

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO EM  
PERFIS SEDIMENTARES NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA PLUMA DO  
RIO AMAZONAS

**CAMILA SILVA COTA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
JULHO 2022

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO EM  
PERFIS SEDIMENTARES NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA PLUMA DO  
RIO AMAZONAS

**CAMILA SILVA COTA**

Dissertação apresentada no centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
como parte das exigências para a obtenção do  
título de Mestre em Ecologia e Recursos  
Naturais.

Orientador: Prof. Carlos Eduardo de Rezende

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
JULHO 2022

**FICHA CATALOGRÁFICA**

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

C843

Cota, Camila Silva.

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO EM PERFIS SEDIMENTARES NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO AMAZONAS / Camila Silva Cota. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2022.

81 f. : il.  
Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2022.

Orientador: Carlos Eduardo de Rezende.

1. Elementos maiores, menores e traço . 2. Perfil Sedimentar. 3. Foz do rio Amazonas. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 577

# DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES MENORES E TRAÇO EM PERFIS SEDIMENTARES NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO AMAZONAS

**CAMILA SILVA COTA**

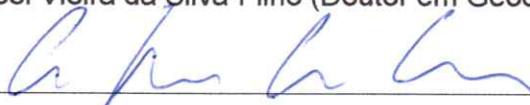
Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia na Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
como parte das exigências para a obtenção do  
título de Mestre em Ecologia e Recursos Naturais

Aprovada em 22 de julho de 2022.

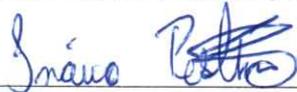
Comissão examinadora:



Prof. Emmanoel Vieira da Silva-Filho (Doutor em Geociências – Geoquímica) – UFF



Prof. Álvaro Ramon Coelho Ovalle (Doutor em Ecologia e Recursos Naturais) – UENF



Prof. Inácio Abreu Pestana (Doutor em Ecologia e Recursos Naturais) – UENF



Prof. Carlos Eduardo de Rezende (Doutor em Ciências Biológicas – Biofísica) – UENF-  
Orientador

**À minha mãe, minha razão de viver.**

## **AGRADECIMENTOS**

O término de uma pós-graduação exige a nós o dever de agradecer. Ato que, mesmo com pequenas palavras, torna-se importante visto que a ação de retribuir muitas vezes se torna esquecida.

Agradeço a Deus por toda saúde, força e discernimento, essenciais para a conclusão desse trabalho.

Agradeço à minha família por todo apoio e incentivo, em especial a minha mãe por toda dedicação.

Ao meu orientador, Carlos Eduardo de Rezende. Agradeço enormemente pela oportunidade e pelos ensinamentos. Obrigada por toda paciência e por me permitir fazer parte do seu grupo fantástico.

Aos colaboradores e amigos que auxiliaram nas análises e discussão dos resultados Braulio Cherene, Marcelo Almeida, Tassiana Gonçalves e Diego Lacerda.

A cada amizade que pude conquistar durante esse período. Pelos ensinamentos (que não foram poucos), pelos momentos compartilhados e pelo companheirismo. Vocês foram essenciais no cumprimento de mais essa etapa.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais e ao Laboratório de Ciências Ambientais por toda estrutura e aprendizagem de qualidade.

À CAPES e a FAPERJ pela concessão das bolsas.

A todos, que de alguma forma, contribuíram para a conclusão de mais essa etapa.

“Ninguém entra em um rio, como o Amazonas, e continua o mesmo. Seja um simples turista, seja um cientista, seja um surfista que vai desafiar a Pororoca”.

Silvestre Gorgulho

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO GERAL .....	13
1.1 Características e mobilidade dos elementos maiores, menores e traço .....	13
1.2 Composição elementar e isotópica da matéria orgânica .....	16
1.3 Elementos químicos na Amazônia .....	18
2 OBJETIVO.....	19
2.1 Objetivos Específicos .....	20
3 RESULTADOS .....	20
3.1 Artigo científico: Distribuição de elementos maiores, menores e traço em perfis sedimentares na foz do rio Amazonas .....	20
INTRODUÇÃO .....	23
MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
ÁREA DE ESTUDO .....	24
AMOSTRAGEM.....	25
COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA E ELEMENTAR DO C E N .....	27
DETERMINAÇÃO DOS METAIS.....	27
ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	29
RESULTADOS .....	31
DISCUSSÃO.....	43
CONCLUSÃO .....	51
REFERÊNCIAS .....	51
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	60
5 REFERÊNCIAS.....	60

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Coordenadas geográficas (latitude e longitude), isóbatas (m) e profundidade dos perfis verticais de sedimento (cm) dos pontos de amostragem.....	26
<b>Tabela 2.</b> Validação do procedimento analítico usando NIST Standard Reference Material® 1646a e MESS 3. Al, Fe e Ti (mg/g), Hg (ng/g) e demais elementos (µg/g); n= 13.....	26
<b>Tabela 3.</b> Média e desvio padrão de silte e argila, C <sub>org</sub> , C <sub>inorg</sub> , N <sub>total</sub> , (C/N) <sub>a</sub> , δ <sup>13</sup> C, δ <sup>15</sup> N e dos metais nas três áreas distintas. As letras minúsculas indicam alto suporte estatístico (p < 0,05) para a diferença de média entre as áreas. Silte + argila, C <sub>org</sub> , C <sub>inorg</sub> e N <sub>total</sub> estão em (%), δ <sup>13</sup> C e δ <sup>15</sup> N em (‰), Al, Ca, Fe e Ti em (mg/g), Hg em (ng/g) e os demais elementos em (µg/g).....	32
<b>Tabela 4.</b> Média e desvio padrão das concentrações dos metais nos sedimentos superficiais (0,5 cm) na área de influência da pluma do rio Amazonas nas três distintas áreas abordadas no presente estudo e comparação com outros estudos e limites TEL e PEL. As concentrações de Hg estão em ng/g e dos demais elementos µg/g. * Para as áreas Transition zone e Marine zone apenas 1 dos perfis que compõem as respectivas áreas apresentaram concentrações de Hg superiores ao do limite de detecção.....	50
<b>Tabela S1.</b> Coeficientes de correlação de <i>Pearson</i> entre as variáveis na área da Foz do rio Amazonas .....	71
<b>Tabela S2.</b> Coeficientes de correlação de <i>Pearson</i> entre as variáveis na área de Transição.....	72
<b>Tabela S3.</b> Coeficientes de correlação de <i>Pearson</i> entre as variáveis na área Marinha. ....	73
<b>Tabela S4.</b> Resultados contendo pontos de amostragem, profundidade média do perfil sedimentar (cm), silte e argila (%), carbono orgânico (C <sub>org</sub> ) (%), carbono inorgânico (C <sub>inorg</sub> ) (%), nitrogênio total (%), valores isotópicos do carbono orgânico (δ <sup>13</sup> C) (‰), valores isotópicos do nitrogênio (δ <sup>15</sup> N) (‰), razão atômica (C/N) e concentrações dos elementos químicos. Os resultados de Al, Fe e Ca estão em mg/g e os demais em µg/g. As células com “-“ indicam variáveis com valores abaixo do limite de detecção ou coeficiente de correlação < 15 %.. ....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Área de estudo na área de influência da pluma do rio Amazonas com a distribuição dos pontos de amostragem.....	266
<b>Figura 2.</b> Divisão da área de estudo com pontos de maior semelhança realizada a partir da distribuição bivariada utilizando as concentrações de Sr (A) e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (B). As distâncias entre os valores do eixo x foram transformadas em $\log_{10}$ a fim de se obter melhor visualização dos resultados (B). As caixas representam as possíveis fontes para a MO nos sedimentos, os valores considerados para confecção das caixas foram retirados de Martinelli <i>et al.</i> , (1994), Mahaffey <i>et al.</i> , (2004), Mortillaro <i>et al.</i> , (2015), Showers e Angle (1986) e Pestana <i>et al.</i> , (2016) (B). Localização espacial das amostras dos grupos (C) .....	30
<b>Figura 3.</b> Representação das médias da porcentagem de silte e argila, teor de carbono orgânico ( $\text{C}_{\text{org}}$ ), teor de carbono inorgânico ( $\text{C}_{\text{inorg}}$ ), teor de Nitrogênio total ( $\text{N}_{\text{total}}$ ), razão $(\text{C}/\text{N})_a$ , composição isotópica do carbono orgânico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e composição isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) ao longo do gradiente de profundidade sedimentar nas três áreas. A cor verde simboliza a área Foz do rio Amazonas, bege a área de Transição e azul a área Marinha.....	34
<b>Figura 4.</b> Representação da média das concentrações dos metais ao longo do gradiente de profundidade sedimentar nas três áreas. As distâncias entre os valores do eixo x foram transformadas em $\log_{10}$ a fim de se obter melhor visualização dos resultados (C, D, I e M). As cores verde, bege e azul simbolizam a área da Foz do rio Amazonas, a área de Transição e a área Marinha, respectivamente.....	38
<b>Figura 5.</b> Coeficiente de correlação de <i>Pearson</i> entre os metais e suportes geoquímicos com as concentrações de Fe (A – C), teor de carbono orgânico (D – F) e concentrações de Ca (G – H) para as três áreas. As cores verde, bege e azul simbolizam a área da Foz do rio Amazonas, a área de Transição e a área Marinha, respectivamente. As elipses vermelhas simbolizam as correlações significativas positivas ( $r > 0,5$ ) e as cinzas as correlações significativas negativas ( $r < -0,5$ ).....	42

## RESUMO

O rio Amazonas fornece um grande aporte de material dissolvido e particulado para a costa brasileira. Esse material possui em sua composição os elementos maiores, menores e traço onde parte vem a se depositar nos sedimentos de fundo. O sedimento estuarino é caracterizado como sumidouro desses elementos por conta de suas características físico-químicas e refletem a qualidade do sistema aquático. O objetivo principal desse trabalho foi determinar a distribuição dos elementos químicos (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn) em perfis sedimentares na região da pluma do rio Amazonas. Coletou-se 11 perfis sedimentares através do cruzeiro de pesquisa Meteor 147 em abril de 2018. Os perfis foram seccionados em até 16 profundidades, totalizando 171 amostras. A área de estudo foi dividida em três subáreas: Foz do rio Amazonas, Transição e Marinha. A divisão foi realizada a partir de uma distribuição bivariada utilizando os valores isotópicos de carbono e nitrogênio e as concentrações de Sr. Não foram observadas diferenças das concentrações médias entre as áreas da Foz do rio Amazonas e Transição para os elementos Al, Cd, Cu, Cr, Fe, V, Ni, Pb e Zn, porém a região Marinha obteve concentrações menores (One-Way ANOVA,  $p < 0,05$ ). Com relação às profundidades, na área da Foz do rio Amazonas foi observado uma diminuição das concentrações médias da maioria dos elementos analisados das camadas mais profundas para as superficiais. Na área de Transição a diminuição das concentrações médias ocorreu entre as camadas de 40 a 24 cm e pouca variação nas camadas superiores. Na área Marinha o aumento das concentrações médias se deu nas camadas de 24 a 13 cm, com uma diminuição brusca entre as camadas de 12 a 13 cm e um novo aumento na camada de 11 cm. Posteriormente houve um declínio até a camada superficial. Nas três áreas os elementos Co, Cr, Cu, Ni, Ti, V e Zn correlacionaram-se positivamente com o Fe, atribuindo-se fontes terrestres. O Ca e Sr mostraram possuir fonte biogênica. Os elementos Al, Ba, Cu, Hg, Mn, e Pb possuem provavelmente uma mistura de fontes por não estarem associados fortemente com nenhum dos suportes utilizados nesse estudo. As concentrações da maioria dos elementos nas camadas superficiais obtiveram concentrações inferiores aos limites TEL e PEL e a outros estudos da região, possuindo provavelmente o intemperismo e a erosão da rocha como fontes principais.

