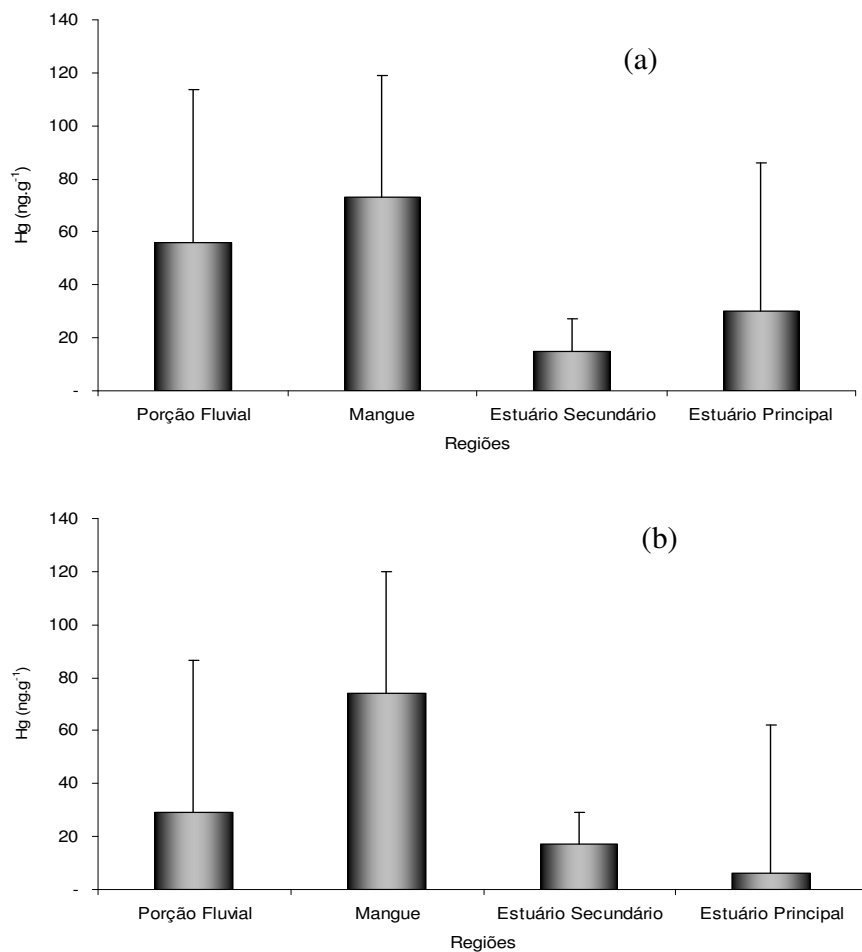


Figura 15. Concentrações médias (a) e concentrações medianas (b) de Hg-Total nas quatro regiões estudadas.

As regressões lineares apresentaram coeficientes de correlação significativos e positivos do Hg-Total com o Al total ($r = 0,552$, $n = 20$, $p < 0,05$), Fe total ($r = 0,596$, $n = 20$, $p < 0,05$), Mn total ($r = 0,699$, $n = 20$, $p < 0,05$), Al reativo ($r = 0,558$, $n = 20$, $p < 0,05$), Fe

reativo ($r = 0,563, n=20, p<0,05$) e Mn reativo ($r = 0,674, n=20, p<0,05$) (Figuras 16a, 16b, 16c, 16d, 16e e 16f, respectivamente).

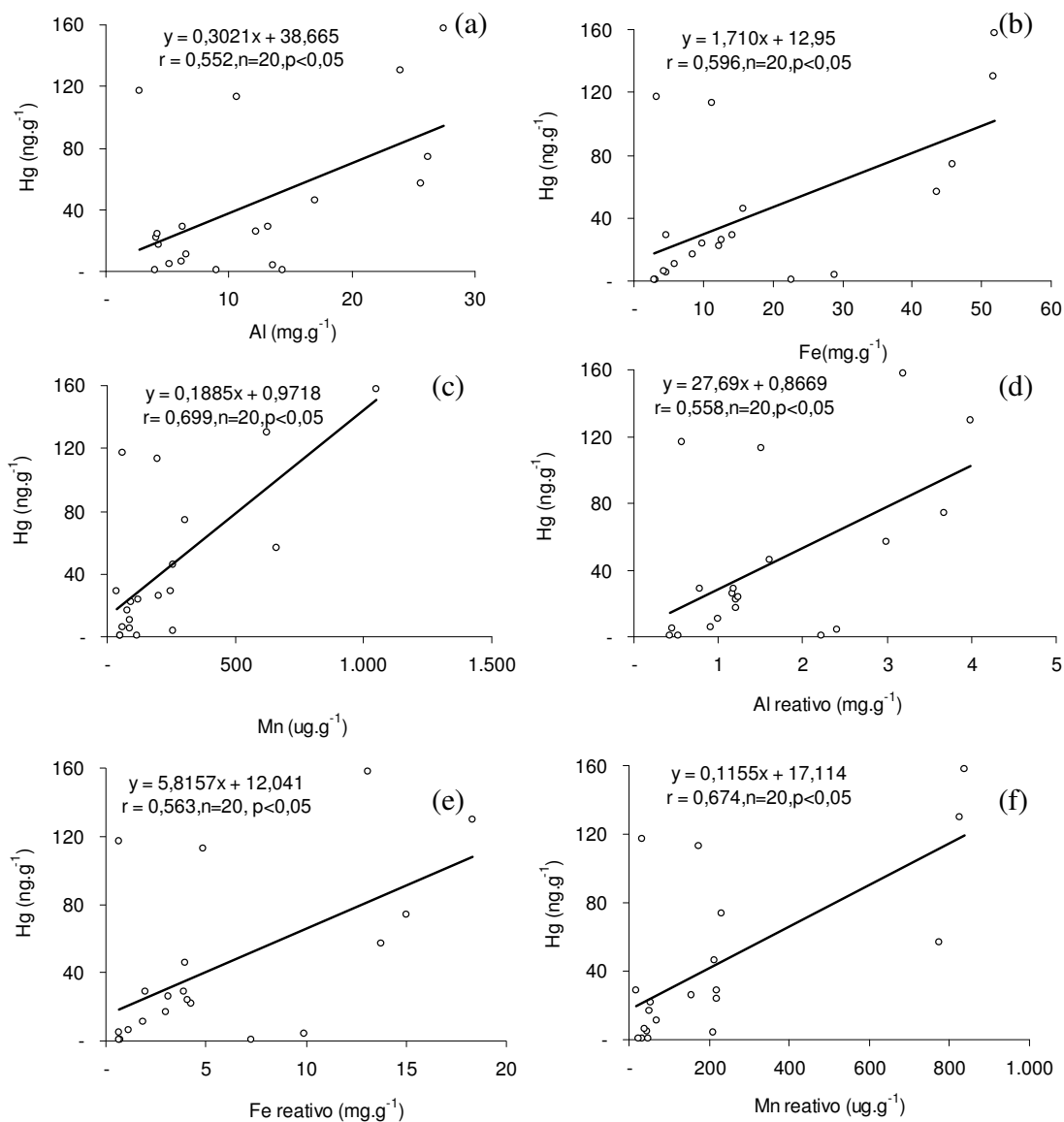


Figura 16. Regressões lineares entre Hg-Total e Al Total (a), Fe Total (b), Mn Total (c), Al reativo (d), Fe reativo (e) e Mn reativo (f) nos sedimentos das quatro regiões estudadas.

As correlações do HgT com a fração silte-argila ($r=0,867, n=20, p<0,05$) e Corg ($0,905, n=20, p<0,05$) foram significativas (Figuras 17a e 17b).

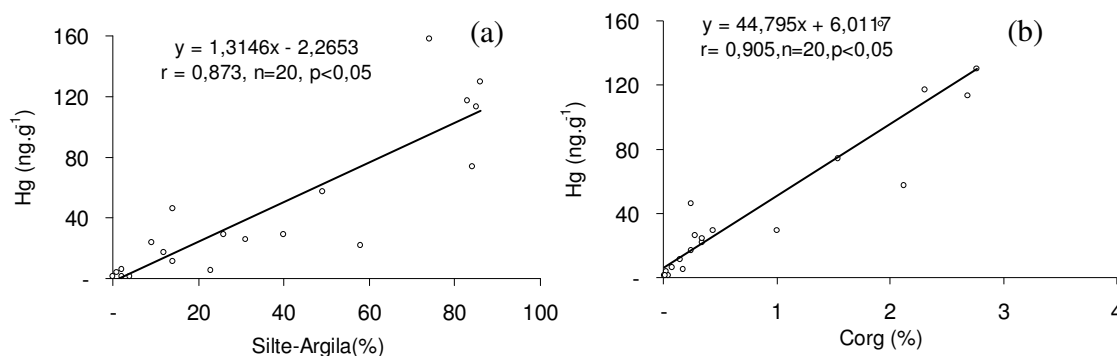


Figura 17.Regressão linear entre Hg e fração Silte-argila (a), Corg (b) nos sedimentos das quatro regiões estudadas.

6.2 Discussão

6.2.1 Al, Fe e Mn e suas frações reativas

Os valores mais elevados de Al, Fe e Mn e suas frações reativas foram observados com o aumento da fração silte-argila (Apêndice 1 e 2), o que era esperado já que partículas finas tem grande área superficial e apresentam em sua maioria substratos geoquímicos reativos. Além da influência granulométrica, acredita-se que as baixas concentrações observadas nas regiões do estuário principal e secundário, sejam devido a um efeito de diluição por consequência da influência marinha, que estes canais sofrem (Almeida & Souza,2008).

As concentrações médias dos metais Al, Fe e Mn foram comparadas aos estudos de Rangel (2008), que realizou um trabalho com os mesmos pontos de amostragem em sedimentos da fração silte-argila ($< 63 \mu\text{m}$) e com Almeida & Souza (2008), que utilizaram sedimentos com fração granulométrica menor que 2 mm, sendo estas coletas realizada entre novembro de 1999 e setembro de 2000 (Tabela 3).

Com exceção da concentração de Mn na região do Mangue, as concentrações médias para os três metais determinados por Rangel (2008) foram superiores nas quatro regiões em comparação ao presente estudo. Este resultado era esperado, levando-se em consideração que a fração analisada pelo autor foi a silto – argilosa, a qual possui maior área superficial e conseqüentemente maior capacidade de adsorver metais. Em comparação ao estudo de Almeida & Souza (2008) com o presente estudo, nota-se que as concentrações dos metais foram mais elevadas em todas as regiões, com exceção da porção fluvial onde os valores de Fe e Mn foram muito similares. Esses resultados indicam uma tendência de diminuição desses metais nos últimos anos ou a não mudança no aporte desses metais para o sistema no período em questão.

A fração reativa em HCl 1M extrai os metais que se encontram retidos nos sítios de troca catiônica, associadas a carbonatos, fracamente adsorvidos a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e associados a sulfetos principalmente em suas formas menos estáveis (amorfos) (Leventhal & Taylor,1990; Di Toro *et al.*,1990). Pode-se afirmar que os sedimentos analisados apresentam-se enriquecidos de oxihidróxidos de Mn devido à comparação das frações reativas com as concentrações totais. O Mn foi o metal que apresentou maior percentagem de óxidos seguido do Fe e do Al. Este resultado pode ser justificado pelo Mn ser um metal facilmente mobilizado em condições anóxicas ou por mudanças no pH, por outro lado se as condições são invertidas este gera um precipitado de elevada área superficial, o mesmo comportamento também é observado para o Fe, no entanto, este elemento é menos sensível em comparação ao Mn (Hylander *et al.*, 2000).

Tabela 3. Comparação das concentrações totais de Al, Fe e Mn total no sedimento com outros estudos no rio Paraíba do Sul.

Regiões	Al (%)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
Porção Fluvial	1,5±0,9 (0,4-2,7)	2,1±1,7 (1,2-5,2)	372± 385 (94-1050)	Este Estudo
	4,3 ± 56,5 (1,52-12,7)	2,4± 52,5 (0,9-6,4)	351± 48 (127-862)	Almeida & Souza (2008)
	3,1±1 (2,6-4,0)	4,0±0,2 (4,0-4,18)	638 ± 243 (237-867)	Rangel (2008)
Mangue	1,9±0,7 (1,3-2,8)	2,9±1,7 (0,5-4,6)	272 ± 224 (50 -630)	Este Estudo
	2,5±0,8 (1,8-4,0)	3,5±1,1 (1,8-4,2)	234 ±125 (66 - 853)	Rangel (2008)
	1,2±0,7 (0,8-2,4)	1,4 ± 2,1 (0,3- 5,2)	172 ±240 (52 - 606)	Este Estudo
Estuário Principal	2,8±35,3 (2,1-4,8)	2,5±92,4 (0,9-7,2)	312 ± 92 (177-900)	Almeida & Souza (2008)
	3,0±0,7 (1,8-3,6)	4,8±0,5 (4,0-5,4)	712 ±197 (512 -937)	Rangel (2008)
	0,7±0,4 (0,3-1,1)	0,8 ± 0,3 (0,3-1,1)	122 ± 65 (62-230)	Este Estudo
Estuário Secundário	4,09±59,7 (1,9-9,2)	4,48±22,6 (3,1-5,9)	421± 31 (378-707)	Almeida & Souza (2008)
	2,8±1,4 (1,1-4,5)	2,8±1,4 (4,1-5,5)	614 ± 204 (104 -795)	Rangel (2008)

Em relação às frações reativas, Almeida & Souza (2008), observaram maiores percentagens médias de Al, Fe e Mn reativos no estuário secundário (25%,47%,71%), seguido da porção fluvial (18%,48%,71%) e estuário principal (21%,56%, 65%), mesma ordem observada no presente estudo, no entanto, comparando-se os valores, as concentrações de Al e Fe foram maiores e de Mn menores. Hylander *et al.*, (2000) encontraram percentagens médias de 15% , 50% e 80 % para Al, Fe e Mn em um estudo de relações entre mercúrio e oxi-hidróxidos em sedimentos de nove lagos fluviais do Pantanal , a porcentagem média de Al está dentro da faixa obtida neste estudo (12%), sendo mais elevada para Fe (31%) e menor para Mn (96%).Vale ressaltar que o extrator do presente estudo foi diferente (HCl 1M) do extrator utilizado por Almeida & Souza (2008) (cdb-citrato, ditionato e bicarbonato) e do utilizado por Hylander *et al.*, (2000) (ácido oxálico).