**Palavras-chave:** Elementos maiores, menores e traço. Perfil Sedimentar. Foz do rio Amazonas.

## Abstract

The Amazon River offers a large amount of publicized and particulate material to the Brazilian coast. This material has in its composition the major, minor and trace elements where part comes to be deposited in the bottom sediments. Estuary sediment is characterized as an accumulator of these elements due to its physicochemical characteristics and reflect the aquatic system quality. The main objective of this work was to determine the distribution of chemical elements (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V and Zn) in sedimentary profiles in the Amazon River plume region. Eleven sedimentary profiles were collected through research cruise Meteor 147 in April 2018. The profiles were sectioned at up to 16 depths, totaling 171 samples. The study area was fortress in three subareas: Amazon River mouth, Transition zone and Marine zone. The division was performed from the bivariate distribution, using carbon and nitrogen isotopic values and Sr concentrations. There were no differences in mean concentrations between the Amazon River mouth and Transition areas for the Al, Cd, Cu, Cr, Fe, V, Ni, Pb and Zn elements, but the Marine region had lower concentrations (One-Way ANOVA ,  $p < 0.05$ ). Regarding the depths, in the Amazon River mouth was observed a decrease in the average concentrations of most of the elements analyzed from the deepest to the superficial layers. In the Transition zone, the decrease in mean concentrations occurred between the 40 to 24 cm layers and little variation in the upper layers. In the Marine zone, the increase in average concentrations occurred in the 24 to 13 cm layers, with a sharp drop between the 12 to 13 cm layers and a new increase in the 11 cm layer. Subsequently, there was a decline to the surface layer. In the three areas Co, Cr Cu, Ni, Ti, V and Zn were positively correlated with Fe, attributing terrestrial sources. Ca and Sr showed to have a biogenic source. Al, Ba, Cu, Hg, Mn, and Pb probably have a mixture of sources as they are not strongly associated with any of the supports used in this study. The concentrations of most elements in the surface layers obtained concentrations lower than the TEL and PEL limits and other studies in the region, probably having weathering and rock erosion as the main sources.

**Keywords:** major, minor and trace elements. Sedimentary profile. Amazon River mouth.

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1 Características e mobilidade dos elementos maiores, menores e traço

A concentração dos elementos químicos define a classificação dos elementos em macro, micro e traço. Os avanços adquiridos por meio das técnicas analíticas de quantificação permitem a identificação em sua exata grandeza em diferentes matrizes de elementos anteriormente não detectáveis (Kabata-Pendias, 2001). Muito utilizado por pesquisadores em diferentes ramos da ciência, o termo “elemento traço” diz respeito à cátions ou óxidos de metais em baixas concentrações, geralmente na ordem de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb) relacionado à massa da matriz em análise (Förstner e Wittmann, 2012). Esse conceito não modifica as classificações para elementos maiores (Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe) onde a abundância média na crosta é superior a 1 % e menores (Ti, P, S e Mn), com abundância média entre 0,01 e 1 % (Licht, 2002). Quando a concentração desses elementos traço assumem valores acima do recomendado podem ser considerados tóxicos à biota presente no local, sendo considerados um dos contaminantes mais prejudiciais em ambientes aquáticos (Fakhri *et al.*, 2018).

Desde a Revolução Industrial houve um crescimento acelerado da industrialização, urbanização e das atividades humanas (Crutzen, 2006). Tal fato contribuiu para maiores concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas, dentre elas os metais, no meio ambiente (Price *et al.*, 2011; Arruda, 2010). A contaminação por metais vem sendo muito abordada na literatura (Lacerda *et al.*, 1988; Marques *et al.*, 2004; Hatje *et al.*, 2006; Luo *et al.*, 2012) devido a toxicidade, a capacidade de bioacumulação e a persistência de alguns elementos no ambiente (Marchand *et al.*, 2006). São encontrados de forma natural no ambiente a partir de processos de intemperismo da matriz geológica (Nriagu, 1989; Salomons e Förstner, 1984) e podem ser transportados entre os compartimentos ambientais através dos processos biogeoquímicos (Muniz *et al.*, 1996; Förstner e Wittmann, 2012). No entanto, as atividades antrópicas podem elevar as concentrações de elementos traço através dos centros industriais, agrícolas e populacionais (Kennish, 2002; Castillo *et al.*, 2013; El Nemr *et al.*, 2016). Dentre algumas atividades estão a agricultura, a descarga de efluentes industriais ou de esgoto, a mineração e acidentes com resíduos químicos (Velusamy *et al.*, 2014). Osher *et al.* (2006) abordam o histórico da mineração e seu

reflexo na contaminação de metais nos sedimentos do estuário de Hancock, Estados Unidos. Através da datação dos sedimentos, os autores perceberam que houve uma maior concentração de metais nas camadas de 26 a 34 cm de profundidade que se referiam ao ano de 1880, época de maior atividade das minas na região.

A presença dos metais no ecossistema aquático é resultado do escoamento superficial do solo após eventos de precipitação (Cochran *et al.*, 1998), de descarga de fontes pontuais (Salomons, 2005) e por fontes difusas. As fontes difusas podem ocorrer como consequência do intemperismo da rocha constituinte da bacia hidrográfica, águas subterrâneas contaminadas, remobilização de sedimentos, dentre outras (Lacerda, 1994; Posthuma *et al.*, 2008). Alcançam o sistema aquático em sua forma iônica, associados ao material orgânico ou aliados ao material particulado em suspensão orgânicos e inorgânicos (Salomons e Förstner, 1984). No ambiente aquático esses elementos sofrem transformações que alteram sua mobilidade e biodisponibilidade (Bryan e Langston, 1992), podendo permanecer como íons livres (Lima *et al.*, 2006) ou serem removidos da solução pelas interações com componentes do sedimento e/ou das partículas em suspensão (Jenne, 1977). Os metais então, são depositados na superfície sedimentar e fixados por adsorção, floculação, associados aos óxidos de ferro e manganês, complexos orgânicos, com carbonatos e sulfetos (Lacerda e Marins, 2006; Zhang *et al.*, 2014).

Assim, determinados fatores influenciam a mobilidade e distribuição dos metais na coluna d'água e nos sedimentos tais como a granulometria, pH, potencial redox, força iônica, taxa de sedimentação e remobilização e o comportamento dos organismos bentônicos (Salaroli, 2013; Dhanakumar *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014). Ao analisar a concentração de metais nos sedimentos do estuário do rio Severn (Reino Unido) e sua relação com o fracionamento dos tamanhos das partículas, Thorne e Nickless (1981) constataram que em todos os pontos de coleta as partículas eram inferiores a 105  $\mu\text{m}$ . A tendência observada foi o aumento da concentração de metais com o tamanho das partículas entre 3,4 e 19  $\mu\text{m}$ . A matéria orgânica (MO) também tem uma importante influência na solubilidade dos metais e na biodisponibilidade desses elementos no sedimento (Zhang *et al.*, 2014). Sedimentos finos, sobretudo menores que 63  $\mu\text{m}$ , com elevados teores de MO podem apresentar altas concentrações de metais devido à sua grande superfície de contato. É importante ressaltar que os metais ligados à MO são considerados estáveis. Contudo, essas ligações podem se reverter com o passar do tempo devido à degradação da MO (Hong *et al.*, 2010). Os metais não permanecem

necessariamente imobilizados nos sedimentos após deposição (Wen e Allen, 1999), podendo retornar à coluna d'água (Tan *et al.*, 2016; Hortellani *et al.*, 2008) e podem ser absorvidos por organismos filtradores e produtores primários (Rainbow, 2002; Mishra *et al.*, 2008), sendo incorporado à cadeia trófica (Dong *et al.*, 2000; Quémerais *et al.*, 1998).

Os metais, diferentemente dos poluentes orgânicos, não são biologicamente e/ou quimicamente degradados, facilitando sua acumulação local ou ainda o transporte para longas distâncias (Guo *et al.*, 1997; Mounier *et al.*, 2001; Cukrov *et al.*, 2008). Assim, alcançam as regiões costeiras associados ao material em suspensão (Wolanski e McLusky, 2011) através de zonas de transição, como manguezais e estuários (Benoit *et al.*, 1999). Tais zonas são classificadas como sumidouro desses elementos devido as características físico-químicas desses ecossistemas (Ip *et al.*, 2007; Morillo *et al.*, 2007). O monitoramento desses ambientes é importante e possibilita avaliar, dentre outros aspectos, o nível de contaminação da bacia hidrográfica e os possíveis riscos para os organismos presentes no local. Na literatura há diferentes estudos com o objetivo de analisar a concentração e comportamento dos metais nessas regiões. Em estudo de Siddique *et al.* (2021) foi analisada a concentração de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn nos sedimentos do estuário do rio Maghna, em Bangladesh. O estudo teve a finalidade de avaliar o nível de contaminação local e a associação desses elementos com o tamanho dos grãos dos sedimentos. Os autores encontraram as seguintes concentrações: Fe ( $1,29 \times 10^3$  mg/kg), Zn (42,41 mg/kg), Pb (12,48 mg/kg), Cr (10,59 mg/kg), Cu (6,22 mg/kg) e Cd (0,28 mg/kg), não indicando contaminação local. Truchet *et al.* (2021) analisaram as concentrações de Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni e Zn no estuário de Bahía Blanca (Sudoeste do Oceano Atlântico). Os resultados mostraram poluição baixa a moderada dos elementos nos sedimentos, com o cobre apresentando possíveis efeitos adversos na biota em local próximo à descarga de águas residuais.

O compartimento sedimentar das zonas estuarinas é reconhecido como o principal sumidouro de poluentes, pelo seu caráter acumulador (Laing *et al.*, 2009) como consequência de processos como elevada sedimentação, floculação e precipitação (Qi *et al.*, 2010; Allan, 1990). A fim de avaliar contaminação atual e pretérita, perfis verticais são usados para indicar se existe um grau de contaminação e também ajudar na identificação das fontes de poluição (Tan *et al.*, 2016). A deposição continuada das camadas que compõem o perfil sedimentar proporcionam avaliar contaminações pretéritas e também atuais, tornando-se uma ferramenta importante em estudos de monitoramento da contaminação e de sua dinâmica bem como da qualidade dos

ambientes aquáticos (Tsakovski *et al.*, 2012). Barbosa *et al.* (2015) analisaram a composição química de sedimentos de manguezal do estuário Bragantino, no estado do Pará, Brasil. Os autores perceberam que, de forma geral, as concentrações dos metais diminuíram conforme maior profundidade do perfil sedimentar. As zonas superiores do compartimento sedimentar do manguezal apresentaram maiores teores de MO e, além disso, encontraram sedimentos mais arenosos em profundidades maiores. Tal fato justificou a relação inversamente proporcional entre a concentração dos metais e a profundidade do perfil. Assim, análises desse compartimento ambiental e de seus componentes oferecem informações da origem e dinâmica dos metais (Oliveira *et al.* 2006), qualidade da água, efeitos das atividades antrópicas e a degradação continuada desses ambientes (Mozeto, 2001).

## 1.2 Composição elementar e isotópica da matéria orgânica

A MO presente em sistemas aquáticos pode ser proveniente de múltiplas fontes alóctones ou autóctone. Além disso, pode fornecer informações acerca das atividades naturais e consequências de atividades antrópicas que ocorrem nas bacias de drenagem (Wang *et al.*, 2020). Com a finalidade de analisar a composição da MO e sua ciclagem, os isótopos estáveis de carbono e nitrogênio têm sido utilizados para análise de geoquímica de ecossistemas, devido a variação isotópica ocorrer de forma previsível conforme esses elementos transitam entre os compartimentos ecossistêmicos (Peterson e Fry., 1987; Santos, 2004; Barros *et al.*, 2009; Hunsinger *et al.*, 2010). É comum encontrar os dados de composição isotópica juntamente com os teores elementares de carbono (C) e nitrogênio (N) e/ou a razão atômica entre os dois elementos  $[(C:N)_a]$ , para uma melhor avaliação da contribuição das fontes para a MO (Prahl *et al.*, 1988; Usui *et al.*, 2006).