6.2.2 Carbono

As concentrações mais elevadas de Corg foram observadas no mangue. Essa região apresenta uma cobertura vegetal densa, ocasionando maiores valores de Corg, pois a vegetação colabora diretamente com a incorporação deste elemento no sedimento (Lacerda *et al.*,1995, Rangel,2008). Na porção fluvial a vegetação natural foi parcialmente eliminada, o que possibilita inferir que a contribuição de Corg neste sistema seja provavelmente proveniente de pastagens e plantações de cana de açúcar (Figueiredo, 1999).

6.2.3 Mercúrio

A biogeoquímica dos ambientes de mangue propicia condições favoráveis para retenção de metais (Sadiq and Zaidi, 1994; Tam and Wong, 1995, Silva *et al.*,2003). Após alcançar estes ambientes o mercúrio tende a formar compostos insolúveis, principalmente na forma de sulfetos e complexos de matéria orgânica se ligando a superfície das partículas do sedimento, permitindo a acumulação deste elemento nesta região (Badarudeen *et al.*,1996; Harbison, 1986). Apesar deste comportamento de filtro para contaminação, processos biogeoquímicos e termodinâmicos (ex: mudanças no potencial oxi-redução nos ciclos de maré) possibilitam a redistribuição do Hg precipitado nos sedimentos (Oliveira *et al.*,2007a). Outro fato importante é que nesta região existe uma riqueza de matéria orgânica associada a altos teores de sedimentos finos, justificando as elevadas concentrações de Hg encontradas no mangue em comparação as demais regiões (Figura 14). Vários trabalhos têm relatado o mesmo padrão observado (Almeida & Souza, 2008; Silva *et al.*,2003; Oliveira *et al.*,2007a) assim como a alta variabilidade encontrada dentro desta região parece ser típica de ambientes de mangue (Harbison, 1986; Tam and Wong, 1995).

O estuário secundário e principal estão sujeitos a um possível efeito de diluição dos sedimentos de origem terrestre por sedimentos marinhos (DePaula & Mozeto,

2001), ocasionando valores mais baixos nas concentrações de Hg (Figura 14). Esta diluição ocorre devido à predominância de frações minerais grosseiras como a areia diminuindo sua área superficial e o potencial de adsorção da matéria orgânica e conseqüentemente do Hg. A maior homogeneidade observada no estuário principal com exceção do ponto 16 (Figura 2) é devido a uma maior vazão, que este canal sofre, impedindo dessa forma, o aporte dos sedimentos marinhos, (Figura 2). Vale ressaltar que o estuário secundário sofre influência direta do mangue, justificando as concentrações um pouco mais elevadas, em comparação ao estuário principal. Apesar do menor fluxo e maior influência marítima nesta região.

Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de Hg-Total (2 e 16) estão localizados em área urbana sujeita a influências antropogênicas pela proximidade de residências e indústrias, e associados aos maiores teores da fração silte-argila (Apêndice 1).

As correlações positivas significativas observadas entre o Hg-Total e Al, Fe e Mn totais e suas frações reativas (Figuras 15a,15b,15c,15d,15e e 15f) reforçam a hipótese que quando trabalha-se com o sedimento total (fração <2mm) a fração silte-argila ($d < 63\mu\text{m}$) governa a acumulação de Hg e metais formadores de óxidos (Fe,Al e Mn). O mesmo padrão foi encontrado por Almeida & Souza (2008) em sedimentos do RPS e por Roulet *et al.*,(1998) no rio Tapajós e Amazonas.

A correlação positiva entre o Hg-Total e a fração silte-argila ($r = 0,867, n = 20, p < 0,05$) indica que a distribuição de Hg nas quatro regiões estudadas está diretamente relacionada com a granulometria (Figura 16a), onde as maiores concentrações de Hg foram observadas nos sedimentos mais finos e as menores em sedimentos mais grosseiros (apêndice 1). O resultado apresentado corrobora o transporte de partículas fluviais, onde as partículas maiores (areia-grossa-média e fina) se encontram principalmente depositadas na porção fluvial, enquanto as menores partículas provavelmente são transportadas para a zona estuarina (Molisani *et al.*,1999 e Almeida *et al.*,2007).

A correlação significativa positiva do Hg-Total com o Corg sinaliza para a importância da matéria orgânica na acumulação e distribuição do Hg nos sedimentos desta área de estudo. Outros estudos em sistemas estuarinos encontraram o mesmo padrão (Almeida & Souza, 2008, Oliveira *et al.*,2007b). Esses resultados reforçam a

hipótese que a matéria orgânica e os oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn são acumulados preferencialmente na fração silto-argilosa de elevada área superficial (Almeida & Souza, 2008, Kaiser & Guggenberger, 2000)

Comparando-se as concentrações de Hg-Total deste estudo com estudos anteriores no rio Paraíba do Sul, nota-se que o intervalo está dentro da faixa encontrada por Lacerda *et al.*, (1993) (50-145 ng.g⁻¹) e Almeida & Souza (2008) (12,2 a 167 ng.g⁻¹) . No caso do último estudo, pode-se inferir que no intervalo entre as coletas (2000-2006), apesar dos vários eventos ocorridos (rejeito indústria de papel - Cataguases e bauxita -Represa Cataguases Mineradora - Mírai), não houve um incremento aparente nas concentrações de Hg. (Tabela 4)

Tabela 4. Comparação entre as concentrações de Hg-Total nos sedimentos da área estudada com outros estudos.

Descrição	Hg-Total (ng.g ⁻¹)	Comentários	Referências
rio Paraíba do Sul (RJ)	1-158	Porção Inferior d<2mm	Este estudo
rio Paraíba do Sul (RJ)	12,2-167	Bacia inferior - Itaocara a Atafona d<2mm	Almeida & Souza (2008)
rio Paraíba do Sul (RJ)	50-145	Pluma -Plataforma continental d<2mm	Lacerda <i>et al.</i> ,(1993)
rio Paraíba do Sul (RJ)	300-550	Porção Fluvial (Entre Itaocara e Campos) d<74µm	Pfeiffer <i>et al.</i> ,(1989)
rio Dagu ,China	55,4- 8779,1	Afluente do rio Haihe d<2mm	Shi <i>et al.</i> ,(2005)
Bacia do rio Madeira	50-19830	d<74µm	Pfeiffer <i>et al.</i> ,(1991)
rio Acre	18 - 184	d<2mm	Mascarenhas <i>et al.</i> ,(2004)
Pantanal Norte (MT)	45 ± 5	d<2mm	Leady & Gottgens (2001)
Média Global Folletto Médio	300	-	Salomons & Fosrtner(1984)

Os valores de Hg encontrados por Shi *et al.*,(2005) e Pfeiffer *et al.*, (1991) são mais elevados que os obtidos neste estudo. Estas concentrações são características de ambientes poluídos devido ao histórico de intensas práticas de mineração de ouro,

justificando a grande diferença em relação aos demais estudos. Por outro lado, os valores observados nos sedimentos do Pantanal Norte são considerados de níveis de base de acordo com os autores, caracterizando um ambiente não poluído (Leady & Gottgens, 2001). Com exceção de Pfeiffer *et al.*, (1989) todos os estudos no RPS estão abaixo da média global (300 ng.g^{-1}) de acordo com Salomons & Förstner (1984) (Tabela 4).

O folhelho médio é muito utilizado como base de comparação, pois se aproxima de teores de metais encontrados naturalmente em sistemas aquáticos (Salomons & Förstner 1984). As concentrações de Hg neste estudo estão abaixo da concentração do folhelho médio (300 ng.g^{-1}) (Tabela 4). Por outro lado, vários estudos têm reportado que a média mundial ("Clarke" geoquímico) e as concentrações médias de metais no folhelho são muito elevadas para representarem os níveis de base em diferentes bacias sedimentares (Marins *et al.*, 2004, Birch *et al.*, 2000). Devido aos limites de detecção dos equipamentos disponíveis e aos brancos analíticos utilizados em estudos anteriores não serem tão baixos em comparação aos disponíveis atualmente. Dessa forma, torna-se importante uma nova avaliação, estabelecendo os níveis de base para cada região.

Provavelmente as potenciais fontes antropogênicas para o Hg na bacia do RPS, seriam a atividade extrativista de ouro aluvionar desenvolvida no norte Fluminense (entre os anos de 1986 e 1987) e a utilização de fungicidas organo-mercuriais na cultura de cana-de-açúcar que perdurou pelas décadas de 70 e 80. Esta contaminação somada à contribuição natural e o aporte atmosférico pode gerar uma fonte difusa de Hg para esta bacia, através do material de origem terrestre para o canal fluvial através do escoamento superficial (Almeida & Souza, 2008).

7. Margem continental

7.1 Resultados

7.1.1 Granulometria

Os dados de granulometria na margem continental mostram que a fração silte - argila foi predominante em todas as isóbatas, apresentando médias gerais de 72% e 79% para região norte e 78% e 81% para sul nas campanhas 1 e 2, respectivamente, seguido das frações de areia fina e média (Figura 18).

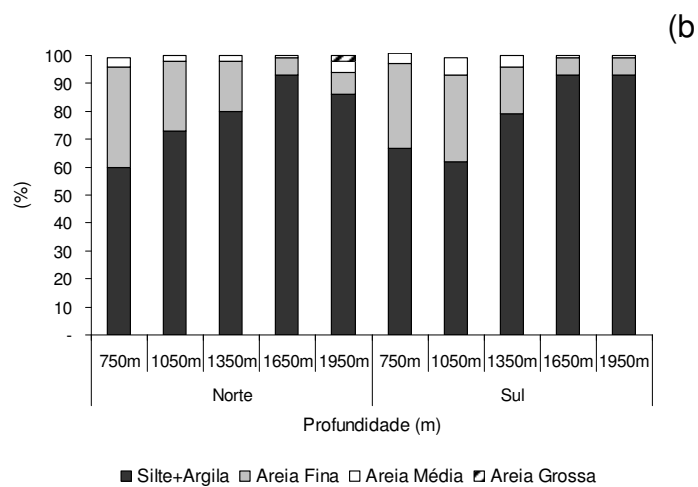
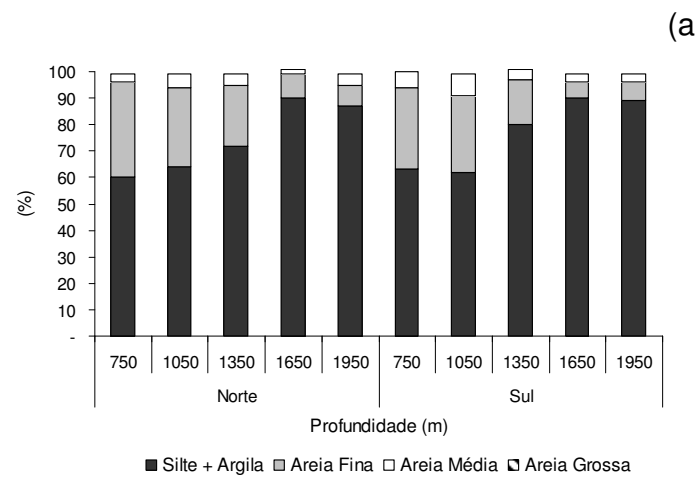


Figura 18. Granulometria das isóbatas para a área estudada na campanha 1 (a) e campanha 2 (b).

7.1.2 Carbonato

O teor de carbonato apresentou um discreto aumento relacionado às isóbatas para as duas regiões nas duas campanhas sendo as maiores concentrações observadas na isóbata de 1950m (Figura 19). Cabe ressaltar, no entanto, que durante a primeira campanha este padrão de enriquecimento não foi muito evidente, pois os teores estiveram sempre próximos a 30% entre 750 e 1650m, com um aumento na isóbata de 1950m como encontrado na segunda campanha (~45%).

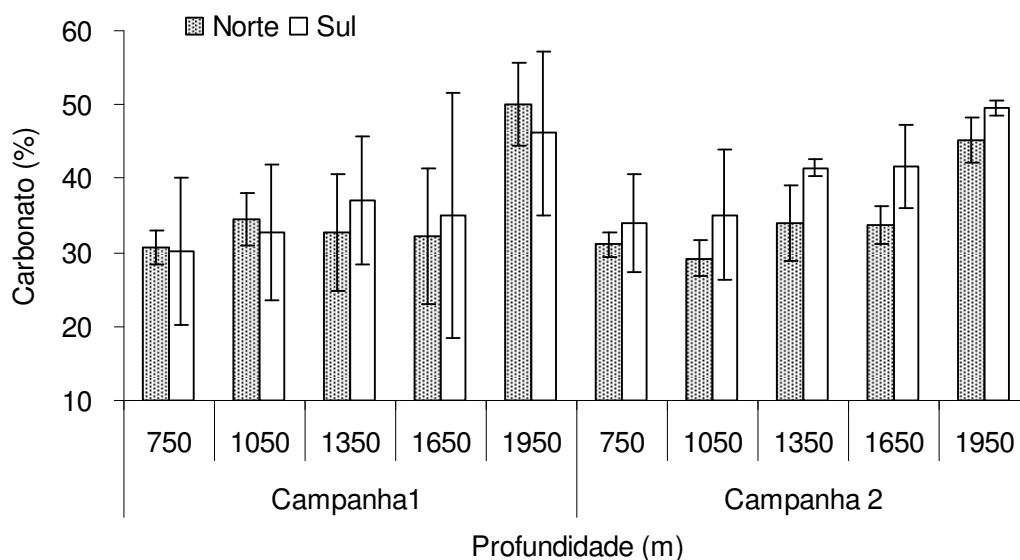


Figura 19. Concentrações médias de carbonato nos sedimentos da Bacia de Campos, RJ.

7.1.3 Carbono Orgânico

As concentrações de carbono orgânico nas duas campanhas variaram de 5 a 8 mg.g^{-1} para a região sul e 5 a 9 mg.g^{-1} para a região norte. O carbono orgânico

apresentou uma leve tendência de aumento da concentração com o aumento da profundidade apenas na região norte da campanha 2 , com exceção da isóbata de 1950m . Na região sul das duas campanhas, assim como na região norte da campanha 1 os valores de carbono orgânico foram oscilantes ao longo das isóbatas (Figura 20).

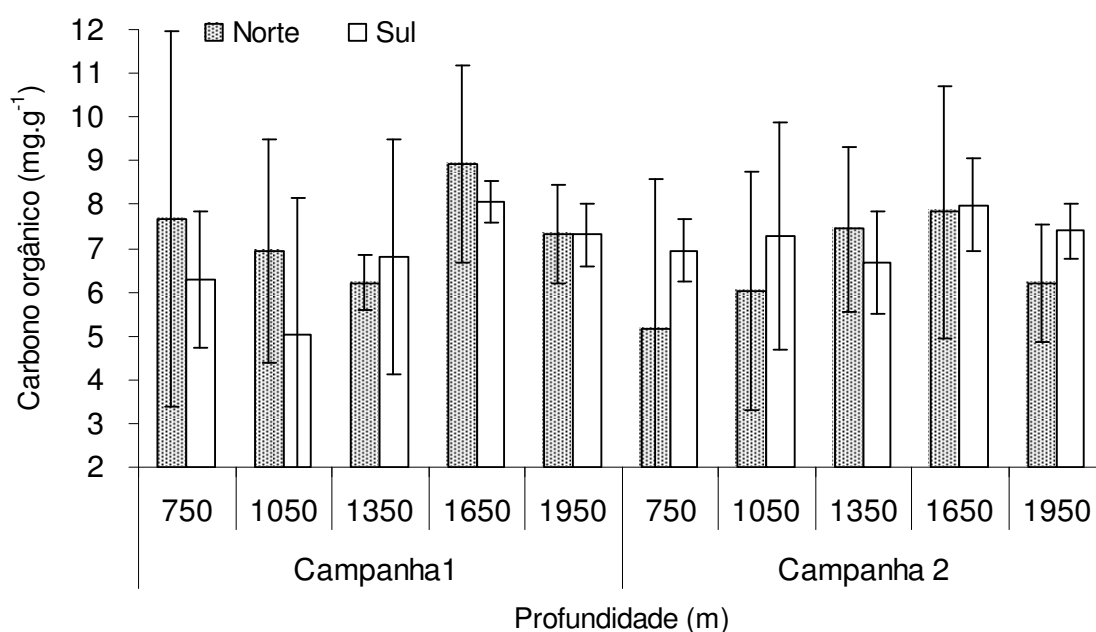


Figura 20. Concentrações médias de carbono orgânico nos sedimentos da Bacia de Campos, RJ.

7.1.4 Al, Fe e Mn e suas frações reativas

A tabela 5 apresenta as concentrações dos metais Al, Fe e Mn e suas frações reativas. A abundância absoluta dos metais (total) apresentou-se distribuída Al>Fe>Mn para as duas campanhas. Entre as campanhas 1 e 2, houve um aumento das concentrações de Al para a região sul e uma diminuição para a região norte. O Mn apresentou os maiores valores médios na Campanha 1, enquanto o Fe obteve

concentrações muito próximas entre as regiões norte e sul (Campanha 1 e Campanha 2). Todos os metais reativos apresentaram as maiores concentrações na região norte (Al 114 e 168 $\mu\text{g. g}^{-1}$; Fe 263 e 363 $\mu\text{g. g}^{-1}$; e Mn 159 e 197 $\mu\text{g. g}^{-1}$), campanha 1 e 2, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5. Concentração média, mediana, máximo, mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação de Fe, Mn e Al nas frações total e reativa.

		Al (Total) (mg.g^{-1})	Fe (Total) (mg.g^{-1})	Mn (Total) ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Al (Reativo) ($\mu\text{g. g}^{-1}$)	Fe (Reativo) ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Mn (Reativo) ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Campanha 1	Norte						
	Média	29	15	254	114	263	159
	Mediana	26	14	250	117	268	151
	Máximo	50	23	458	169	359	330
	Mínimo	11	7	155	55	150	80
	DP	14	6	83	31	53	54
	CV(%)	47	40	33	27	20	35
	Sul						
	Média	22	17	298	102	226	142
	Mediana	21	16	275	107	223	153
	Máximo	42	28	945	137	329	229
	Mínimo	11	10	1120	34	136	58
	DP	7	5	166	26	47	50
	CV(%)	33	30	56	26	21	36
Campanha 2	Norte						
	Média	17	15	220	168	363	197
	Mediana	15	15	217	159	366	191
	Máximo	35	21	374	281	595	315
	Mínimo	12	10	121	79	186	96,8
	DP	5	3	62	56	109	59,5
	CV (%)	30	19	29	33	30	30
	Sul						
	Média	25	16	218	137	268	175
	Mediana	23	15	206	141	261	166
	Máximo	45	25	407	202	395	314
	Mínimo	8	9	121	69	149	70
	DP	10	4	79	34	67	64
	CV(%)	43	27	36	25	25	37

7.1.5 Mercúrio Total

As concentrações de Hg-Total nos sedimentos estudados variaram de 10,4 a 23,4 ng.g^{-1} (Norte) e 14,3 a 26,5 ng.g^{-1} (Sul) na Campanha 1 e 13,5 a 26,7 (Norte) e 13,5 a 24,1 (Sul) na Campanha 2. Foi observado um aumento das concentrações de Hg com a profundidade nas duas campanhas para ambas as regiões (Figura 21).

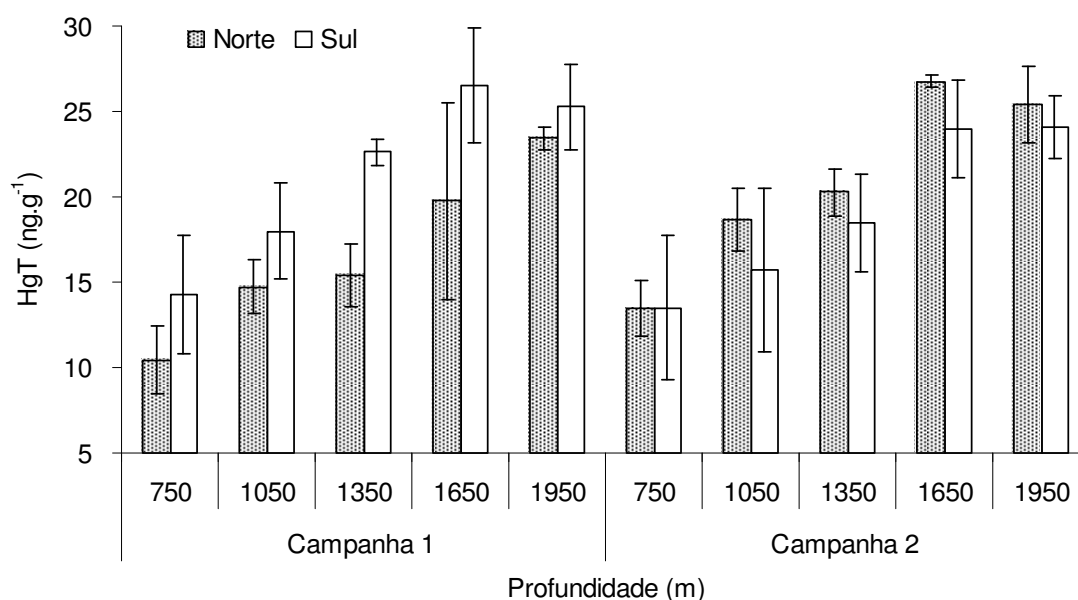


Figura 21. Concentrações médias de Hg-Total por isóbata nos sedimentos da Bacia de Campos, RJ.

A concentração de Hg na região norte da Campanha 2 se mostrou mais elevada em comparação a Campanha 1, um padrão inverso foi encontrado para a região sul, onde as concentrações diminuíram.

As correlações do Hg-Total com suportes geoquímicos mostram uma estreita associação do HgT com o tamanho das partículas e os suportes geoquímicos inorgânicos (Al e Mn Reativos), (Figuras 22c, 22a, 22b, respectivamente). A fração silte-argila apresentou o maior coeficiente de correlação enquanto as formas reativas de Al e Mn mostraram menor força, embora todos tenham tido o mesmo nível de significância (Figura 22).

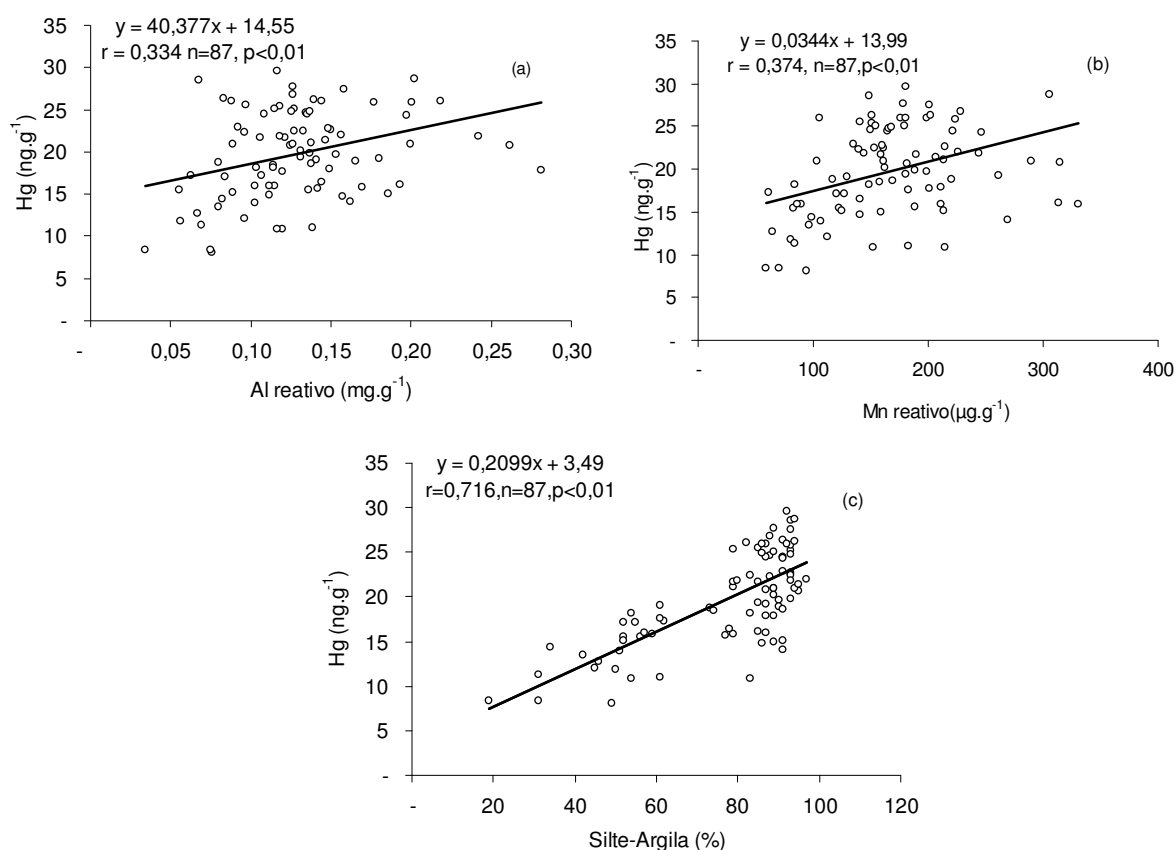


Figura 22. Regressão linear entre Hg-Total e Al reativo (a); Hg-Total e Mn reativo (b); Hg-Total e Silte-argila (c) nos sedimentos profundos da Bacia de Campos.