A composição elementar e isotópica de carbono (C e  $\delta^{13}C$ , respectivamente) e nitrogênio (N e  $\delta^{15}N$ , respectivamente) variam de acordo com a contribuição das fontes. Plantas que possuem metabolismo  $C_3$  apresentam valores mais negativos de  $\delta^{13}C$  que plantas com metabolismo  $C_4$ , como resultado dos diferentes caminhos na bioquímica fotossintética (Martinelli *et al.*, 1991; Knies e Martinez, 2009). Plantas de metabolismo  $C_3$  apresentam valores de  $\delta^{13}C$  variando aproximadamente entre -32‰ a -23‰ e plantas de metabolismo  $C_4$  entre -15‰ e -9‰ (Boutton, 1991). A MO encontrada em ambientes

costeiros é uma mistura de fontes terrestre e marinha (Burt *et al.*, 2016), havendo também, uma contribuição oriunda da produção primária aquática (Matos *et al.*, 2020). Além da  $\delta^{13}\text{C}$ , valores de  $\delta^{15}\text{N}$  também são utilizados para determinar a proveniência de MO em sedimentos marinhos (Kuzyk *et al.*, 2010). Devido à utilização de nitratos enriquecidos como fonte de nitrogênio pelo fitoplâncton marinho, a MO terrestre apresenta valores de  $\delta^{15}\text{N}$  menores quando comparados a MO marinha, o que propicia a aplicabilidade de  $\delta^{15}\text{N}$  como traçador da MO terrestre no ambiente marinho (Schubert e Calvert, 2001; Nagel *et al.*, 2009). É importante ressaltar, entretanto, que os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  são sujeitos a influências locais, como a contribuição de N inorgânico (isotopicamente mais leve), alterações nas concentrações de nitrato na coluna d'água, amonificação e remineralização da MO (Zimmerman e Canuel, 2002; Meyers, 2003; Koziorowska *et al.*, 2016). Dessa forma, a caracterização da MO em ambientes marinhos é fundamental para melhor conhecimento da origem, processos e da troca entre materiais entre o continente e o oceano. E ao aliar isto a matriz sedimentar, torna também possível a avaliação dos registros de condições ambientais passadas (Meyers, 1997). Ao avaliar a distribuição espacial do carbono orgânico ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) e de  $\delta^{13}\text{C}$  em sedimentos do rio Amazonas e da área de influência da pluma, Sun *et al.*, (2017) observaram que o  $\text{C}_{\text{org}}$  transportado pelo rio Amazonas segue para noroeste através da Corrente do Norte do Brasil e é depositado, sobretudo, na plataforma interna. Além disso, a partir da utilização de  $\delta^{13}\text{C}$  como traçador de MO, os autores observaram que as plantas  $\text{C}_3$ , que compõem majoritariamente a cobertura do solo da bacia, são a principal fonte para a MO encontrada na zona costeira.

A composição isotópica pode ser utilizada em conjunto com às determinações das concentrações de metais, devido a MO ser um dos principais suportes geoquímicos para a distribuição dos metais (Gao e Li, 2012). Gama *et al.* (2022) determinaram a porcentagem de contribuição da fase oxidável nas concentrações totais dos metais na região costeira na cidade de Caravelas, Bahia, e Cr, Zn e Ni mostraram forte associação com esta fase. Porém, quando os autores analisaram a associação entre concentrações totais dos elementos e a MO total a partir do modelo GAM, a maioria dos elementos mostraram a importância da fase orgânica como suporte geoquímico. Além disso, os autores também determinaram os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  com a finalidade de avaliar a influência da MO continental nos pontos da região de Abrolhos. Os autores observaram forte diferença nas assinaturas isotópicas do  $\text{C}_{\text{org}}$  entre as amostras do estuário e da

região de Abrolhos. Houve uma menor influência da MO continental nos sedimentos de Abrolhos, indicando que, possivelmente, o material particulado em suspensão e os metais dissolvidos na coluna d'água também pouco afetam essa região. Assim, o uso em conjunto da ferramenta isotópica e da determinação das concentrações de metais torna possível avaliar o transporte de contaminantes para o oceano.

### 1.3 Elementos maiores, menores e traço na Amazônia

A bacia Amazônica possui impactos em distintas escalas como o desmatamento, a mudança da mata nativa por pastagens e monoculturas, queimadas, e garimpo do ouro (Câmara, 1990; Lacerda *et al.*, 2004). Nos últimos 17 anos, 2004 foi o ano que apresentou maior taxa de desmatamento da Amazônia Legal (27.772 km<sup>2</sup>). De 2009 a 2018 os valores permaneceram mais baixos (entre 4.571 e 7.536 km<sup>2</sup>). Os anos de 2019 e 2020 apresentaram um significativo aumento, com média de 10.608 km<sup>2</sup> aproximadamente (Inpe, 2020). O desmatamento na região é impulsionado em grande parte pela expansão das atividades agrícolas e a utilização das queimadas é recorrente para o manejo do solo (Zaiatz *et al.*, 2018). As alterações da cobertura vegetal e o desmatamento podem aumentar a erosão do solo, possibilitando maior mobilização dos metais presentes no solo para o corpo hídrico (Mora *et al.*, 2019).

A pluma do rio Amazonas, de acordo com o Projeto Deltas (2015), apresenta “baixo risco” ambiental. Entretanto, o desmatamento na região ocorre de forma acelerada em conjunto com o crescimento populacional, econômico, urbano e de infraestrutura na área do bioma Amazônia (Deltas, 2015). A implantação de barragens, aquedutos e portos em curso fazem parte das políticas de desenvolvimento de integração regional. Tais atividades podem vir a impactar o corpo hídrico e o fluxo de sedimentos de grandes afluentes, como os rios Madeira e Xingu para o delta (Costa e Rosa, 2017). Outro impacto muito abordado e discutido por diversos pesquisadores na região é a mineração. Na região Amazônica foi muito presente historicamente o uso do Hg durante a “corrida do ouro”, já que é capaz de amalgamar o ouro, facilitando sua extração (Lacerda e Malm, 2008; Lacerda e Salomons, 1998). Assim, o impacto ambiental causado pela mineração contribui para a acumulação de Hg e demais metais em solos e sedimentos em torno dos centros de mineração (Requelme *et al.*, 2003; Diringer *et al.*, 2015), podendo causar prejuízos para a biota e população local (González-Merizalde *et al.* 2016). Contudo, alguns estudos relatam que a alta concentração de Hg na região Amazônica é

relacionada a processos naturais onde a mineração somente gera efeito de maneira limitada (Roulet e Luccote, 1995; Wasserman *et al.*, 2003). De acordo com os autores, a elevada dispersão do elemento ocorre devido ao Hg possuir uma fase gasosa, tornando-o difundido em toda parte, além da elevada concentração de suportes geoquímicos tais como óxidos e hidróxidos de Al e Fe que facilitam sua acumulação no solo amazônico (Lechler *et al.*, 2000). Dessa maneira, como os solos Amazônicos são antigos (entre 500 mil e 1 milhão de anos), o Hg (emitido tanto por fontes naturais quanto antrópicas) na atmosfera passou por várias fases de deposição e volatilização, o que acarreta a saturação do sítio de ligação desses oxihidróxidos, fazendo da Amazônia um reservatório natural de Hg (Johnson, 2003).

No estudo realizado por Lima *et al.* (2017) foram avaliadas as concentrações de Al, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ni e Mn em sedimentos no estuário Amazônico do rio Furo de Laura e os autores observaram que tanto a granulometria dos sedimentos, como o teor de  $C_{org}$  influenciaram nas concentrações dos elementos na região. Não foi encontrado enriquecimento dos elementos estudados, mantendo características de um ambiente ausente de contaminação. Siqueira *et al.* (2005) analisaram as concentrações de As, Ba, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Sr, V e Zn nos sedimentos da Plataforma Continental do rio Amazonas e, para a maioria dos elementos, os autores observaram uma diminuição das concentrações em direção à quebra da plataforma. No critério de avaliação ambiental, o As e Pb se destacaram apresentando classificação de baixo risco a moderado. Deve-se destacar a importância do monitoramento das concentrações dos metais em ambientes costeiros devido sua elevada toxicidade e persistência no meio ambiente. As constantes pressões sofridas pela bacia do rio Amazonas podem vir a influenciar na dinâmica desses elementos na zona costeira, o que torna importante a avaliação das concentrações dos metais através dos perfis sedimentares para contribuir para o conhecimento, a gestão e a preservação desse ambiente.

## 2 OBJETIVO

Este estudo teve como objetivo geral determinar a distribuição vertical e espacial de elementos maiores, menores e traços (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn) em perfis verticais de sedimento na área de influência da pluma do Rio Amazonas.

## 2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar os suportes geoquímicos para os elementos tais como a composição elementar e isotópica do carbono e nitrogênio com a finalidade de determinar áreas com maior influência da pluma, a distribuição granulométrica e as associações dos elementos com os oxihidróxidos, matéria orgânica total e carbonatos;

- Comparar os valores médios e descrever o comportamento dos elementos e das demais variáveis analisadas nos perfis verticais de sedimento em áreas com diferente influência da pluma;

- Comparar as concentrações dos elementos nos sedimentos superficiais com os limites estabelecidos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) a fim de determinar possíveis efeitos adversos aos organismos locais;

- Com base nas concentrações determinadas e dos suportes geoquímicos, avaliar a entrada de metais no oceano Atlântico bem como os riscos ambientais e ecológicos existentes para comunidade aquática como forma de contribuir para o conhecimento e gestão da área de estudo.

## 3 RESULTADOS

Os resultados obtidos durante o mestrado são apresentados na forma de artigo científico a seguir:

**Artigo científico:** Distribuição de elementos maiores, menores e traço em perfis sedimentares da área de influência da pluma rio Amazonas.

**DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO EM PERFIS  
SEDIMENTARES NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO AMAZONAS**

*Camila Silva Cota<sup>a\*</sup>; Tassiana Soares Gonçalves Serafim<sup>a</sup>; Diego Lacerda de Souza<sup>a, a</sup>;  
Braulio Cherene Vaz de Oliveira; Carlos Eduardo de Rezende<sup>a\*</sup>*

<sup>a</sup>Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes RJ, CEP 28013-602, Brazil.

\*Corresponding author: Cota, C.S., e-mail: [camila.silva.cota@gmail.com](mailto:camila.silva.cota@gmail.com) and [crezende@uenf.br](mailto:crezende@uenf.br)

**Resumo:** O rio Amazonas contribui com elevada quantidade de material particulado em suspensão para zona costeira brasileira que se depositam e formam o compartimento sedimentar costeiro. O objetivo foi determinar a distribuição dos metais (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn) em perfis sedimentares na área de influência da pluma do rio Amazonas. Coletou-se quinze perfis verticais de sedimento com até 40 cm. Usando uma distribuição bivariada com valores isotópicos de carbono e nitrogênio e concentrações de Sr, dividiu-se os pontos em três áreas: Foz do rio Amazonas, Transição e Marinha. Para a maioria dos metais (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, V, Ni, Pb e Zn), não houve diferença das concentrações médias entre as áreas da Foz do Rio Amazonas e a de Transição, porém, a área marinha apresentou concentrações menores (One-Way ANOVA,  $p < 0,05$ ). Quanto às profundidades, na área da Foz do rio Amazonas, para a maioria dos elementos analisados, foi observado uma diminuição das concentrações médias das camadas mais profundas para as superficiais. Já na área de Transição, observamos uma diminuição entre as camadas de 40 a 24 cm e, nas camadas superiores, pouca variação dessas concentrações. Na área Marinha o aumento das concentrações médias ocorreu nas camadas de 24 a 13 cm. Houve uma diminuição brusca das concentrações entre as camadas de 13 e 12 cm, novo aumento na camada de 11 cm e um declínio relativamente constante até a camada superficial. Para as três áreas, elementos como Co, Cr, Cu, Ni, Ti, V e Zn apresentaram correlação com Fe, indicando fonte terrestre para esses elementos, ao contrário do Ca e Sr que mostraram ter origem biogênica. Al, Cd e Cu na área da Foz do rio Amazonas, Cd, Pb e Sr na área de Transição e Hg na área Marinha não apresentaram associação com os possíveis suportes geoquímicos. A concentração dos metais das camadas superficiais foi inferior aos limites TEL e PEL e a outros estudos da região, com exceção do Cr e Ni. Os dados obtidos são importantes por permitirem comparações em estudos futuros, sobretudo pela perda da cobertura vegetal sofrida pela Amazônia nos últimos tempos que pode impactar nas concentrações de metais na região.

Palavras-chave: metais, foz do rio Amazonas, perfis sedimentares.

## INTRODUÇÃO

O rio Amazonas é responsável por aproximadamente 20 % da descarga fluvial global para o oceano (Ward *et al.*, 2015; Moura *et al.*, 2016). Aproximadamente  $1,2 \times 10^9$  ton/ano de material particulado em suspensão são transportados, formando uma pluma de até  $1,3 \times 10^6$  km<sup>2</sup> com elevada quantidade de matéria orgânica e nutrientes (Meade *et al.*, 1985; Moura *et al.*, 2016; Mu *et al.*, 2021). O bioma Amazônico apresenta grande biodiversidade e possui importante relevância no âmbito socioambiental e econômico. A suposição da presença de um sistema de recifes ao longo da foz do rio Amazonas foi inicialmente descrita por Collette e Ruetzler (1977). Cordeiro *et al.*, (2015) investigaram a presença de leitos de rodolitos e, posteriormente, Moura *et al.*, (2016) confirmaram a existência do GARS (Grande Sistema de Recifes da Amazônia) através de pesquisas por meio de arrasto e realização de varredura lateral através de sonar. Há uma elevada complexidade de fundo com a presença de estruturas compostas por algas, corais moles (*softs*) e negros, esponjas e leitos de rodolitos (Francini-Filho *et al.*, 2018; Calegario *et al.*, 2021).