7.1.6 Fracionamento do Hg

De acordo com os dados do fracionamento, verificou-se que a maior parte do mercúrio determinado foi extraída da fração fracamente ligada (60 a 70%), sendo a fração fortemente ligada menos representativa (30 a 40%). Este padrão foi observado nas duas campanhas para ambas regiões. Não havendo nenhuma tendência entre as isóbatas, como apresentado na distribuição de Hg-Total (Figuras 23a, 23b, 24a e 24b).

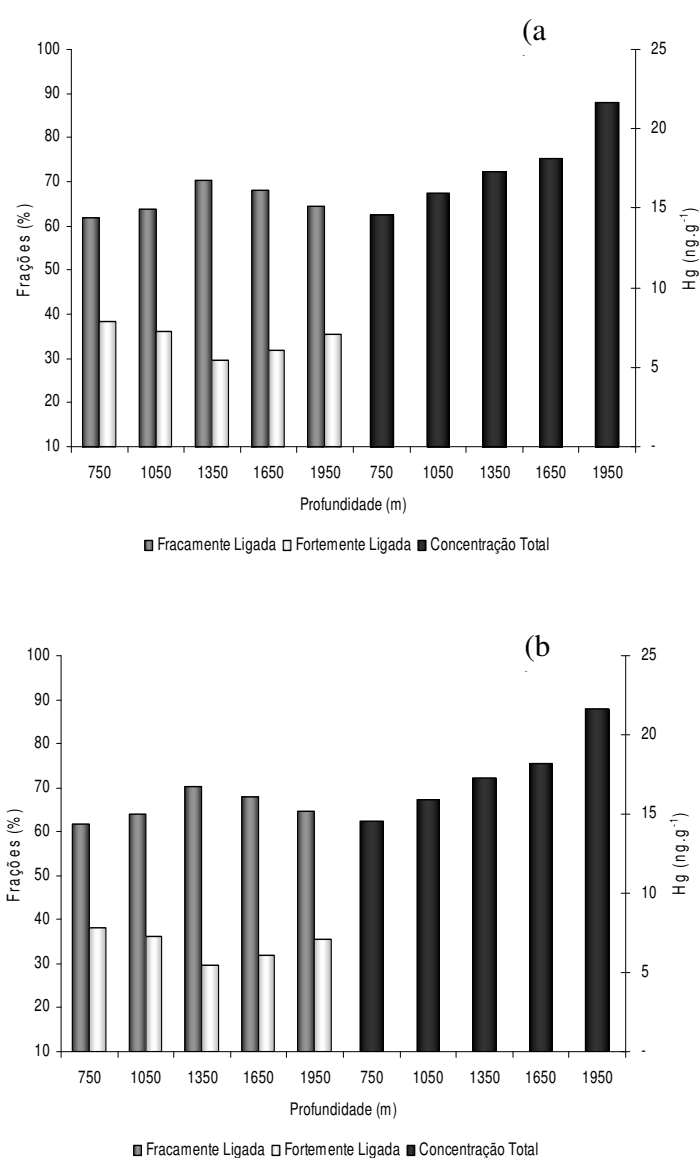


Figura 23. Fracionamento do Hg nos sedimentos da Campanha 1 na área Norte (a) e na área sul (b).

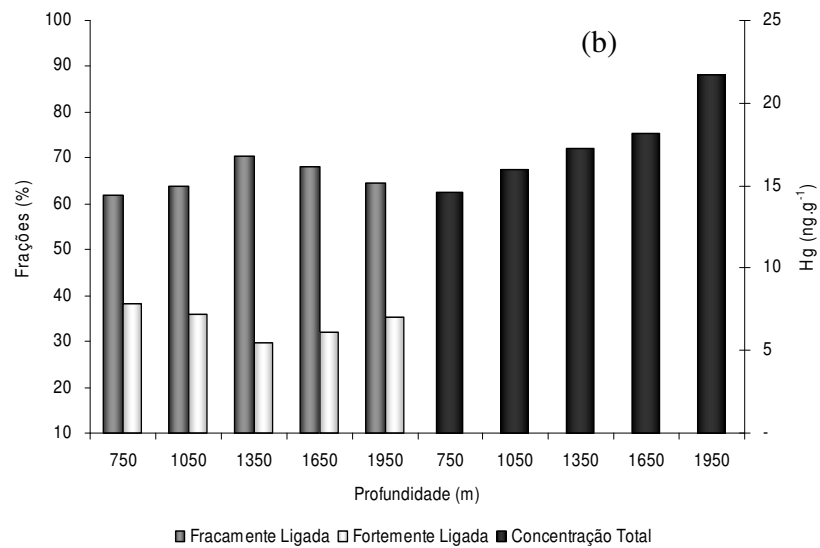
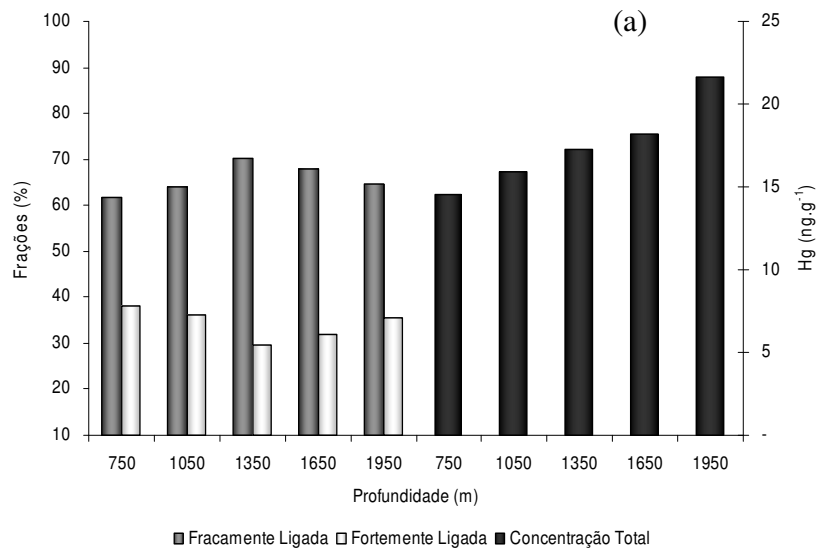


Figura 24. Fracionamento do Hg nos sedimentos da Campanha 2 na área Norte (a) e na área Sul (b).

7.1.7 Carbono e Mercúrio

Regressões lineares foram realizadas com o objetivo de verificar qual suporte geoquímico é mais influente na distribuição do Hg na região estudada. Foi observado correlações positivas significativas entre o Hg reativo e o COD hidrolisado ($r=0,561$, $n=20$, $p<0,05$), Hg reativo e o carbonato e o Hg residual e CO residual ($r=0,479$, $n=20$, $p<0,05$) (Figuras 25a, 25b e 25c respectivamente).

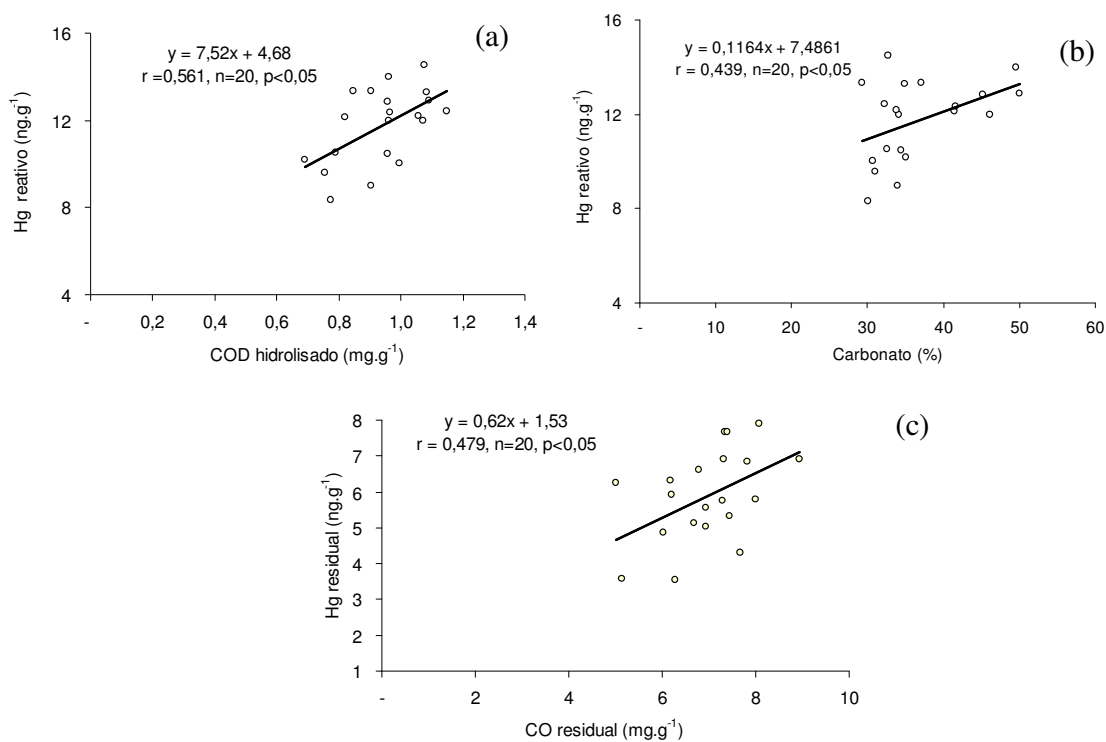


Figura 25. Regressão linear entre o Hg reativo e COD hidrolisado (a), Hg reativo e carbonato (b) e Hg residual e CO residual (c).

7.2 Discussão

7.2.1 Suportes Geoquímicos

O enriquecimento da fração silte-argila com o aumento da profundidade é comum em áreas de turbidito, como é o caso da região em estudo. Esse padrão está associado ao transporte de material fino e de baixa densidade a longas distâncias (Di Leonardo *et al.*,2006, Kontas,2006). Da mesma forma que a fração silte-argila o carbonato também apresentou este comportamento ao longo das isóbatas. Abílio *et al.*,(2006) encontraram um resultado similar para o carbonato em sedimentos da Bacia de Santos. Em adição Carvalho *et al.*, (2005), encontraram altos teores de carbonato, variando de 23 a 99%, para sedimentos da região oceânica de Rio de Janeiro, utilizando o mesmo extrator (HCl 1M), através do projeto REVIZEE (Programa Recursos Vivos da Zona Econômica Exclusiva). De acordo com a autora a abundância de carbonato é devido à intensa atividade de algas calcárias associadas a outros organismos que encontram na plataforma continental norte e nordeste brasileira, condições favoráveis ao seu desenvolvimento. Além disso, os altos teores de carbonato dos sedimentos de algumas regiões oceânicas podem ser resultantes da abundância de algumas espécies de organismos como foraminíferos coccolitoforídeos e de fragmentos de conchas que se depositam como carbonato de cálcio (Santos, 1993 *apud* Carvalho *et al.*,2005)

Por outro lado, o carbono orgânico apresentou essa distribuição com o aumento da profundidade apenas na região Norte da campanha 2, com exceção da isóbata de 1950m. De acordo com estudos realizados na mesma região as análises da composição isotópica do carbono orgânico e nitrogênio não mostraram diferenças espaciais significativas, tanto ao longo das isóbatas quanto no eixo Norte e Sul ($\delta^{13}\text{C} = -21,1 \pm 0,40\%$ e $\delta^{15}\text{N} = 7,10 \pm 1,00\%$; $\delta^{13}\text{C} = -21,1 \pm 0,50\%$ e $\delta^{15}\text{N} = 7,70 \pm 1,50\%$,

respectivamente) (Rezende *et al.*,2006), corroborando com os resultados observados. Um aspecto a ser ressaltado é que esta composição isotópica de carbono é típica para fitoplâncton de origem marinha

O padrão observado para o carbonato e carbono orgânico, juntamente com alguns dados biológicos, remete a existência de processos paleoceanográficos distintos ao longo do Holoceno, pois estes elementos têm sido utilizados como marcadores de reconstrução da produtividade primária em regiões oceânicas (Mello e Sousa *et al.*,2006) . Nesta mesma região a comunidade de foraminíferos demonstrou a existência de dois ambientes sendo denominados como talude médio (750 a 1050m) e inferior (1350 a 1950m) (Mello e Sousa *et al.*,2006). As mudanças das espécies nos perfis analisados para a mesma região estudada apontam para uma sazonalidade no fornecimento de matéria orgânica, sendo caracterizada por ambientes ricos em oxigênio, sob fortes correntes e águas tipicamente oligotróficas. Estes resultados chamam atenção, principalmente para os estudos que abordam processos recentes nestas regiões oceânicas onde dificilmente encontram-se as respostas das variações anuais nos sedimentos superficiais como no presente estudo. Esta variação só será percebida em amostras de sedimentos estratificadas com uma abordagem integrada da química dos sedimentos com alguns descritores biológicos como descrito acima.

Em relação aos metais, as concentrações totais do Al, Fe e Mn estão acima dos valores observados na plataforma continental a cerca de 200 metros de profundidade para Bacia de Campos: Al ($4,8 \text{ mg.g}^{-1}$), Fe ($4,5 \text{ mg.g}^{-1}$) e Mn ($74 \mu\text{g.g}^{-1}$)(Rezende *et al.*,2002).Esta diferença possivelmente está relacionada ao nível de base da região estudada bem como a granulometria, já que foi observado um maior teor de silte-argila com o aumento profundidade (Siqueira,2006). Por outro lado estes valores estão muito abaixo quando comparados a rocha sedimentar: Al (92 mg.g^{-1}), Fe (47 mg.g^{-1}) e Mn ($850 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Forstner & Wittman,1983). Dessa forma, esses resultados parecem sugerir uma baixa contribuição do aporte continental, devido aos valores serem considerados baixos, principalmente em comparação aos valores do estuário principal e secundário (figuras 11, 12 e 13).

A presença de Cânions e a variação físico-química podem proporcionar a mudança de fase dos elementos aumentando sua reatividade no ambiente, isso pode justificar a diferença para as frações reativas dos metais observados entre as regiões

Norte e Sul. Além disso, determinadas mudanças nas condições físico-químicas podem liberar metais fracamente ligados aos sedimentos de fundo para a coluna d'água enquanto, outras podem favorecer a precipitação destes metais que pode explicar a variação observada no presente estudo.

Marinoni *et al.*,(2000) utilizando a mesma metodologia do presente estudo (HCl 1M), estudaram a geoquímica e a composição mineralógica em sedimentos superficiais ricos em carbonato (30 a 90%) na região oceânica SE do Chile (de 40 a 1000m). Neste trabalho os autores analisaram vários elementos (ex. Fe, Mn, Sr, Ca e Mg) e os baixos níveis de Mn e Fe na fase móvel (ex. extraído em HCl 1,0M), apontam para a possibilidade de uso destes elementos como indicadores do baixo grau de influência das fontes continentais na fase detrítica dos sedimentos.

7.2.2 Mercúrio Total no Sedimento

Os valores de Hg-Total encontrados no presente estudo estão dentro das concentrações consideradas como nível de base para sedimentos da costa do sudeste do Brasil, os quais tipicamente variam de 10 a 50 ng g⁻¹(Rezende *et al.*,2002, Marins *et al.*,1998). Estas variações, no entanto, despertam a necessidade de se iniciar uma abordagem mais ampla para a determinação adequada dos níveis de base regional para a Bacia de Campos.

Levando-se em consideração que a taxa de sedimentação é baixa neste ambiente, e que a fração analisada foi de 0 a 2 cm de profundidade, de forma que as concentrações observadas refletem não só os processos atuais, mas integram variações que vem ocorrendo na área de estudo a centenas de anos. Deve-se considerar que o espaço de tempo entre as duas coletas foi pequeno para causar um aporte de material natural capaz de promover alterações na qualidade dos sedimentos,o que pode explicar a baixa variação observada no presente estudo. Entretanto, caso variações expressivas fossem observadas, sugeririam um possível aporte antropogênico. As afirmações quanto à taxa de sedimentação foram realizadas considerando-se a taxa deposicional no campo Marlim leste da Bacia de Campos que foi estimada em 1,10 cm Ka⁻¹ (centímetros por cada mil anos)(Oliveira *et al.*,2007c) e

no talude da Bacia de Campos, onde a taxa variou de 1,04 a 1,81cm/1000 anos (Vicalvi,1997).

Foi observado um aumento das concentrações de Hg-Total com o aumento da profundidade nas duas campanhas para ambas as regiões (Figura 18), este comportamento reflete a distribuição granulométrica, onde ocorre um processo de acumulação natural de sedimentos finos com o aumento da profundidade. O conhecimento da distribuição e especiação do mercúrio em águas oceânicas evidencia concentrações crescentes dos compostos de mercúrio metilado na água do mar abaixo da termoclina (Mason & Fitzgerald,1990).Esta evidência sugere que uma vez atingindo as regiões abaixo da termoclina, seu transporte a regiões mais profundas seja possível justificando um possível aporte para os sedimentos. Por outro lado, estudos realizados na coluna d'água da margem continental Européia observaram concentrações médias de 2pM/L na profundidade de 2000m, não sendo observadas diferenças significativas no gradiente até 4.500m. Em adição, os autores justificam que não houve influência continental de rios, devido a processos de sedimentação e reciclagem atmosférica nos estuários e em áreas perto da costa, sendo a deposição atmosférica a principal fonte para esta área (Cossa *et al.*,2004).

Fatores como morfologia do sedimento (ex: turbiditos e bioturbação) e diferenças no relevo, podem ter influenciado a diferença de concentração de Hg entre as regiões, já que esse é um ambiente de margem continental com presença de vários Cânions (Região Norte) e Platôs (Região Sul) que apresentam diferenças abruptas de declividade. No entanto, deve-se considerar que os valores entre norte e sul para as duas campanhas foram muito próximos (Figura 18).

A composição física dos sedimentos mostrou um enriquecimento significativo da fração silte-argila em direção a maiores profundidades, justificando o aumento das concentrações de Hg. Foi observado no presente estudo, que cerca de 70% de Hg-Total se encontrava associado à fração reativa (HCl 1M) e apenas 30% na fração residual. Nesta fração reativa, o mercúrio pode ter como origem associações principalmente as fases trocáveis, redutíveis, oxidáveis e carbonáticas como principal suporte geoquímico, uma vez que, o carbono orgânico hidrolisado por esta solução é inferior a 5%, denotando a esse suporte uma característica refratária (Rezende *et al.*,2006).

Através da análise de correlação pode-se obter informações sobre a similaridade de fontes, bem como do comportamento ambiental dos metais (Jesus *et al.*, 2004). Foi observado apenas correlação positiva significativa do Hg-Total com o tamanho das partículas e os suportes geoquímicos inorgânicos (Al e Mn Reativos). Segundo Förstner & Wittman (1983), os oxi-hidróxidos de Mn são carreadores importantes de numerosos elementos-traço influenciando decisivamente a química dos sedimentos marinhos durante os processos diagenéticos recentes. Além disso, Mn reativo geralmente serve como bom indicador das condições redox que predominam nos sedimentos (Gagnon *et al.*, 1997). As demais correlações realizadas não foram significativas para este estudo a saber: Hg-Total e Fe-Total; Hg-Total e Mn-Total; Hg-Total e Al-Total e Hg-Total; Fe reativo e Hg-Total; Hg-Total e carbonato e Hg-Total e Corg.

Um dos aspectos que deve ser considerado nas abordagens ambientais é que o papel dos suportes geoquímicos pode mudar de importância dependendo das condições de meio, ou seja, força iônica, quantidade e qualidade da matéria orgânica e condições redox. Todas estas condições influenciam a estabilidade e equilíbrio termodinâmico dos elementos em uma determinada condição ambiental. Assim, alguns exemplos podem ser apresentados quanto às mudanças das associações com os suportes geoquímicos em diferentes condições ambientais.

Na Plataforma Continental da Bacia de Campos e na região costeira, um ambiente oxidante, com diferentes teores de Corg, carbonato total, fração silte-argila e concentrações totais de Al e Fe os autores observaram associações entre o Hg-Total e os suportes descritos acima que demonstram a complexidade da geoquímica do Hg (Lacerda *et al.*, 2004). Na área costeira o Hg -Total se correlacionou positivamente com todos os suportes exceto carbonato, enquanto nas duas áreas da Plataforma Continental houve uma discreta correlação positiva com Corg e silte-argila, enquanto, o Fe apresentou tendências opostas nas duas regiões estudadas.

Em outro estudo realizado na Baía de Sepetiba foram encontradas correlações negativas do Hg com o carbono orgânico e o Mn-Total (Marins *et al.*, 1998). Por outro lado, foi observada uma forte correlação com o Fe-Total, que foi confirmado como o principal suporte geoquímico para Baía de Sepetiba pela extração seqüencial realizada no estudo. De acordo com Perin *et al.*, (1997) a matéria orgânica possui uma

importância secundária na retenção/complexação de metais em sedimentos salinos, comparada àquela exercida pelos óxidos e hidróxidos de Mn/Fe e os sulfetos. Este comportamento pode estar ocorrendo nos sedimentos deste estudo, onde a correlação do carbono orgânico com o Hg-Total foi pouco significativa, principalmente se considerarmos que o carbono orgânico presente nestas amostras demonstrou baixa reatividade em meio ácido e alcalino onde a porção residual para ambos extratores foi de aproximadamente 95% (Rezende *et al.*,2006).

O alumínio e o ferro têm sido amplamente utilizados como elementos normalizadores (Förstner & Wittman,1983; Aloupi & Angelidis,2001). A partir da normalização é possível inferir sobre a origem do Hg. A razão HgT/Al-residual utiliza o Al calculado pela diferença entre o Al-Total e o Al reativo, o qual representa a quantidade de alumino-silicatos (minerais primários) com origem no intemperismo. A razão do Hg-Total/Al-residual foi maior em comparação as médias globais (crosta, sedimentos, folhelho médio e solos) (Salomons & Förstner,1984). As razões dos sedimentos do RPS no presente estudo foram maiores em comparação aos sedimentos da margem continental (Tabela 6).

Tabela 6. Taxas elementares nos sedimentos da margem continental da Bacia de Campos no MPS e sedimentos do rio Paraíba do Sul.

Identificação	(Hg/Al residual) x10 ⁶	(Hg/Al reativo) x10 ⁶	(Hg/Fe reativo) x10 ⁶	(Hg/Mn reativo) x10 ⁶	(Hg/C) x10 ⁶	(Al/(Fe+Al)) reativo
		Sedimento RPS (Este Estudo)				
Porção fluvial	4,38 (2,32-7,61)	28,6 (18,1- 49,4)	8,92 (5,11-12,1)	222 (132-408)	9,70 (6,43 -18,4)	0,62 (0,33-0,82)
Mangue	4,49 (0,9-6,6)	26,4 (6,40-37-6)	6,77 (2,50-8,2)	494 (146-1186)	3,93 (2,61-5,11)	0,84 (0,70-0,91)
Estuário Secundário	3,62 (4,61-8,11)	26,4 (1,70- 19,4)	4,96 (1,40-5,91)	145 (29,1 -328)	6,51 (2,51 -13,3)	0,93 (0,71-0,92)
Estuário Principal	2,01 (0,10-6,51)	26,4 (1,9-32,6)	4,22 (1,32-7,11)	106 (29,1 - 157)	6,91 (4,61-10,0)	0,91 (0,80-0,90)
Sedimento Margem Continental (Este estudo)	1,13 (0,32-4,22)	1,01 (0,31-2,51)	1,34 (0,57-3,27)	1,27 (48,2- 280)	3,43 (1,04-8,64)	0,30 (0,40-0,18)
MPS (Rio Paraíba do Sul) (a)	0,62 (0,18 - 2,59)	1,28 (0,34 - 2,43)	2,64 (0,71 - 4,61)	81,5 (17,6 - 142)	0,39 (0,17 - 2,59)	0,68 (0,58-0,78)
Sedimento (Rio Paraíba do Sul)(a)	0,54 (0,08 - 2,23)	0,91 (0,46 - 1,86)	3,55 (0,42 - 10,1)	60,8 (22-120)	0,52 (0,17-1,42)	0,63 (0,37-0,94)
Média Global (b)						
Crosta Terrestre	0,082					
Sedimentos	0,20 - 0,35					
Folhelho médio	0,28 - 0,30					
Solos	0,11 - 0,20					

a) Almeida,2004 ; b) Dados compilados de Salomons & Forstner,1984.

A Porção Fluvial e o Mangue obtiveram razões elementares maiores em comparação aos Estuários, indicando origem, e um processo de retenção do Hg no manguezal. Em seguida, nos estuários principal e secundário, ocorre uma redução das razões elementares indicando processos de desorção do Hg dos sedimentos de fundo, o qual na coluna d'água tende a se associar as frações coloidais (Almeida *et al.*, 2007). De acordo com estes resultados pode-se inferir que existe uma diminuição de concentração de Hg na direção continente-oceano, e isto ocorre devido aos processos de sorção durante o transporte e sedimentação. (Tabela 6).

As razões (Hg-Total/Al-residual)x10⁶, (Hg-Total/Mn-reativo)x10⁶ e (Hg-Total/Corg)x10⁶ para a margem continental foram maiores em comparação ao material particulado em suspensão (MPS) e ao sedimento do rio Paraíba do Sul (Almeida, 2004), com exceção das razões (Hg-Total/Fe-reativo)x10⁶ e {Al-Total/(Fe+Al-reativo)} x10⁶ (Tabela 6). No entanto, quando compara-se os resultados da margem continental

com os resultados de Almeida (2004) podemos considerar duas hipóteses sobre o enriquecimento geoquímico, a saber: 1) A primeira está associada a uma diminuição da concentração de Al no gradiente continente – margem continental quando comparada às concentrações do Hg, e não somente ao enriquecimento do Hg; e 2) A segunda estaria associada ao extrator da fração reativa dos metais utilizado neste estudo (HCl 1M), que difere do utilizado por Almeida (2004), no rio Paraíba do Sul (cdb-citrato, ditionato e bicarbonato) (Lechler *et al.*, 1997) (Tabela 6).