A Amazônia tem sofrido com a superexploração e subsequente degradação ambiental nas últimas décadas (Faria e Almeida, 2016; Brown *et al.*, 2016). As atividades antrópicas conduzidas na área (ex.: desmatamento, mineração, drenagem agrícola, despejo de efluentes industriais) além de removerem biomassa florestal, acabam aumentando a concentração dos metais nos solos Amazônicos (Nascimento *et al.*, 2018). Apesar de ocorrerem de forma natural, os metais resultantes das atividades mencionadas geram grandes problemas ambientais devido à alta toxicidade e à persistência destes elementos no ambiente (Wong e Li, 2006; Davutluoglu *et al.*, 2011).

A avaliação da concentração de metais pode ser realizada com base em valores de base local, regional ou global estabelecidos a fim de identificar áreas sob diferentes níveis de contaminação (Santos e Alleoni, 2013). Na Amazônia brasileira, o solo apresenta grande variabilidade nas condições geoquímicas, refletindo os diferentes processos de sua formação (Nascimento *et al.*, 2018). Nascimento *et al.* (2018) determinaram os valores de background para sedimento proveniente de solo erodido em áreas em condições naturais ou com mínima interferência antrópica do bioma Amazônico. Os autores encontraram valores baixos para os seguintes elementos (mg/kg): Ba (16,5), Cd (0,1), Cr (6,9), Cu (2,8), Fe (15,4), Mn (13,4), Ni (1,7), Pb (4,4), e Zn (5,7) e atribuíram este resultado à composição da origem sedimentar esgotada dos

solos. Esses elementos chegam ao ambiente aquático sobretudo pelo escoamento sub e superficial da água após eventos de precipitação (Cochran *et al.*, 1998). Rios com extensas descargas de água, como o caso do rio Amazonas, são importantes carreadores da erosão continental para os oceanos (Vörösmarty *et al.*, 2000; Bianchi e Allison, 2009).

A sedimentação ocorrida próxima à costa representa a transição entre os ambientes terrestre e marinho, onde a interação entre esses dois ambientes geram regimes sedimentares únicos (Asp *et al.*, 2022). A pluma do rio Amazonas tem um padrão com sedimentos mais finos próximo à foz e mais grosseiros conforme a distância da foz aumenta, diferentemente do que é observado na maioria das plataformas continentais (Marr, 2015; Asp *et al.*, 2022). Vários estudos têm demonstrado o aumento de concentrações dos metais em sedimentos finos (Dhanakumar *et al.*, 2013; Birani *et al.*, 2015) ligados a óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Araújo *et al.*, 2002) e a matéria orgânica (MO) (Buyang *et al.*, 2019). Dessa forma, a utilização da composição isotópica e elementar do carbono orgânico ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\text{C}_{\text{org}}$ , respectivamente) e nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$  e  $\text{N}$ , respectivamente) como traçadores de fontes para a MO aproxima a geoquímica orgânica e inorgânica. A caracterização e determinação da origem da MO é possível devido às distinções existentes na composição isotópica para as diferentes fontes que são conhecidas na interface continente - oceano e bem descritas na literatura (Martinelli *et al.*, 1991; Clark e Fritz, 2013). Dessa forma, o presente trabalho buscou determinar a distribuição dos metais (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn), composição elementar e isotópica do carbono e nitrogênio e granulometria nos perfis verticais de sedimento e também as associações dos metais com os oxihidróxidos, matéria orgânica total e carbonatos na área da influência da pluma do rio Amazonas a fim de avaliar a contribuição fluvial na entrada destes elementos no Oceano Atlântico.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **ÁREA DE ESTUDO**

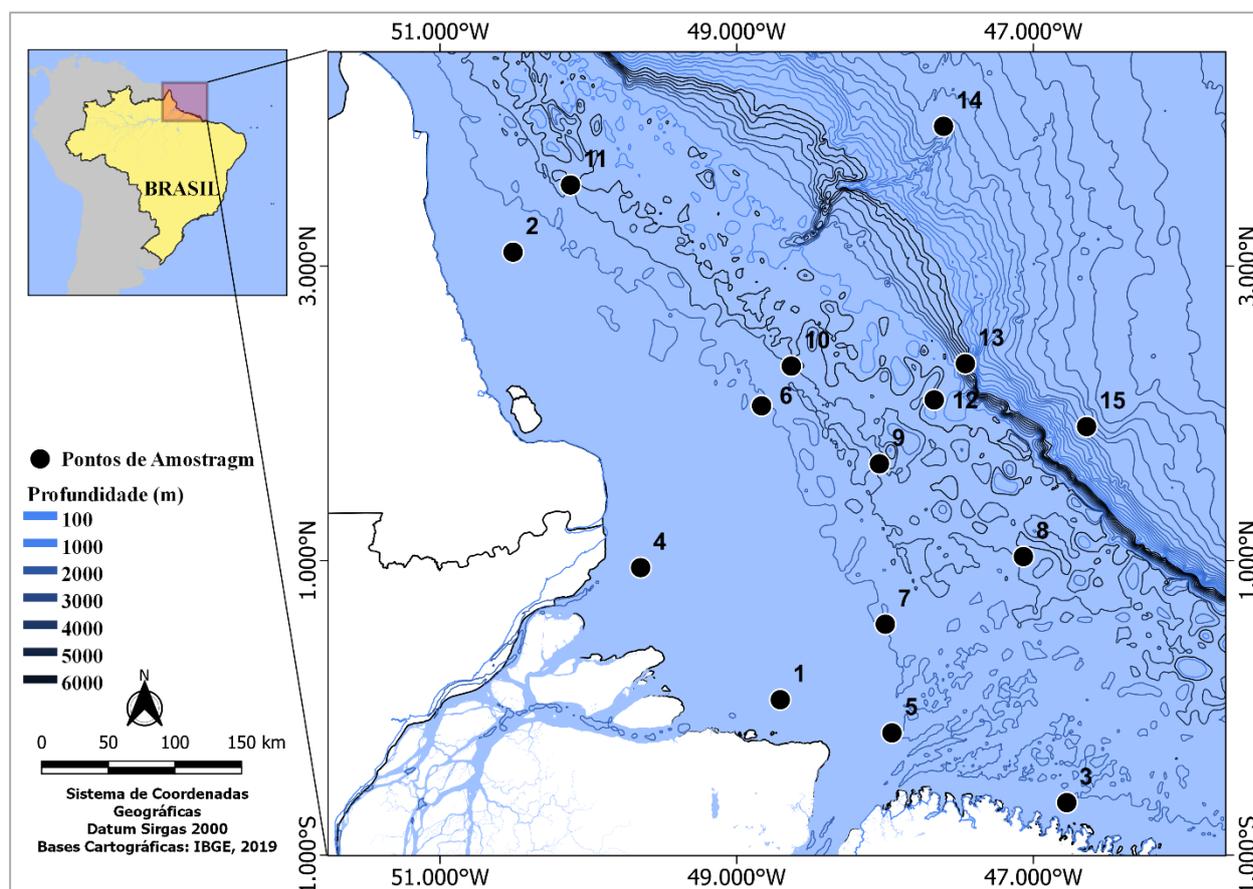
A bacia Amazônica é coberta em grande parte por florestas tropicais e zonas húmidas (Filizola e Guyot, 2011; Sobrinho *et al.*, 2021). Os índices pluviométricos podem alcançar 5.000 mm/ano (Lima *et al.*, 2015), onde o período chuvoso ocorre no verão e outono e o seco no inverno e primavera (Souza *et al.*, 2017). A descarga fluvial mínima

(em torno de  $1,2 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{s}$ ) ocorre no mês de novembro e a máxima (em torno de  $2,5 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{s}$ ) em maio (Goulding et al. 2003; Siqueira e Aprile, 2012). A plataforma Continental Amazônica é limitada a sul pelo estuário do rio Pará ( $\pm 1^\circ \text{ S}$ ) e a norte pela Guiana Francesa ( $\pm 5^\circ \text{ N}$ ). É um ambiente dinâmico com interações que produzem características oceanógrafas singulares (Siqueira e Aprile, 2012). A circulação da água possui traços oceanógrafos estuarinos e com intensas rotativas de maré principalmente nas direções N-NO e S-SE (Siqueira et al., 2003). A direção e velocidade da dispersão da pluma é influenciada principalmente pela Corrente Norte do Brasil (NBC) que tem como origem a Corrente Equatorial Sul e se desloca no decorrer da margem continental por meio do Delta do Rio Amazonas (Sobrinho et al., 2021).

A maioria do material particulado em suspensão que se deposita na Plataforma Continental Amazônica é de origem terrestre (Meade et al., 1985, Haas et al., 2002). Cerca de 97% dessas partículas procedem das drenagens vindas dos Andes, sendo 62% pelo rio Solimões e 35% pelo rio Madeira (Seyler e Boaventura, 2001). Contudo, uma parte significativa de matéria orgânica para os rios se dá através das áreas úmidas e floresta de várzea (Mortillaro et al., 2011). A taxa sedimentar na Plataforma Continental Amazônica é estimada em 0,4 cm/ano a 2,0 cm/ano. As taxas de acumulação são maiores entre as isóbatas de 30 m a 60 m e tendem a diminuir conforme em direção ao mar acompanhando a pluma e a NBC (Showers e Angle, 1986; Sobrinho et al., 2021).

## **AMOSTRAGEM**

A coleta dos perfis sedimentares foi feita no cruzeiro de pesquisa Meteor 147 com demais grupos de pesquisa multidisciplinares associados, em abril de 2018 (período de alta vazão) na área de influência da pluma do rio Amazonas. Foram coletados 15 perfis verticais de sedimento com o auxílio de cilindros *multicore*. Os testemunhos foram seccionados em até 16 profundidades, com máximo de 40 cm, totalizando 171 amostras. Os testemunhos foram identificados numericamente em ordem crescente conforme às isóbatas (Figura 1; Tabela 1).



**Figura 1.** Área de estudo na área de influência da pluma do rio Amazonas com a distribuição dos pontos de amostragem.

As amostras de sedimento foram liofilizadas e fracionadas (< 2 mm), sendo uma parte separada para a análise granulométrica que foi feita pelo analisador de partícula modelo SALD-310, Shimadzu.

**Tabela 1.** Coordenadas geográficas (latitude e longitude), isóbatas (m) e profundidade dos perfis verticais de sedimento (cm) dos pontos de amostragem.

Pontos de amostragem	Número de amostras	Latitude	Longitude	Isóbata (m)	Profundidade do perfil (cm)
1	13	00° 03.288' N	048° 42.367' W	15,8	30
2	15	03° 05.657' N	050° 30.464' W	21,1	42
3	12	00° 38.644' S	046° 46.438' W	21,5	26
4	13	00° 57.108' N	049° 38.864' W	22,1	30
5	15	00° 10.222' S	047° 57.176' W	23,8	38
6	12	02° 03.053' N	048° 49.926' W	24,9	26
7	13	00° 34.055' N	047° 59.860' W	27,9	34

Continua...

Continuação

8	6	01° 01.612' N	047° 03.999' W	43,5	6
9	8	01° 39.419' N	048° 02.230' W	53,1	12
10	12	02° 19.249' N	048° 37.903' W	53,7	30
11	15	03° 33.051' N	050° 07.247' W	73,6	38
12	4	02° 05.466' N	047° 40.075' W	85,0	5
13	12	02° 20.224° N	047° 27.493' W	1030,7	24
14	11	03° 56.933' N	047° 36.313' W	1974,2	16
15	10	01° 54.581' N	046° 38.424' W	2349,3	14

As frações foram estabelecidas conforme escala granulométrica do *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) (Wentworth, 1992). A outra parte foi homogeneizada para a determinação dos metais, composição elementar ( $C_{org}$  e  $N_{total}$ ) e isotópica ( $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$ ).

## COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA E ELEMENTAR DO C E DO N

A composição elementar e isotópica foi obtida a partir de amostras sem e com etapa de descarbonatação. Cerca de 10 mg de sedimento foram colocadas em cápsulas de prata e descarbonatadas com HCl 1M para a determinação da concentração do carbono orgânico e sua composição isotópica ( $\delta^{13}C$ ). Para a composição elementar e isotópica do nitrogênio ( $N_{total}$  e  $\delta^{15}N$ , respectivamente) foram pesados 10 mg de sedimento em cápsulas de estanho. As concentrações e os valores da composição isotópica foram determinados pelo Analisador Elementar Flash 2000 (Organic Elemental Analyzer – Thermo Scientific), acoplado a interface Conflo IV e na sequência ao Delta V Advantage (Isotope Ratio Mass Spectrometer – Thermo Scientific) e a quantificação pelas curvas de calibração com padrão fornecido pelo National Institute Standards (NIST) Acetamilida. Os limites de detecção para  $C_{org}$  foi de 0,05 % e  $N_{total}$  0,03 %. Para o  $C_{org}$  foi usado o padrão PeedeeBelemnitelimestone (PDB) e, para o nitrogênio, o padrão do  $N_2$  atmosférico, aos quais são dispostos valores de  $\delta^0E$  de 0 ‰ e a precisão da análise para  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$  foi de 0,1 ‰. O nível de reprodutibilidade analítica dentro da mesma amostra foi  $\geq 95\%$ .

## DETERMINAÇÃO DOS METAIS

As determinações das concentrações dos metais (Al, Fe, Ca, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn) nos sedimentos foram realizadas de acordo com USEPA (1996) método 3052. Uma alíquota de 0,5 g de sedimento seco foi colocada em tubos de teflon (X-press) em que foi acrescentado 9 mL de HNO<sub>3</sub> (65 %) + 4 mL de HCL (37 %) + 4 mL de HF (48 %) que ficou em descanso por 12 horas. Posteriormente as amostras foram colocadas no micro-ondas (Mars 5 Xpress CEM-Corporation) por 40 minutos aquecido à 180 °C, com rampa de 10 minutos e mantido por mais 30 minutos. Na sequência foram adicionados 25 mL de solução de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (4 %). Os extratos retornaram ao micro-ondas a 180 °C conforme descrito anteriormente. Após resfriamento, os extratos foram filtrados (Whatman 40) e aferidos com HNO<sub>3</sub> (0,5 % v/v) até um volume final de 50 mL.

A determinação do Hg foi realizada a partir da pesagem 0,3 g de sedimento em tubos de teflon (X-press), seguido da adição de 8 mL de água régia (3 HCL: 1 HNO<sub>3</sub>). As amostras foram levadas ao micro-ondas (Mars Xpress) por 40 minutos à 95 °C, com rampa de 10 minutos e mantidas por mais 30 minutos. O extrato final foi filtrado (Whatman 40) e aferido com água ultrapura a um volume final de 25 mL.

Ambas as determinações foram realizadas pelo equipamento ICP-OES (Varian 720-ES). Para o mercúrio acoplou-se a geração de vapor a frio em modo contínuo, com pré-redução através do cloreto estanhoso (SnCl<sub>2</sub>) e oxidação com HCL. As determinações foram feitas em triplicatas a cada 20 amostras e foi obtido um coeficiente de variação inferior a 15 %. Os limites de detecção para os elementos químicos (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn) foram respectivamente: 0,7 µg/g, 0,3 µg/g, 0,9 µg/g, 0,1 µg/g, 0,5 µg/g, 0,4 µg/g, 0,4 µg/g, 0,7 µg/g, 0,4 ng/g, 0,3 µg/g, 0,4 µg/g, 0,4 µg/g, 0,1 µg/g, 0,3 µg/g, 0,4 µg/g e 0,3 µg/g. Foram utilizados os padrões de referência MESS-3 (sedimento marinho) para determinar a precisão metodológica do Hg e NIST 1646a (sedimentos estuarinos) para os demais elementos conforme os mesmos procedimentos descritos acima (Tabela 2).

**Tabela 2.** Validação do procedimento analítico usando NIST Standard Reference Material® 1646a e MESS 3. Al, Fe e Ti (mg/g), Hg (ng/g) e demais elementos ( $\mu\text{g/g}$ ); n= 13.

	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
Valor encontrado	24,3	216,7	4238,0	0,1	4,2	35,9	8,4	20,0	92,0	194,4	25,3	11,7	62,0	5,2	45,6	46,6
Valor certificado	23,0	210,0	5190,0	0,1	5,0	40,9	10,0	20,1	91,0	234,5	23,0	11,7	68,0	4,6	44,8	48,9
Recuperação (%)	105,8	103,2	81,7	101,2	84,7	87,7	83,7	99,8	101,1	82,9	109,9	99,9	91,2	112,3	101,7	95,2

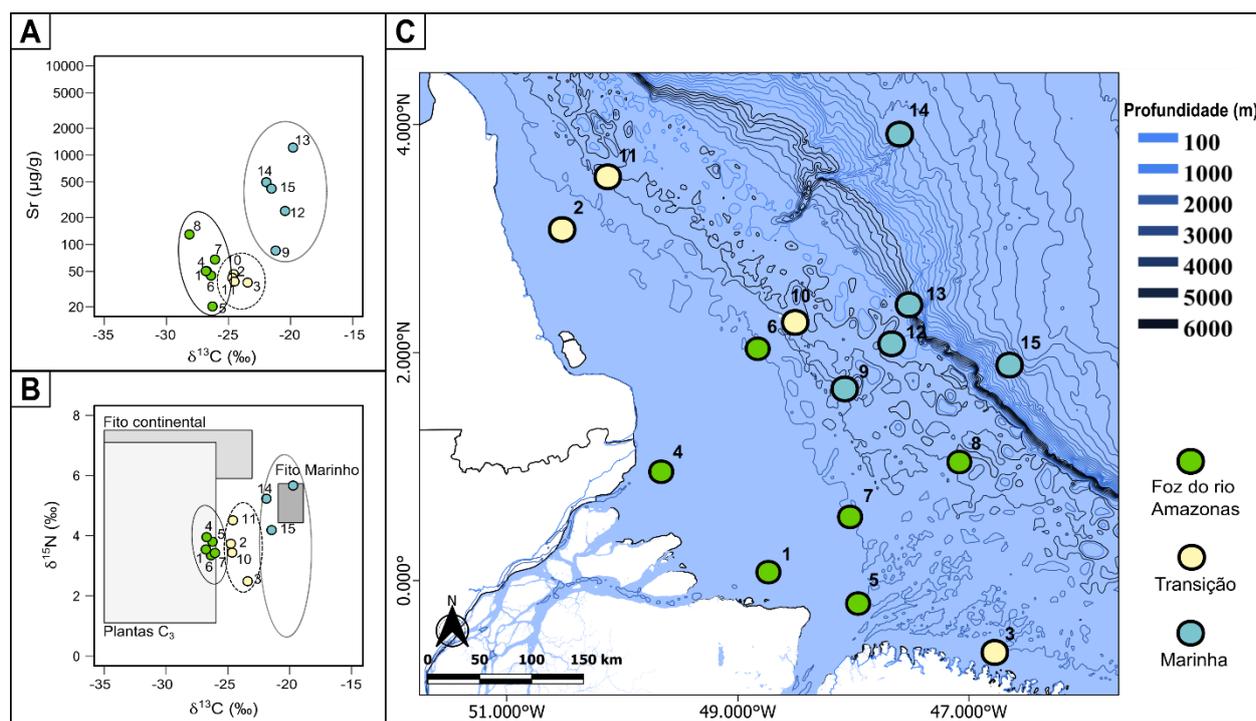
## ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados das diferentes concentrações dos metais, dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ , do teor de Corg, carbono inorgânico (Cinorg), nitrogênio total (Ntotal), razão atômica entre Corg e Ntotal  $[(\text{C/N})_a]$  e porcentagem de silte e argila foram submetidos ao teste ANOVA para a diferenciação entre as diferentes áreas de influência do rio Amazonas (*aov*, base package, R Core Team, 2021) com o teste a posteriori de Tukey (*HSD.test*, agricolae package, Mendiburu, 2020), assumindo um nível de confiança de 95 %. Quando necessário foi feita a transformação dos dados a fim de atender as premissas da ANOVA (linearidade, normalidade, homoscedasticidade) a partir de uma função de verossimilhança máxima (*boxcox*, MASS package, Venables e Ripley, 2002). A fim de avaliar associações entre os metais e os suportes geoquímicos foram realizadas correlações (*Pearson*) (*cor*, base package, R Core Team, 2021). Foram realizadas análises de regressão linear (*lm*, base package, R Core Team, 2021) das concentrações dos metais, dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ , do teor de Corg, carbono inorgânico (Cinorg), nitrogênio total (Ntotal), razão atômica entre Corg e Ntotal  $[(\text{C/N})_a]$  e porcentagem de silte e argila com a profundidade a fim de observar tendências significativas de aumento ou diminuição dessas variáveis ao longo dos perfis sedimentares.

## DIVISÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A distribuição dos pontos de amostragem dos testemunhos variou desde os pontos que se encontram mais próximo à foz do rio (~ 50 quilômetros a partir da foz) e pontos mais próximos à região marinha (~ 450 km a partir da foz). Devido a ampla variação espacial da área de estudo e as possíveis fontes para os metais e MO, foram

realizados dois gráficos de dispersão. O primeiro utilizando a concentração de Sr e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e o segundo utilizando os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ . A distribuição dos pontos nesses gráficos permitiu a obtenção de uma divisão da área de estudo a partir do agrupamento dos pontos que visualmente apresentaram maior semelhança (Figura 2). O Sr foi utilizado devido à presença em altas concentrações na coluna d'água e no sedimento marinho, como consequência do intemperismo de rochas oceânicas que posteriormente é fixado por organismos foraminíferos que, ao morrerem, são depositados no sedimento (Turekian, 1964). A partir dessa análise foram classificadas três áreas: Foz do rio Amazonas (que abrange os pontos 1, 4, 5, 6, 7 e 8), Transição (abrangendo os pontos 2, 3, 10 e 11) e Marinha (com os pontos 9, 12, 13, 14 e 15 que recebem maior influência marinha) (Figura 3). As diferenças ocorreram, sobretudo, pelos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que apresentaram médias distintas entre as três áreas (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ).



**Figura 2.** Divisão da área de estudo com pontos de maior semelhança realizada a partir da distribuição bivariada utilizando as concentrações de Sr (A) e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (B). As distâncias entre os valores do eixo x foram transformadas em  $\log_{10}$  a fim de se obter melhor visualização dos resultados (B). As caixas representam as possíveis fontes para a MO nos sedimentos, os valores considerados para confecção das caixas foram retirados de Martinelli *et al.* (1994), Mahaffey *et al.* (2004), Mortillaro *et al.* (2015), Showers e Angle (1986) e Pestana *et al.* (2016) (B). Localização espacial das amostras dos grupos (C).

## RESULTADOS

As amostras sedimentares foram compostas majoritariamente por silte e argila (com média geral, envolvendo todos os pontos, igual a 88 %) na área de estudo. Com relação às áreas, foi observado uma diferença de médias, onde a maior média foi da área da Foz do rio Amazonas e a menor da Marinha (One-Way ANOVA,  $p = 0,03$ ), enquanto que a área de Transição apresentou valores similares às demais (Tabela 3). Na área da Foz do rio Amazonas a porcentagem de silte e argila teve uma variação de 79 % a 100 % ( $94 \pm 8$  %). Na área de Transição essa variação foi de 66 % a 100 % ( $86 \pm 12$  %) e, por fim, na área Marinha, os valores variaram de 59 % a 100 % ( $83 \pm 17$  %). Com relação às profundidades dos perfis, foi observada uma maior variação nas porcentagens médias de silte e argila nas camadas superiores dos perfis, de 12 cm a 0,5 cm, nas áreas da Foz do rio Amazonas e Marinha. Nas demais camadas (mais profundas) é observada menor variação dos valores (Figura 3A). Já na área de Transição foram observadas concentrações maiores de silte e argila nas quatro últimas camadas (mais profundas), que apresentaram média de 100 %. Posteriormente, entre as camadas de 24 cm a 9 cm tem-se porcentagens menores, com média de 76 %. Nas camadas superiores a 9 cm é observado uma diminuição da porcentagem de silte e argila conforme a diminuição da profundidade sedimentar, com porcentagens médias de 67 % a 100 %.