Outro aspecto a ser considerado em relação ao transporte de metais na interface continente e oceano é o tamanho das partículas e reatividades dos colóides. Neste caso, em estudo realizado no rio Paraíba do Sul (Almeida *et al.*, 2007) ficou caracterizado entre o período de baixa e alta vazão que o principal agente transportador é o material particulado em suspensão fino (MPS) ($0,1 \mu\text{m} < \text{MPS}_{\text{fino}} < 0,63 \mu\text{m}$) variando de 68 a 96% da concentração de Hg na base volumétrica. No entanto, quando comparamos os resultados por massa de material separado em cada fração, observamos que a concentração de Hg na fração coloidal (FC) ($1 \text{kD} < \text{FC} < 0,1 \mu\text{m}$) é 5 vezes mais enriquecida ($\sim 600 \text{ng.g}^{-1}$) (Almeida *et al.*, 2007). Embora uma parcela deste material possa ser removida das águas na região estuarina, uma parcela poderá estar atingindo regiões mais distantes da costa. Esta evidência foi confirmada por Souza (2008), através de isótopos de rádio, com um alcance de até 32 Km da costa. No entanto, é pouco provável que o RPS tenha uma contribuição efetiva nas concentrações de Hg encontradas nos sedimentos da margem continental, sendo a deposição atmosférica, os processos diagénéticos do sedimento e as erupções vulcânicas as principais fontes de Hg para esta área de estudo. Além disso, nossos resultados não suportam evidências para afirmar que as atividades petrolíferas estejam influenciando essas concentrações, já que também não existe um incremento significativo de Hg que justifique o enriquecimento por essas atividades.

Tabela 7. Comparação entre as concentrações de HgT nos sedimentos da área estudada com outros estudos.

Descrição	Hg total (ng.g ⁻¹)	Profundidade (m)	Comentários	Referências
Bacia de Campos	10,4-26,8	750-1950	Margem continental	Este estudo
Bacia de Campos	< 70	900	Plataforma continental	Pozebon <i>et al.</i> , 2004
Bacia de Campos	11,5- 80	95-110	Plataforma continental	Lacerda <i>et al.</i> , 2004
Rio Paraíba do Sul -Bacia de Campos	145 - 30	10-1000	Pluma do rio - Estuário	Lacerda <i>et al.</i> , 1993
Rio Paraíba do Sul	12,2 -167	0 - 10	Bacia inferior-Itaocara a Atafona	Almeida & Souza (2008)
Golfo do México	48 - 558	----	100m dos campos de extração de petróleo	Trefry <i>et al.</i> ,2007
Golfo do México	11 a 92	----	Distante dos campos de extração de petróleo	Trefry <i>et al.</i> ,2007
Mar Mediterrâneo	12 -447	910-4063	Leste e Oeste da Bacia do Mediterrâneo	Ogrinc <i>et al.</i> ,2007
Antártica	12	5 -300	Plataforma Continental	Bargagli <i>et al.</i> , 1998

Outros estudos realizados na Bacia de Campos encontraram concentrações de Hg menores que 70 ng.g⁻¹, em sedimentos coletados a profundidade de 900 m (Pozebon *et al.*,2004), e entre 13 a 80 ng.g⁻¹ para sedimentos da plataforma continental (Lacerda *et al.*,2004) e de 145 a 30 ng.g⁻¹ no gradiente da pluma do rio a plataforma continental (Lacerda *et al.*,1993). Ogrinc *et al.*, (2007), encontrou altas concentrações, de Hg em sedimentos profundos na bacia do Mar Mediterrâneo, superiores a do presente estudo, entretanto deve-se ressaltar que esta área possui depósitos naturais de cinábrio e atividades vulcânicas e geotérmicas freqüentes (Bernard & Buffoni,1981). Por outro lado, os valores encontrados em sedimentos da Antártica, onde segundo o autor, a provável entrada de Hg se dá através de emissões vulcânicas regionais e entradas atmosféricas (Bargagli *et al.*,1998), estão dentro das concentrações observadas neste estudo (Tabela 7).

7.2.3 Fracionamento do Hg

Através do fracionamento é possível avaliar o potencial de remobilização dos metais, e conseqüentemente sua disponibilidade para interações com a água e organismos aquáticos (Lecher *et al.*, 1997). O mercúrio, cuja extração indica uma maior ocorrência na fase residual, não representa risco ao meio ambiente, pois não estaria disponível às reações de oxi-redução e solubilização. Por outro lado, o mercúrio cuja extração indica predominância das fases oxidável, redutível e lixiviável (fracamente ligado) representa um risco crescente ao meio ambiente, pois é sensível a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxiredução da água (Tessier *et al.*, 1979; Sakamoto *et al.*, 1995; Lecher *et al.*, 1997). De acordo com os resultados obtidos neste estudo, a maior parte do mercúrio se encontra na porção fracamente ligada, indicando que esta fração está disponível para a biota, e a menor parte encontra-se na fase residual (fortemente ligada) não representando risco para o ambiente (Figura 23 e 24). A fase residual está associada principalmente a frações de silicatos, os quais são considerados substâncias refratárias (Lecher *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 2007a; Sakamoto *et al.*, 1995).

Sakamoto *et al.*, (1995), encontraram em sedimentos marinhos da Baía de Kagoshima/Japão, o Hg ligado predominantemente a fração fracamente ligada (90%), sendo associado principalmente a sulfetos (71%), no entanto, o autor observou uma pequena porcentagem de matéria orgânica e uma abundância de enxofre em sua área de estudo.

Em adição, outros trabalhos também observaram menores concentrações na fase residual (Barrocas & Wasserman, 1998; Marins *et al.*, 1998 e Lecher *et al.*, 1997) mesmo padrão observado no presente estudo.

7.2.4 Hg e Carbono

A adsorção de Hg em sedimentos pode ser influenciada pelo carbono, devido a uma forte afinidade entre estes elementos (Yin *et al.*, 1996; Jing *et al.*, 2007). A

complexação do mercúrio com a matéria orgânica dissolvida aumenta a solubilidade e a estabilidade do mercúrio nas águas, favorecendo sua incorporação no ecossistema aquático (Paraquetti *et al.*, 2004). As regressões lineares significativas entre o Hg reativo e o carbono orgânico e o carbonato sugere que não existe diferença entre esses dois suportes na associação com o mercúrio para a área de estudo, pois os coeficientes de correlação foram muitos próximos (Figura 25a e 25b).

Apesar da associação do carbonato com Hg-Total não ter sido significativa, ainda é claro que na área de estudo este suporte geoquímico é importante, visto os teores observados (Figura 19), seguem a mesma tendência da distribuição do Hg, ou seja, enriquece com o aumento da profundidade. Mas há correlação do Hg reativo com carbonato (Figura 25b), indicando possível aporte para o sedimento de Hg da coluna d'água por coprecipitação com esse suporte geoquímico. Em adição, as maiores concentrações de Hg na água observadas em maiores profundidades (padrão observado abaixo da termoclina) (Mason & Fitzgerald, 1990) pode juntamente com a hipótese da coprecipitação do Hg com carbonato, ser um fator que corrobora para o padrão observado. A correlação positiva entre o Hg residual e o carbono residual (0,479, $n=20$, $p<0,05$) também foi significativa, entretanto apresentou menor força (Figura 25c).

7.2.5. Normalização do Hg/Al Total

Com a finalidade de se minimizar o efeito de diluição da fração silto-argilosa mais enriquecida, por frações mais grossas nas amostras de sedimento (Mudrock & Azcue, 1995), buscou-se um processo de normalização. A normalização usada nesse trabalho considerou a razão (Hg/Al total), o Al total foi escolhido por ser um elemento conservativo, isto é ocorre naturalmente em abundância nos alumino-silicatos que são um dos principais componentes da fração silte-argila do sedimento (Almeida & Souza, 2008; Mudrock & Azcue, 1995).

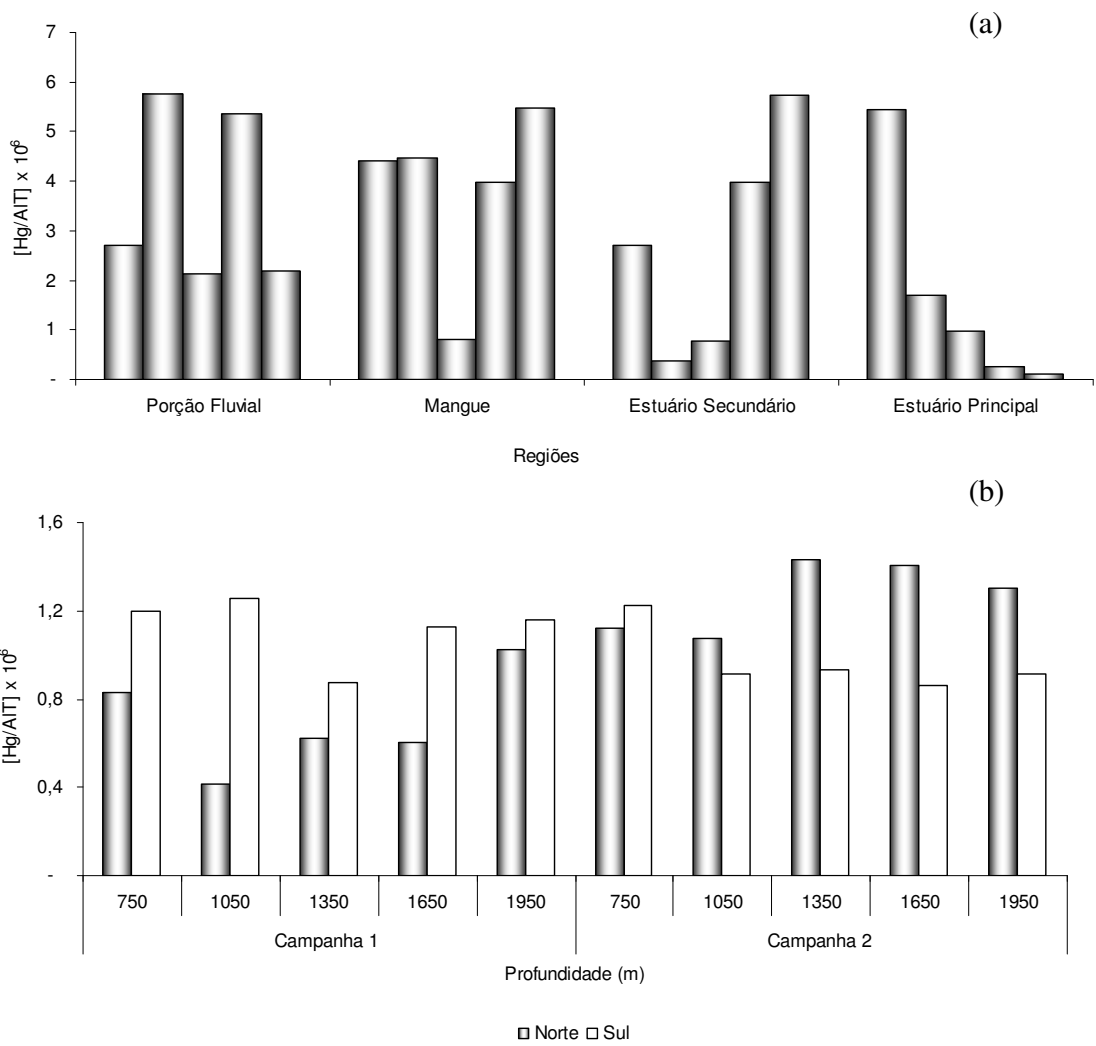


Figura 26. Normalização do Hg/AlTotal nos sedimentos do RPS (a) e da margem continental (b).

O padrões apresentados pelas razões Hg/Al, foram similares aos obtidos para o Hg- Total no sedimentos ($d < 2\text{mm}$) do RPS e da Margem Continental. Este resultado sugere que se trabalhássemos na fração silto-argilosa ($d < 63\mu\text{m}$), provavelmente observaríamos um comportamento para o Hg-Total análogo ao observado neste estudo.

8. Conclusões

As concentrações de mercúrio no RPS foram maiores na região do mangue e da Porção Fluvial, o que era esperado devido aos elevados conteúdos dessa fração silte-argila nessas regiões. A faixa de concentração de Hg obtida nesta área de estudo (1 a 158 ng.g⁻¹) é considerada baixa em comparação a áreas contaminadas, apesar do histórico de garimpo e do uso de fungicidas organomercuriais na região. Em adição, esses resultados confirmam que o aporte de Hg para esse sistema é majoritariamente proveniente de fontes continentais.

Em relação à margem continental foi observado um enriquecimento do Hg com o aumento da profundidade, demonstrando a importância da fração silte-argila, já que também existe um aumento dos sedimentos de granulometria fina nas isóbatas mais profundas. Não houve diferença entre as duas campanhas, sugerindo que a taxa de sedimentação na região é lenta e que o espaço de tempo entre as duas coletas foi pequeno para causar um aporte de material natural capaz de promover alterações na qualidade dos sedimentos. As concentrações de Hg-Total nesta área de estudo, estão abaixo dos valores descritos para a Plataforma Continental adjacente (~40ng.g⁻¹), sendo consideradas baixas. A influência do rio Paraíba do Sul aparentemente se restringe principalmente a contribuição através da fase coloidal, uma vez que as partículas mais densas ficam retidas na região interna da plataforma (área de maior influência da pluma fluvial). Outra fonte que não pode ser desconsiderada é a deposição atmosférica que já foi caracterizada por estudos anteriores, além de processos diagenéticos do sedimento e erupções vulcânicas.

Apesar das baixas concentrações de Hg-Total obtidas, comparáveis a níveis de base de áreas não contaminadas, foi observado que a maior parte do Hg na margem continental está na fase fracamente ligada (60 a 70%). Dessa forma, podendo vir a ser potencialmente disponibilizado para a biota resultando em um processo de biomagnificação em escala regional.

A acumulação do Hg está associado a distribuição granulométrica, com enriquecimento nas duas áreas de estudo em áreas de maiores teores de finos. No caso do rio Paraíba do sul pode-se afirmar que os oxi-hidróxidos de Fe, Mn, Al e a matéria orgânica estão atuando como importantes substratos geoquímicos na acumulação e transporte de Hg nesta região. Por outro lado, a falta de correlação do HgT com o carbono orgânico na margem continental, indica que outros compostos como o Al e Mn reativos e carbonatos podem ser os principais controladores da distribuição do Hg para esta área, refutando a segunda hipótese que propõe que o Hg estaria ligado preferencialmente a substratos orgânicos.

Outro aspecto que destacamos em relação ao transporte do Hg é a participação da fração coloidal rica em óxidos e hidróxidos de Al e Mn desempenhando um importante papel na dinâmica do Hg-Total na margem continental. Neste sentido, cresce a necessidade de ampliarmos o conhecimento da geoquímica do Hg na fração coloidal presente nas águas costeiras e oceânicas, assim como nos processos de transporte horizontal e vertical entre a plataforma interna – margem continental – oceano profundo.

9. Sugestões

- Realizar uma extração seqüencial nos sedimentos das duas áreas de estudo e concomitantemente análise mineralógica para se checar a potencial mobilização do Hg associada a cada fase e em paralelo, o comportamento de seus suportes geoquímicos.
- Quantificar sulfeto e enxofre total, de modo verificar a importância desse suporte geoquímico para imobilização do Hg nesse ambiente. Entretanto, a princípio é provável que redoxiclina esteja abaixo dos 2cm, resultando na fração do sedimento estudada que representa a interface sedimento – água.
- Fazer datação nos testemunhos dos sedimentos, com o objetivo de estabelecer uma escala temporal ou histórica de contaminação por mercúrio.

9. Referências Bibliográficas

Abílio, G.S., Cupelo, A.C.G., Rezende, C.E (2006). Heavy metal distribution in sediments of an offshore exploration area, Santos basin, Brazil. *Geochemica Brasiliensis*, 20: 71- 86

(ANA) Agência Nacional de Águas (2006). Disponível em: www.ana.gov.br

Allen, H.E, Fu,G.; Deng, B.(1993) Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology Chemistry*,17:1441-1453.

Almeida, M. G. (2004). Conteúdo, Mobilidade e Migração de Hg no canal Fluvial do rio Paraíba do Sul (Bacia Inferior). Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia, Área de concentração: Ciências Ambientais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 164p.

Almeida, M.G., Rezende, C.E., Souza, C.M.M. (2007) Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do Sul,RJ, Brasil *Geochimica Brasiliensis*, 21(1): 111 – 129.

Almeida, M. G., Souza, C. M. M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar, e interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* , 22: 140-158.

Aloupi, M., Angelidis, M. O. (2001). Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesvos, Aegean Sea *Environmental Pollution* 113(2):211-219.

Azevedo F.A. (2003) *Toxicologia do mercúrio*. São Carlos Rima, 292 p.

Baird, Colin (2002). *Química Ambiental*. Editora Bookman, 2ª Ed. Porto Alegre. 622p.

Bastos, W. R., Malm, Pfeiffer, W. C., Cleary, D. (1998). Establishment and Analytical Quality Control of Laboratories for Hg Determination in Biological and Geological Samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e Cultura*. Vol. 50(4). 255 – 260 pp.

Badarudeen, A, Damodaran, K. T., Sajan, K., Padmalal, D. (1996). Texture and geochemistry of the sediments of a tropical mangrove ecosystem, southwest coast of India. *Environmental Geology* 27 : 64–169.

Bargagli, R., Monaci, F., Sanchez-Hernandez, J. C., Cateni, D. (1998) Biomagnification of mercury in an Antarctic marine coastal food web. *Marine Ecology Progress Series*, 169: 65-76.

Barrocas, P. R. G., Wasserman, J.C. (1998). Mercury Behaviour In Sediments From A Tropical Coastal Environment In Se Brazil. In: Julio Cesar de Faria Alvim Wasserman; Emmanoel Vieira da Silva Filho; Roberto Villas-Boas. (Org.). *Environmental Geochemistry in the Tropics*. Heidelberg: Springer-Verlag, v. único, p. 171-184.

Beldowski, J. e Pempkowiak, J. (2003). Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere*,52: 645 -654.

Beldowski, J. e Pempkowiak, J. (2006). Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway (Southern Baltic). *Estuarine Coastal and Shelf Science*,72: 370-378.

- Bernard, M. e Buffoni, G., (1981). Mercury In The Mediterranean, An Overview. Proc. Intern. Conf. Environ. Pollution, September 1981, University Thessaloniki, Thessaloniki, pp. 458–484.
- Birch, G.F., Robertson, E., Taylor, S.E., McConchie, D.M., (2000). The use of sediments to detect human impact on the fluvial system. *Environ. Geol.* 39: 1015–1028.
- Bisinoti, M. C. e Jardim, W. F. (2004). O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, 27 (4) : 593-600.
- Câmara V. M. (1990) O caso de Campos-RJ *Estudo do quadro de morbidade causado pela exposição progressiva dos trabalhadores aos fungicidas organo-mercuriais. Riscos e conseqüências do Uso do Mercúrio. Seminário Nacional FINEP/CNPq/MS/IBAMA, Rio de Janeiro p. 229-246.*
- Carman C.M., Xiang-Dong, L, Gan Zhang ; Onyx, W.H. Wai; Yok-Sheung L. (2007) Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution* .14: 311-323.
- Carvalho, A.M., Pessoa Neto, A. R., Santos, V.L.C.S. (2005) Distribuição Geoquímica dos Teores de Carbonato, Carbono Orgânico Total, Lipídios, Hidrocarbonetos (HPAs) e Metais Pesados nos Sedimentos da Região Oceânica do Rio De Janeiro. *Candombá - Revista Virtual*, 1(1): 70 – 84.
- Chapman, P.M. (1986) Sediment quality criteria from the sediment quality triad: an example. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5:957-964.
- Cossa, D., Cotte´-Krief, M.H., Mason, R.P., Bretaudeau-Sanjuan, J. (2004) Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. *Marine Chemistry* 90: 21– 29.

- Cossa, D., Martin, J., Takayanagis, K. e Sanjuan, J.(1997) The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep-Sea Research II*, 44 (34) : 721-740.
- Coston, J.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., (1995). Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59: 3535–3547.
- Cotte´-Krief, M.-H., Thomas, A.J., Martin, J.-M. (2002). Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) cycling in the upper water column near the shelf edge of the European continental margin (Celtic Sea). *Marine Chemistry* ,79: 1– 26.
- DePaula, F.C. F & Mozeto, A.A. (2001). Biochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Applied Geochemistry*, 16: pp 1139-1151
- Di Leonardo, R., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R. Angelone, M., Mazzola, S. (2006) Mercury Levels In Sediments Of Central Mediterranean Sea: A 150+ Year Record From Box-Cores Recovered In The Strait Of Sicily. *Chemosphere* 65 : 2366–2376.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M.S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology Chemistry*, 9 :1487-1502
- EIA/RIMA (2002) Bacia de Campos - FPSO P-50 Atividade de produção e escoamento de petróleo e gás natural- Campo de Albacora Leste, Relatório de Impacto Ambiental.HABTEC Engenharia Ambiental / PETROBRAS, 85 pp.
- EIA/RIMA (2003) Sistema de rebombeio autônomo e escoamento dos Campos de Marlim Leste, Marlim Sul e Roncador, Complexo PDET – trecho marítimo, Relatório de Impacto Ambiental. HABTEC Engenharia Ambiental / PETROBRAS, 85 pp.

- Ellrich, J., Hirner, A., Stark, H. (1984) Distribution of trace metals in crude oils from southern Germany. *Chemical Geology*. Amsterdam. 48: 313-323.
- Fernandez, H.M., Conti, L.F.C.,; Patchineelam, S.R. (1994). An assessment of the pollution of heavy metals in Jacarepaguá Basin, Rio de Janeiro, Brazil: a statistical approach. *Environmental Technology* 15: 87–94.
- Figueiredo, R. O. (1999). Transporte de carbono e nitrogênio no baixo Paraíba do Sul: Fluxos e processos. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia, Área de concentração: Ciências Ambientais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 177p.
- Förstner, U. (1990). Inorganic sediment chemistry and elemental speciation. In: BAUDO, R.; Giesy, J.P.; Muntau, H. (Ed) *Sediments : chemistry and toxicity of in place pollutants*. Boca Raton: Lewis Publishers, p.61-105.
- Förstner, U. E. e Wittman, G. T. W. (1983) *Metal Pollution in the Aquatic Environmental*. 2. ed. Berlin, *Spriger-Verlag*, 486p.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*, 28(8-9):307-316.
- Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A. (1997). Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 59(18):159- 159.
- Giesy, J. P., Hoke R.A. (1989). Freshwater sediment toxicity bioassessment: rationale for species selection and test design. *Journal of Great Lakes Research*, 15 (4): 539-569.
- Harbison, P. (1986). Mangrove muds -a sink and source for trace metals', *Marine Pollution Bulletin*. 17 : 273–276.

- Hylander, L.D., Meili, M., Oliveira, L. J., Silva, E. D. E., Guimarães, J. R. D., Araújo, D.M., Neves, R. P., Stachin, R., Barros, A. J. P., Silva, G.D. (2000) Relationship of mercury with aluminium, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 260(1-3): 97-107.
- Jesus H. C., Costa, E. A., Mendonça, A. S. F., Zandonade, E. (2004). Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino na Ilha de Vitória-ES *Química Nova*, 27(3): 378-386.
- Jing, Y.D., He, Z. L., Yang, X. E. (2007). Effects of pH, organic acids, and competitive cations on mercury desorption in soils. *Chemosphere* 69: 1662–1669.
- Kaiser, K. e Guggenberger, G. (2000). The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31:711-725.
- Kersten, M. (1988). Geochemistry of priority pollutants in anoxic sludges: Cd, As, Methyl-Hg and chlorinated organics. In *Chemistry and Biology of solid wastes*. Salomons, W. & Forstner, U. Springer, Berlin, 189p.
- Kersten M. e Forstner U. (1989) Speciation of trace elements in sediments. *Trace Element Speciation, Analytical Methods and Problems* (Ed. G.E. Batley), 318p.
- Kontas, A. (2006) Mercury In The Izmir Bay: An Assessment Of Contamination *Journal Of Marine Systems* 61 : 67–78.
- Lacerda, L. D. (1997) Contaminação por mercúrio no Brasil: Fontes industriais X garimpo de ouro. *Química Nova*, 20 (2) : 196-198.
- Lacerda, L.D., Carvalho, C.E.V., Rezende C.E., Pfeiffer, W.C. (1993). Mercury in sediments from the Paraíba do Sul river continental shelf, S.E. Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 26(4):220-222.

- Lacerda, L. D., Ittekkot, V., Patchineelam, S. R. (1995). Biogeochemistry of Mangrove Soil Organic Matter: a Comparison Between *Rhizophora* and *Avicennia* Soils in South-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 40: 713–720.
- Lacerda, L.D. e Marins, R.V. (2006) Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochemica Brasiliensis*, 20(1): 123-135.
- Lacerda, L. D., Rezende, C. E., Ovalle, A. R. C., Carvalho, C. E. V. (2004). Mercury distribution in Continental Shelf Sediments from Two Offshore Oil Fields in Southeastern Brazil. *Environmental Contamination Toxicology*, 72: 178-185.
- Leady, B.S., Gottgens, J.F.(2001). Mercury accumulation in sediment cores and along food chains in two regions of the Brazilian Pantanal. *Wetlands Ecology and Management*. 9: 349–361.
- Lechler, J., Miller, J. R., Hsu, L. C., Desilets, M. O. (1997) Mercury mobility at the Carson river superfund site, west-central Nevada USA: Interpretation of the mercury speciation data in mill tailings, soils and sediments. *Journal of Geochemical Exploration*. 58 : 259–267.
- Leventhal, J. e Taylor, C. (1990). Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2621–2625.
- Li, X.D., Shen, Z.G., Wai, O.W.H., Li, Y.S., (2000). Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 12:17- 25.
- Lima, E. C.R. (1990). Riscos e conseqüências do uso de mercúrio: a situação do Rio de Janeiro In: Riscos e conseqüências do uso de mercúrio. Finep/CNPQ/MS/IBAMA, Rio de Janeiro, pp. 268-274.

- Mascarenhas, A. F. S., Brabo, E. S., Silva, A. P., Fayal, K. F., Jesus, I. M., Santos, E. C. O. (2004). Avaliação da concentração de mercúrio em sedimentos e material particulado no rio Acre, estado do Acre, Brasil. *Acta amazônica*, 34(1): 61 – 68.
- Marinoni, L., Setti, M., Gauthier-Lafaye, F. (2000). Surface carbonate and land-derived clastic marine sediments from southern Chile: mineralogical and geochemical investigation. *Journal of South American Earth Sciences*, 13: 775-784.
- Marins, R.V., Lacerda, L.D., Paraquetti, H. H. M., Paiva, E.C, Villas Boas, R.C. (1998) Geochemistry Of Mercury In Sediments Of A Sub-Tropical Coastallagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil. *Environmental Contamination Toxicology* ,61:57-64.
- Marins, R. V., Paula Filho, F. J., Lacerda, L. D. Rodrigues, S. R., Marques, W.S. (2004) Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27:763-770.
- Martin, J.-M., Thomas, A.J., 1994. The global insignificance of telluric input of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni and Zn) to ocean margins. *Marine Chemistry*, 46: 165– 178.
- Mason, R.P., Fitzgerald, W. F. (1990) Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature*, 347: 457-459.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. F. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 : 3191-3198.
- Mello e Sousa, S. H., Passos, R. F., Fukumoto, M., Silveira, I. C. A., Figueira, R. C. L., Koutsoukos, E. A. M., Mahiques, M. M., Rezende, C. E. (2006) Mid-lower bathyal benthic foraminifera of the Campos Basin, Southeastern Brazilian margin: Biotopes and controlling ecological factors. *Marine Micropaleontology*, 61: 40- 57.