As concentrações de  $C_{org}$  também variaram entre as três áreas. As áreas da Foz do rio Amazonas e de Transição apresentaram valores similares, variando de 0,51 % a 0,77 %, com uma média de 0,64 % e 0,65 %, respectivamente (Tabela 3). Já na área Marinha os teores foram menores se comparado às demais áreas, com valores entre 0,27 % e 0,53 %, com média de 0,37 % (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3). O  $C_{org}$  nas diferentes profundidades dos perfis da área da Foz do rio Amazonas, de Transição e Marinha apresentou comportamento semelhante, não apresentando tendência na variação ao longo dos perfis verticais (Figura 3B). O teor de carbono inorgânico ( $C_{inorg}$ ) variou de 0,04 % a 3,82 %, com valores similares entre a área da Foz do rio Amazonas e de Transição, variando entre 0,04 % e 0,23 %, enquanto a área Marinha apresentou maior teor de  $C_{inorg}$ , com variação de 2,40 % a 3,82 % (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3). Para as três áreas analisadas, não foi observado uma tendência de aumento ou diminuição da porcentagem de  $C_{inorg}$  no perfil vertical (Figura 3C). A concentração de Nitrogênio também variou entre as áreas, onde a área de Transição apresentou maior

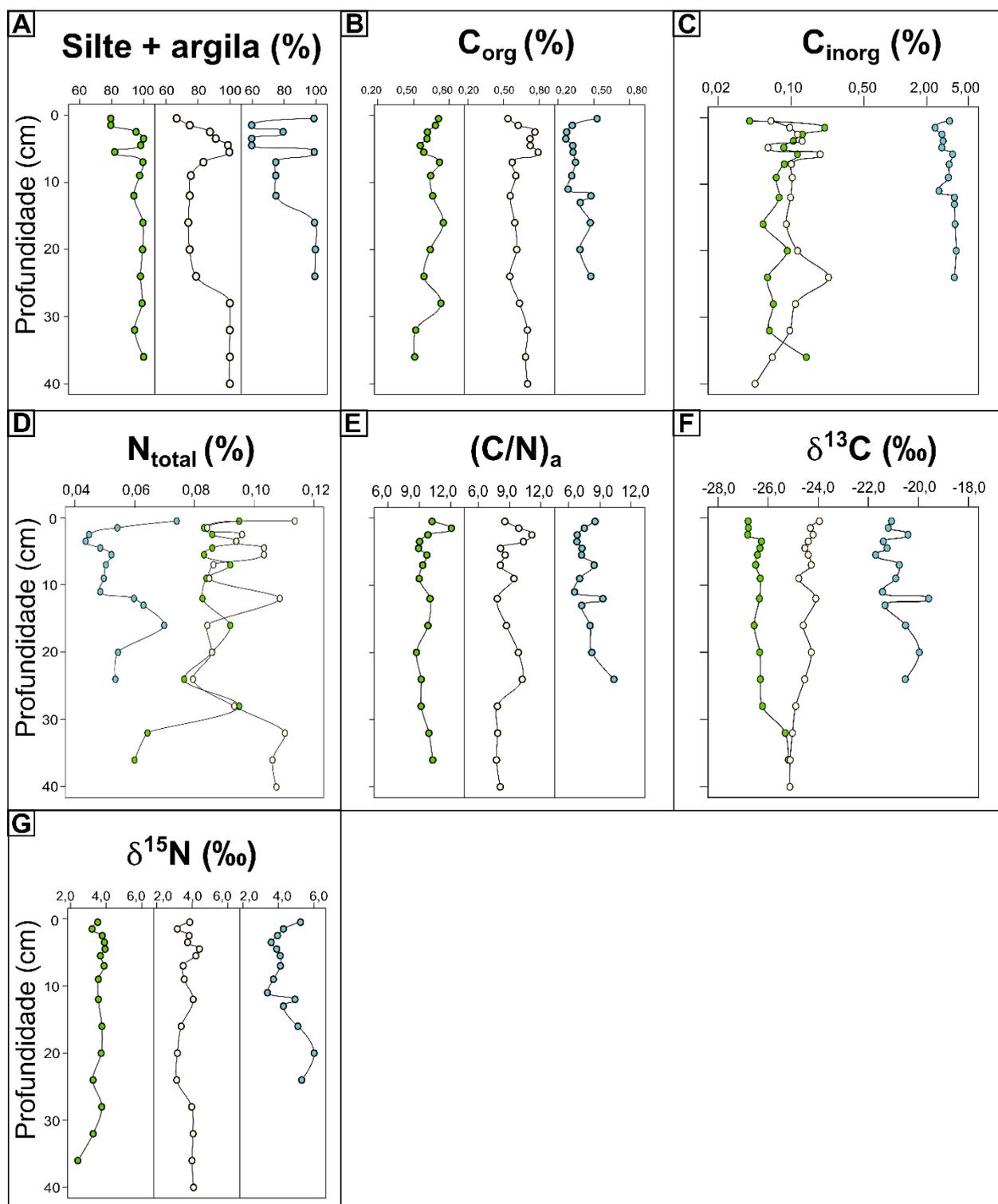
média, seguida pelas áreas da Foz do rio Amazonas e Marinha, respectivamente (Tabela 3). Com relação à profundidade dos perfis, na área da Foz do rio Amazonas apresentou um aumento nas três últimas camadas, com valores entre 0,06 % a 0,09 % e posteriormente, apresentou valores constantes até a camada superficial ( $0,09 \pm 0,01$  %). Nas áreas de Transição e Marinha não apresentou nenhuma tendência de aumento ou diminuição significantes em termos de processos conforme a profundidade do perfil (Figura 3D). A fim de avaliar a degradação da MO ao longo do gradiente de profundidade foi utilizado os valores de  $(C/N)_a$ . As regiões da Foz do rio Amazonas e Transição apresentaram valores semelhantes, variando entre 7,74 e 12,07, enquanto a área Marinha apresentou valores menores, que variaram de 6,81 a 10,36 (One-Way ANOVA,  $p < 0.001$ ; Tabela 3). Com relação ao gradiente de profundidade, não foi observado nenhuma tendência de aumento ou diminuição nas diferentes áreas para os valores de  $(C/N)_a$  (Figura 3E).

**Tabela 3.** Média e desvio padrão de silte e argila,  $C_{org}$ ,  $C_{inorg}$ ,  $N_{total}$ ,  $(C/N)_a$ ,  $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{15}N$  e dos metais nas três áreas distintas. Foz do rio Amazonas (n=15), Transição (n=16) e Marinha (n=14). As letras minúsculas indicam alto suporte estatístico ( $p < 0,05$ ) para a diferença de média entre as áreas. Silte + argila,  $C_{org}$ ,  $C_{inorg}$  e  $N_{total}$  estão em (%),  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$  em (‰), Al, Ca, Fe e Ti em (mg/g), Hg em (ng/g) e os demais elementos em ( $\mu g/g$ ).

	Foz do rio Amazonas	Transição	Marinha
Silte + argila	94±8 <sup>a</sup>	86±12 <sup>ab</sup>	83±17 <sup>b</sup>
$C_{org}$	0,64±0,07 <sup>a</sup>	0,65±0,07 <sup>a</sup>	0,37±0,08 <sup>b</sup>
$C_{inorg}$	0,09±0,04 <sup>b</sup>	0,11±0,04 <sup>b</sup>	3,24±0,47 <sup>a</sup>
$N_{total}$	0,08±0,01 <sup>b</sup>	0,10±0,01 <sup>a</sup>	0,05±0,01 <sup>c</sup>
$(C/N)_a$	9,68±0,82 <sup>b</sup>	8,89±1,08 <sup>b</sup>	7,83±1,06 <sup>a</sup>
$\delta^{13}C$	-26,3±0,5 <sup>c</sup>	-24,5±0,4 <sup>b</sup>	-20,9±0,6 <sup>a</sup>
$\delta^{15}N$	3,6±0,4 <sup>b</sup>	3,8±0,4 <sup>b</sup>	4,4±0,8 <sup>a</sup>
Al	28,62±4,60 <sup>a</sup>	33,53±5,83 <sup>a</sup>	20,90±6,26 <sup>b</sup>
Ba	152,71±28,94 <sup>a</sup>	140,13±17,88 <sup>ab</sup>	127,98±20,38 <sup>b</sup>
Ca	17,48±5,29 <sup>c</sup>	33,39±4,62 <sup>b</sup>	163,21±64,75 <sup>a</sup>
Cd	0,96±0,07 <sup>a</sup>	0,95±0,11 <sup>a</sup>	0,5±0,16 <sup>b</sup>
Co	9,77±1,38 <sup>a</sup>	7,85±0,92 <sup>b</sup>	4,52±1,86 <sup>c</sup>
Cr	38,99±5,36 <sup>a</sup>	37,73±4,21 <sup>a</sup>	19,61±4,38 <sup>b</sup>
Cu	15,53±1,96 <sup>a</sup>	13,82±2,63 <sup>a</sup>	9,62±3,10 <sup>b</sup>
Fe	30,38±4,54 <sup>a</sup>	34,41±5,62 <sup>a</sup>	15,27±4,15 <sup>b</sup>
Hg	30,70±5,84 <sup>a</sup>	16,45±3,43 <sup>c</sup>	21,91±8,39 <sup>b</sup>
Mn	335,07±32,88 <sup>b</sup>	403,94±60,17 <sup>a</sup>	201,63±139,96 <sup>c</sup>
Ni	15,97±1,73 <sup>a</sup>	14,76±1,84 <sup>a</sup>	9,71±2,42 <sup>b</sup>
Pb	8,17±1,51 <sup>a</sup>	8,95±1,59 <sup>a</sup>	3,61±1,17 <sup>b</sup>
Sr	49,39±15,22 <sup>b</sup>	41,97±6,38 <sup>b</sup>	688,81±310,26 <sup>a</sup>
Continua...			

Continuação			
Ti	2,67±0,26 <sup>a</sup>	2,32±0,17 <sup>b</sup>	1,20±0,26 <sup>c</sup>
V	96,94±12,19 <sup>a</sup>	97,80±13,27 <sup>a</sup>	48,99±10,55 <sup>b</sup>
Zn	57,34±7,15 <sup>a</sup>	54,07±8,36 <sup>a</sup>	25,87±7,60 <sup>b</sup>

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de -28,0 ‰ a -25,2 ‰, -25,1 ‰ a 24,0 ‰ e -21,7 ‰ a -20,4 ‰, para as áreas da Foz do rio Amazonas, Transição e Marinha, respectivamente (Tabela 3). O comportamento do  $\delta^{13}\text{C}$  se manteve constante com aumento da profundidade nos perfis verticais na área da Foz do rio Amazonas e Marinha. Na área de Transição, no entanto, é observado uma tendência de enriquecimento em  $^{13}\text{C}$  nos sedimentos conforme a diminuição da profundidade ( $r = 0,821$ ,  $p < 0,001$ ; Figura 3F). Com relação aos valores de  $\delta^{15}\text{N}$ , a área Marinha obteve valores maiores em relação às demais, com valores entre 3,6 ‰ e 5,6 ‰ (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ) enquanto as demais áreas os valores variaram de forma similar entre 2,4 ‰ e 4,4 ‰ (Tabela 3). Nas três áreas não foi observado um padrão de comportamento do  $\delta^{15}\text{N}$  nas diferentes profundidades, com exceção das camadas superficiais que apresentaram aumento nos valores na área Marinha (Figura 3G).



**Figura 3.** Representação das médias da porcentagem de silte e argila, teor de carbono orgânico ( $C_{org}$ ), teor de carbono inorgânico ( $C_{inorg}$ ), teor de Nitrogênio total ( $N_{total}$ ), razão  $(C/N)_a$ , composição isotópica do carbono orgânico ( $\delta^{13}C$ ) e composição isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}N$ ) ao longo do gradiente de profundidade sedimentar nas três áreas. A cor verde simboliza a área Foz do rio Amazonas, bege a área de Transição e azul a área Marinha.

Os elementos Al, Cd, Cu, Cr, Fe, V, Ni, Pb e Zn apresentaram concentrações semelhantes na área da Foz no rio Amazonas e na de Transição, e maiores que a Marinha (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3). O Co e Ti apresentaram valores distintos entre as três áreas, possuindo maiores concentrações na área da Foz do rio Amazonas, seguida pela área de Transição e, por fim, a Marinha (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3). O Ba apresentou maiores concentrações na área da Foz do rio Amazonas e menores na Marinha, onde as concentrações da área de Transição não mostraram diferença em relação às demais áreas (One-Way ANOVA,  $p = 0,02$ ; Tabela 3). O Mn apresentou médias distintas entre as áreas, com as maiores concentrações na área de Transição, concentrações intermediárias na Foz do rio Amazonas e menores na Marinha (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3). O Hg também apresentou médias distintas entre as três áreas, sendo as maiores concentrações na Foz do rio Amazonas e menores na de Transição (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3). O Sr não apresentou diferenças significativas entre a área da Foz do rio Amazonas e de Transição, mas as concentrações foram menores que a área Marinha (One-Way ANOVA,  $p < 0,001$ ; Tabela 3).

A fim de avaliar o comportamento dos metais ao longo dos perfis verticais de sedimento foi realizada uma análise de correlação entre esses elementos nas três diferentes áreas para que os elementos fossem agrupados de acordo com o grau de associação entre eles (Tabelas S1, S2 e S3). Foi utilizado como critério um coeficiente de correlação de *Pearson* maior que 0,700 para o agrupamento, assim, é possível observar comportamentos semelhantes entre os elementos analisados (Vergilio *et al.*, 2020, Souza *et al.*, 2021). Na área da Foz do rio Amazonas o principal grupo de elementos formado pela correlação foi composto por: Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Ti, V e Zn. Nesse grupo houve uma tendência linear de diminuição das concentrações médias dos elementos das camadas mais profundas para as camadas mais superficiais (Figura 4E, 4F, 4H, 4K, 4L, 4N, 4O e 4P). Essa tendência linear de diminuição foi maior para os elementos Co, Cr, Fe, Ni, Ti e V, com “*r*” variando de 0,731 a 0,911 e  $p < 0,003$ . Al e Ba também foram elementos que apresentaram uma forte associação entre si e, assim como os demais elementos, apresentaram uma tendência de declínio das camadas mais profundas para as superficiais, com exceção das três últimas camadas ( $r = 0,807$ ,  $p < 0,001$  e  $r = 0,837$ ,  $p = 0,001$ , respectivamente; Figura 4A e 4B). O Ca, Sr e Hg apresentaram uma correlação positiva entre si, contudo, a distribuição ao longo do gradiente de profundidade apresentou variações nas tendências, portanto, o

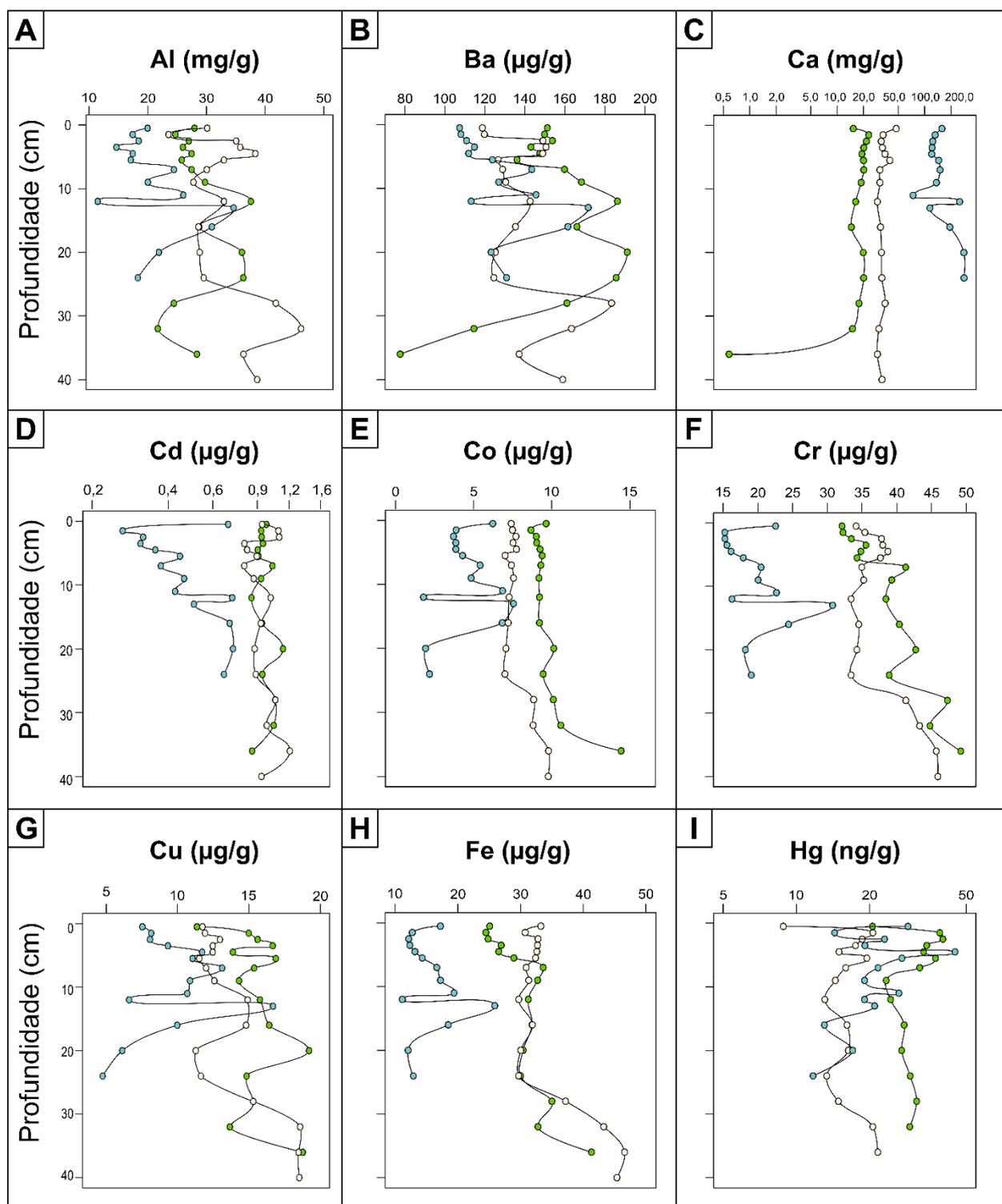
comportamento desses elementos será descrito individualmente. O Hg se manteve constante da camada de 32 cm a 9 cm, com média de 27,54 ng/g, apresentando tendência de aumento entre as camadas de 7 cm a 1,5 cm com média de 36,07 ng/g e uma diminuição na camada superficial para 20,58 ng/g (Figura 4I). O Ca apresentou um aumento brusco da camada de 36 cm para 32 cm, saindo de uma concentração de 0,58 mg/g para 14,99 ng/g e uma tendência de aumento relativamente linear conforme menor profundidade do perfil ( $r = 0,630$ ,  $p = 0,01$ ) (Figura 4C). Assim como o Ca, o Sr também apresentou uma tendência de aumento, contudo, essa tendência foi mais forte ( $r = 0,766$ ,  $p < 0,001$ ) (Figura 4M). Cd, Cu, e Mn não se correlacionaram fortemente com os demais grupos de elementos e nem entre si e se mantiveram constantes no decorrer do gradiente de profundidade sedimentar (Figura 4D, 4G e 4J).

Na área de Transição os elementos que apresentaram forte associação entre si foram: Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn. Nesse grupo foi possível observar uma diminuição da concentração média dos elementos das camadas de 40 cm a 24 cm, e, posteriormente, nas camadas superiores é observado uma constância dessas concentrações (Figura 4E a 4P). O Al e Ba novamente foram elementos que tiveram forte associação entre si, apresentando comportamento semelhante nos perfis verticais, onde as concentrações foram maiores nas camadas de 40 cm a 28 cm, porém constantes até a camada superficial (Figura 4A e B). Ca, Cd, Hg, Pb e Sr não tiveram associação com os demais grupos e nem entre si, além disso, não apresentaram nenhuma tendência ao longo do perfil sedimentar, com exceção do Hg, e se mantiveram constantes ao longo do perfil sedimentar (Figura 4C, 4D, 4I, 4L, 4M). O Hg por sua vez, apresentou uma tendência de declínio das concentrações das camadas de 36 cm a 24 cm e, apresentou um aumento até a camada de 16 cm. Entre as camadas de 12 cm a 1,5 cm, um aumento constante foi observado, com concentrações de 13,11 ng/g a 20,65 ng/g e, por fim, houve uma diminuição da concentração para 8,83 ng/g na camada superficial (Figura 4I).

Na área Marinha foi possível agrupar os seguintes elementos: Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V e Zn. Esses elementos apresentaram um aumento da camada de 13 cm a 24 cm e, posteriormente, uma diminuição brusca da camada de 13 cm para 12 cm, seguido de um novo aumento para a camada de 11 cm e, após, um declínio relativamente constante até a camada superficial (Figura 4A, 4B, 4E a 4H, 4K, 4L, 4N a 4P). O Ca, Cd e Sr apresentaram uma correlação positiva entre si, entretanto, na distribuição ao longo do gradiente de profundidade o Cd apresentou variações nas tendências em relação ao Ca e Sr. Cálcio e Sr, contrariamente ao maior grupo de

elementos, apresentaram uma diminuição até a camada de 13 cm, seguido de um aumento abrupto na camada de 12 cm e, posteriormente, uma nova diminuição na camada de 11 cm, e, após, se mantiveram constantes até a camada superficial (Figura 4C e 4M). O Cd apresentou uma tendência de declínio linear ( $r = 0,880$   $p < 0,001$ ) com exceção da camada superficial com valores médios de  $0,78 \mu\text{g/g}$  nas camadas mais profundas para  $0,28 \mu\text{g/g}$  para as mais superficiais (Figura 4D). O Mn e Hg não se associaram com os demais elementos e nem entre si, apresentando distintos comportamentos no gradiente de profundidade. O Mn se manteve constante entre as camadas de 24 cm a 16 cm, com uma média de  $61,38 \mu\text{g/g}$  e posteriormente uma grande variação entre as camadas de 13 cm a 7 cm, com valores entre  $54,21 \mu\text{g/g}$  e  $523,54 \mu\text{g/g}$ , e, depois se manteve constante até a camada superficial, com uma média de  $197,90 \mu\text{g/g}$  (Figura 4J). O Hg obteve um aumento linear ( $r = 0,802$ ,  $p = 0,009$ ) entre as camadas de 24 cm a 5,5 cm e, nas camadas superiores, apresentou variação nas concentrações médias com concentrações entre  $14,38 \text{ ng/g}$  e  $44,95 \text{ ng/g}$  (Figura 4I).

De maneira geral, os elementos que foram fortemente correlacionados nas três áreas foram o Co, Cr, Fe, Ni, Ti, V e Zn e apresentaram uma tendência de declínio entre as camadas de 40 cm a 24 cm nas áreas da Foz do rio Amazonas e Transição. Nas camadas mais superficiais os níveis desses elementos se mantiveram relativamente constantes na área de Transição, enquanto que na área da Foz do rio Amazonas uma constância foi observada até a camada de 7 cm e, posteriormente, um declínio gradual até a camada de 0,5 cm. Na área Marinha, que apresentou níveis menores desses elementos, também foi observado uma tendência gradual de declínio nas camadas mais superficiais (com exceção da camada de 0,5 cm).



**Figura 4.** Representação da média das concentrações dos metais ao longo do gradiente de profundidade sedimentar nas três áreas. As distâncias entre os valores do eixo x foram transformadas em  $\log_{10}$  a fim de se obter melhor visualização dos resultados (C, D, I e M). As cores verde, bege e azul simbolizam a área da Foz do rio Amazonas, a área de Transição e a área Marinha, respectivamente.