- Micaroni, R. C. C. M., Bueno, M. I. M. S., Jardim, W. F. (2000) Compostos de mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, 23: 487-495.
- Milani, E.J., Brandão, J.A.S., Zalán, L.P.V., Gamboa, L. A.P. (2000) Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. *Revista Brasileira de Geofísica* 18(3): 351-396.
- Molisani M.M., Salomão M. S. M. B., Ovalle A. R. C., Rezende C. E., Lacerda L. D., Carvalho C. E. V. (1999). Heavy Metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. *Environmental Contamination Toxicology*, 63: 682-690.
- Morel F. M. M., Kraepiel, A. M. L., Amyot, M. (1998). The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29: 543-566.
- Mountouris, A.; Voutsas, E.; Tassios D. (2002) Bioconcentration of Heavy Metals in Aquatic Environments: The Importance of Bioavailability. *Marine Pollution Bulletin*, 44:1136-1141
- Mudrock, A. e Azcue, J. M. (1995). Manual of Aquatic Sediment Sampling. Lewis Publishers - CRC Press. Inc. Chapter 2: Procedures in preparation of sediment sampling program, pp 5-42.
- NBR 7181. (1984) Método de Ensaio para Análise Granulométrica em Solos da Associação Brasileira de Normas Técnicas, 13p.
- Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik, J., Fajon, V., K. Vidimova B, Amouroux, D.; Kocman, D., Tessier, E., Žižek, S., Horvat, M. (2007). Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea superficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 107 : 31–48.

- Oliveira, D. H., Mello, R. M., Barreto, A. M. F., Strohschoen Jr, O. (2007c) O Limite Pleistoceno/Holoceno no campo Marlim Leste da Bacia De Campos-Rj, com base na bioestratigrafia de foraminíferos planctônicos *Estudos Geológicos*, 17: (2)
- Oliveira, M. L. J., Vidal-Torrado P., Otero, X. L., Ferreira, J. R. (2007a). Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, estado de São Paulo. *Química Nova*, 30: 519-524.
- Oliveira, L. C., Serudo, R. L., Botero, W. G., Mendonça, A. G. R., Santos, A., Rocha, J. C., Carvalho, F. S. N. (2007b). Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Química Nova*, 30(2): 274-280
- Paraquetti, H.H.M., Ayres, G.A., Almeida, M.D., Molisani, M.M., Lacerda, L.D. (2004), Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, 38(6): 1439-1448.
- Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Wagener, A. R., Hamacher, C., Scotto, S. (1997) A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, 31: 3017-3028
- Pfeiffer W. C, Malm O, Souza C.M.M, Lacerda LD, Silviera E.J, Bastos W. R. (1991). Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil. *Ecology Management*, 38:239-245.
- Pfeiffer, W.C., Souza, C. M. M., Malm, O., Bastos, W. R. Torres, J. P. M. (1989) Mercury pollution in Gold mining áreas of Stste of Rio de Janeiro, Brazil. 7th Int. Conference of Heavy Metal in the Environmental, Geneva, (1): 222-225.

- Pozebon, D., Lima, E. C., Maia, S. M., Fachel, J. M. G. (2005). Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*. 84: 53-61.
- 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 em Ciências Biológicas, Área de concentração: Ciências ambientais. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) 61p.
- Rezende, C.E., Ovalle, A.R.C., Aragon G.T., Gobo, A.A.R., Gobo, R.R. (2006)– Química de sedimentos: Distribuição espacial e temporal de matéria orgânica, carbonatos, carbono orgânico e inorgânico, nitrogênio total e concentração total de elementos maiores, menores e traços em sedimentos de fundo. *Relatório técnico* 60p.
- Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Ovalle, A.R.C., Souza, C.M.M., Gobo, A.A.R., Santos, D.O. (2002). The Effect of an Oil Drilling Operation on the Metal Concentrations in Offshore Bottom Sediments of the Campos Basin Oil Field, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 44: 680-684.
- Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, A., Tran, S., Rheault, I., Farella, N., Silva, E.J., Dezencourt, J., Passos, C.J.S., Soares, G.S., Guimarães, J.R.D., Mergler, D., Amorim, M. (1998). The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do chão formation of the lower Tapajós river Valley, Pará state, Brazil. *The Science of Total Environment*, 233:1-24.
- Sakamoto, H., Tomiyasu, T., Yonehara, N. (1995). The contents and chemical forms of mercury sediments from Kagoshima Bay, in Comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, southwestern Japan. *Geochemical Journal*, 29: 97 -105.
- Schroeder W. H. e Munthe J. N. (1998). "Atmospheric Mercury – An Overview". *Atmospheric Environment*, 32(5) : 809–822.

- Sadiq,R., Husain, T., Bose, N., Veitch, B. (2003) Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: an ecological risk assessment . *Environmental Modelling & Software*,18: 451-461.
- Sadiq, M. e Zaidi, T. H.(1994). Sediment composition and metal concentrations in mangrove leaves from the Saudi coast of the Arabian Gulf', *The Science of Total Environmrntal* 155, 1–8.
- Salomons, W. e Forstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Spring Verlag, Berlin, p. 297.
- Skoog, D. A. e Leary, J. L. (1992) *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Publishing; Four edition, New York. 220p.
- Shanon,R.D. e White,J.R.(1991)The selectivity sequential extraction procedure for the determination for iron hydroxides and iron sulfites in lake sediments. *Biogeochemistry*, 14 : 193-208.
- Shi, J., Liang L., Jiang, G., Jin X. (2005) The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, *China Environment International*, 31: 357– 365.
- Silva, C. F. (2000). Hidrogeoquímica fluvial da porção inferior do rio Paraíba do Sul, RJ Dissertação de Mestrado (Biociências e Biotecnologia) – Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 65 pp.
- Silva, L. F. F., Machado, W., Lisboa Filho, S. D. , Lacerda L. D. (2003) Mercury Accumulation In Sediments Of A Mangrove Ecosystem in SE. Brazil. *Water, Air, And Soil Pollution*. 145: 67–77.
- Siqueira, V.C. (2006) Geoquímica de Metais em Depósitos Sedimentares da Bacia de Campos, Rio de Janeiro.Dissertação de Mestrado.Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 72p.

- Souza, C.M.M. (1994) Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio em áreas de garimpo do Brasil. Tese de Doutorado, IBCCF,UFRJ.127p.
- Souza,T.A.(2008).Isótopos de rádio como uma ferramenta para o estudo de mistura de águas no estuário do Rio Paraíba do Sul Dissertação de Mestrado .Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.
- Smith,S.L., Macdonald, D.D., Keenleyside, K., Ingersoll, C.G., Field, L. J. (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystem . *Journal of Great Lakes Research*,22 (3):624-638.
- Tam, N. F. Y. e Wong, Y. S. (1995) Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong', *Marine Pollution Buletin*. 31: 254–261.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Analytica Chimica Acta*, 51: 844-850.
- The E&P Forum — Oil Industry International Exploration and Production Forum. (1994). *North Seaproduced water: fate and effects in the marine environment*. Report 2: 62-204. London.
- Trefry, J.H.,Trocine, R.P., McElvaine, M.L., Rember, R.D., Hawkins, L.T. (2007) Total mercury and methylmercury in sediments near offshore drilling sites in the Gulf of Mexico. *Environmental Geology* 53:375-385.
- UNEP (2002). United Nations Environment Programme: Chemicals. Global Mercury. Assessment, 2002. Genebra,dez. 2002. 350p
- Vegueira,S.F.J., Godoy,J.M., Miekeley,N. (2002) Environmental Impact in Sediments and a Seawater due to Discharges of Ba, 226Ra,V,Ni and Pb by Produced Water

from the Bacia de Campos Oil Field Offshore Platforms. *Environment Forensics* 3: 467-47

Vicalvi, M. A. (1997). Zoneamento bioestratigráfico e paleoclimático dos sedimentos do Quaternário Superior do talude da Bacia de Campos, RJ, Brasil. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 11 (1/2): 132-1659.

Wallschager, D., Desai, M. V. M., Spender, M, Wiken, R. D.(1998). Mercury speciation in floodplain soils and sediments along a contaminated river transect. *Journal of Environmental Quality*, 27:1034-1044.

Yin, Y., Allen, H.E., Li, Y., Huang, C.P., Sander, P.F., 1996. Adsorption of mercury (II) by soil: effects of pH, chloride, and organic matter. *Journal of Environmental Quality*. 25: 837–844.

10. Apêndices

Apêndice 1

Tabela 8. Concentrações de Hg, carbono e granulometria na porção fluvial e estuário interno do rio Paraíba do Sul.

Regiões	Pontos	Hg (ng.g ⁻¹)	Corg %	Areia Grossa %	Areia Média %	Areia Fina %	Silte %	Argila %
Porção Fluvial	1	46	0,25	85	1	0	14	0
	2	158	1,92	0	0	26	65	9
	3	26	0,28	12	25	32	27	4
	4	22	0,34	2	8	32	54	4
	5	29	0,44	5	61	8	26	0
	Média	56,2	0,65	20,8	19	19,6	37,2	3,4
	Mediana	29	0,34	5	8	26	27	4
	DP	58	1	36	26	15	21	4
	9	113	2,69	0	0	16	76	9
	10	117	2,31	0	0	16	74	9
Mangue	11	5	0,18	63	11	3,2	17	6
	12	57	2,12	0	24	27	41	8
	13	74	1,54	0	0	16	74	10
	Média	73,2	1,77	12,6	7	18,75	56,4	8,4
	Mediana	74	2,12	0	0	16	74	9
	DP	46	1,0	28	11	6	26	2
Estuário Secundário	6	29	1,0	8	27	25	33	7
	7	1	0,04	54	43	1	2	0
	8	4	0,03	75	23	1	1	0
	14	17	0,25	13	69	6	12	0
	15	24	0,34	67	22	3	3	6
	Média	15	0,332	43,4	36,8	7,2	10,2	2,6
Mediana	17	0,25	54	27	3	3	0	
DP	12	0,4	31	20	10	13	4	
Estuário Principal	16	130	2,77	0	0	14	77	9
	17	11	0,15	42	40	4	14	0
	18	6	0,08	61	31	6	2	0
	19	1	0,01	76	19	1	3	1
	20	1	0,02	78	17	5	0	0
	Média	29,8	0,606	51,4	21,4	6	19,2	2
Mediana	6	0,08	61	19	5	3	0	
DP	56	1,2	32	15	5	33	4	

Apêndice 2

Tabela 9. Concentrações de Fe, Al, Mn, Fe reativo, Al reativo e Mn reativo na porção fluvial e estuário interno do rio Paraíba do Sul.

Regiões	Pontos	Hg (ng.g ⁻¹)	C %	N %	Areia Grossa %	Areia Média %	Areia Fina %	Silte %	Argila %
Porção Fluvial	1	46	0,25	0,01	85	1	0	14	0
	2	158	1,92	0,1	0	0	26	65	9
	3	26	0,28	0,01	12	25	32	27	4
	4	22	0,34	0,01	2	8	32	54	4
	5	29	0,44	0,03	5	61	8	26	0
	Média	56,2	0,646	0,032	21	19	20	37	3
	Mediana	29	0,34	0,01	5	8	26	27	4
DP	58	1	0	36	26	15	21	4	
Mangue	9	113	2,69	0,06	0	0	16	76	9
	10	117	2,31	0,05	0	0	16	74	9
	11	5	0,18	0	63	11	3,2	17	6
	12	57	2,12	0,04	0	24	27	41	8
	13	74	1,54	0,02	0	0	16	74	10
	Média	73,2	1,768	0,034	13	7	19	56	8
	Mediana	74	2,12	0,04	0	0	16	74	9
DP	46	1	0	28	11	6	26	2	
Canal Secundário	6	29	1	0,03	8	27	25	33	7
	7	1	0,04	0,0	54	43	1	2	0
	8	4	0,03	0,0	75	23	1	1	0
	14	17	0,25	0,0	13	69	6	12	0
	15	24	0,34	0,0	67	22	3	3	6
	Média	15	0,332	0,006	43	37	7	10	3
	Mediana	17	0,25	0	54	27	3	3	0
DP	12	0	0	31	20	10	13	4	
Canal Principal	16	130	2,77	0,07	0	0	14	77	9
	17	11	0,15	0	42	40	4	14	0
	18	6	0,08	0	61	31	6	2	0
	19	1	0,01	0	76	19	1	3	1
	20	1	0,02	0	78	17	5	0	0
	Média	29,8	0,606	0,014	51	21	6	19	2
	Mediana	6	0,08	0	61	19	5	3	0
DP	56	1	0	32	15	5	33	4	