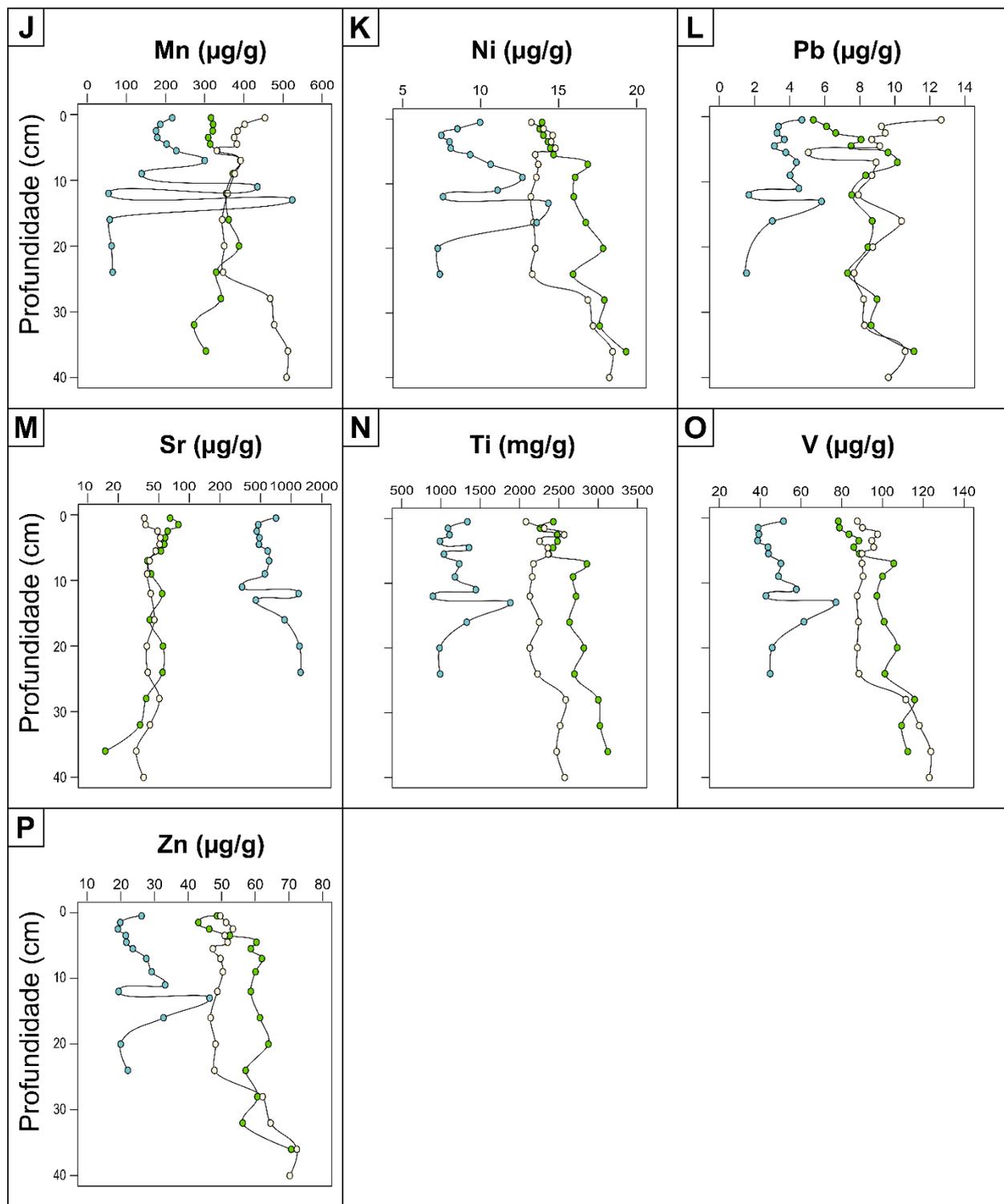


Figura 4. Continuação

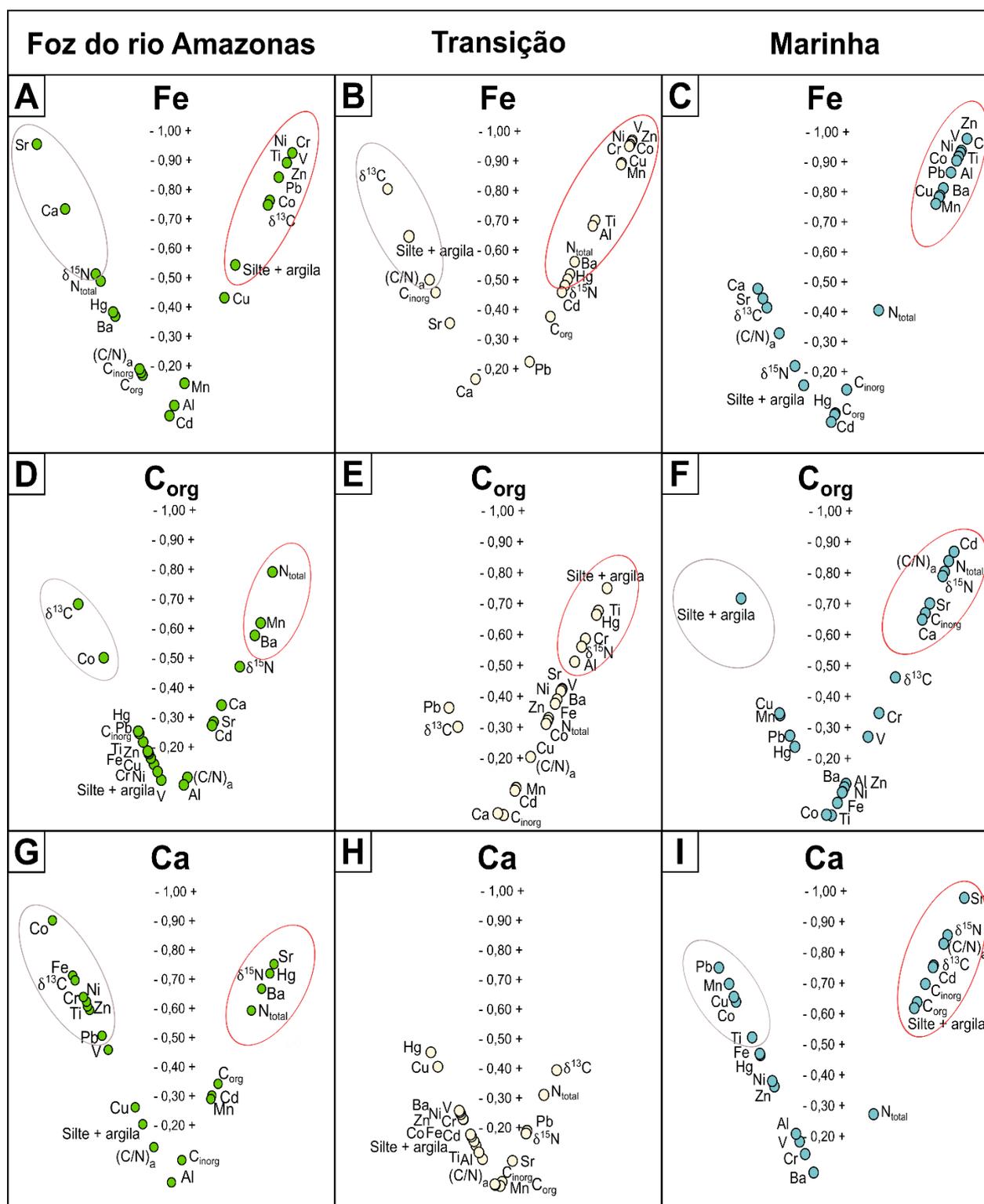
As concentrações de Fe foram utilizadas como marcadoras dos óxidos e hidróxidos de ferro, as concentrações de Ca como marcadoras do conteúdo de carbonato de cálcio e o teor de  $C_{\text{org}}$  como marcador da MO. A partir desses valores foram realizadas análises de correlação entre essas variáveis e as concentrações dos metais para as três

áreas (Figura 5). A força de associação dos metais com o Fe tende a aumentar gradativamente da área da Foz do rio Amazonas para a área de Transição, e por fim, para a Marinha, onde a maioria dos elementos está positivamente e fortemente correlacionada com o Fe (Figura 5A, 5B e 5C). Na área da Foz do rio Amazonas os elementos Co, Cr, Ni, Pb, Ti, V, Zn e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e silte e argila foram positivamente correlacionados com o Fe ( $r > 0,540$ ; Figura 5A). Já os metais Al, Ba, Cd, Cu, Hg e Mn as variáveis como o teor de  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{inorg}}$ ,  $N_{\text{total}}$  e  $(\text{C/N})_a$  não apresentaram correlações significativas com as concentrações de Fe (Figura 5A). Por outro lado, o Ca, Sr e  $\delta^{15}\text{N}$  apresentaram correlações significativas negativas ( $r < -0,500$ ; Figura 5A). Na área de Transição um maior número de metais apresentou correlações positivas com as concentrações de Fe, que são: Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V e Zn, além do teor de  $N_{\text{total}}$  ( $r > 0,520$ ; Figura 5B). Por outro lado, o Ca, Cd, Hg, Pb, Sr,  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{inorg}}$ ,  $(\text{C/N})_a$  e  $\delta^{15}\text{N}$  não apresentaram correlações significativas com o Fe. Nessa região o  $\delta^{13}\text{C}$  foi negativamente correlacionado com a concentração de Fe ( $r = -0,806$ ; Figura 5B). Na área Marinha as correlações com o Fe foram positivas e com coeficiente de *Pearson* maior que 0,761 para a maioria dos elementos: Al, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn. Por outro lado, o Ca, Cd, Hg, Sr,  $C_{\text{org}}$ ,  $N_{\text{total}}$ ,  $(\text{C/N})_a$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  e não apresentaram correlação significativa com as concentrações de Fe (Figura 5C).

O conteúdo de  $C_{\text{org}}$  também apresentou correlações positivas e negativas com as variáveis medidas, contudo, a associação entre as variáveis foi diferente nas diferentes áreas (Figura 5D, 5E e 5F). De maneira geral, a maioria das variáveis não apresentaram fortes correlações com o  $C_{\text{org}}$  ( $r > 0,500$ ). Na área da Foz do rio Amazonas, o  $C_{\text{org}}$  foi positivamente correlacionado com Ba, Mn e  $N_{\text{total}}$  ( $r = 0,577$ ,  $0,619$  e  $0,796$ , respectivamente) e negativamente com o  $\delta^{13}\text{C}$  ( $r = -0,683$ ; Figura 5D). Na área de Transição só foram observadas correlações significativas positivas entre o  $C_{\text{org}}$  com o Al, Cr, Hg, Ti,  $\delta^{15}\text{N}$  e silte e argila ( $r > 0,512$ ; Figura 5E). Na área Marinha também só foram observadas correlações significativas positivas entre o  $C_{\text{org}}$  com o Ca, Cd, Sr,  $C_{\text{inorg}}$ ,  $N_{\text{total}}$ ,  $(\text{C/N})_a$  e  $\delta^{15}\text{N}$  ( $r > 0,650$ ; Figura 5F).

Por fim, as associações com Ca que representam uma possível deposição via carbonato de cálcio também diferiram entre as áreas (Figura 5G, 5H e 5I). Na área da Foz do rio Amazonas as concentrações de Ca foram positivamente correlacionadas com Ba, Hg, Sr,  $N_{\text{total}}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  ( $r > 0,586$ ; Figura 5G) e negativamente correlacionadas com Co,

Cr, Fe, Ni, Ti, Zn e  $\delta^{13}\text{C}$  ( $r < -0,591$ ; Figura 5G). A área de Transição foi a que mais diferiu das demais, onde nenhuma das variáveis medidas foi significativamente associada com as concentrações de Ca (Figura 5H). Por fim, a área Marinha apresentou correlações positivas com as concentrações de Cd e Sr e as variáveis  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{inorg}}$ ,  $(\text{C/N})_a$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  e silte e argila ( $r > 0,625$ ; Figura 5I) e negativas com Co, Cu, Mn, Pb e Ti ( $r < -0,536$ ; Figura 5I).



**Figura 5.** Coeficiente de correlação de *Pearson* entre os metais e suportes geoquímicos com as concentrações de Fe (A – C), teor de carbono orgânico (D – F) e concentrações de Ca (G – H) para as três áreas. As cores verde, bege e azul simbolizam a área da Foz do rio Amazonas, a área de Transição e a área Marinha, respectivamente. As elipses vermelhas simbolizam as correlações significativas positivas ( $r > 0,5$ ) e as cinzas as correlações significativas negativas ( $r < -0,5$ ).

## DISCUSSÃO

As concentrações de  $C_{org}$  encontradas foram similares aos relatados por Siqueira *et al.* (2006) na pluma do Rio Amazonas ( $0,80 \pm 0,30$  %). Sun *et al.* (2017) e Ward *et al.* (2015) também encontraram valores similares em estudos próximo à foz do Rio Amazonas ( $0,70 \pm 0,40$  % e  $0,60 \pm 0,30$  %, respectivamente), (Figura 3B, Tabela 3). Segundo Siqueira *et al.* (2006) estes valores considerados baixos se dão devido a elevada quantidade de material em suspensão descarregado pelo rio Amazonas. Como consequência, tem-se o aumento na turbidez da água diminuindo a produção primária na área, dessa forma, esse material originalmente terrestre une-se a compostos orgânicos, o que dificulta sua deposição. Esse processo observado na região ocorre diferentemente ao esperado de regiões estuarinas, visto que esses ambientes possuem a floculação como processo característico (Qi *et al.*, 2010). Nittrouer e DeMaster (1986) também relatam que embora metade do material particulado transportado pelo rio Amazonas seja depositado na plataforma, devido ao intenso processo de remineralização e elevada sedimentação, aproximadamente 6 % do  $C_{org}$  terrestre realmente seja acumulado na região de influência da pluma do rio Amazonas. Aller e Blair (2006) também discutem que a perda do  $C_{org}$  terrestre pode ocorrer nas lamas fluidas e sedimentos da superfície móvel reciclados através de ondas de maré. Além disso, devido as diferenças encontradas na produção de  $CO_2$  terrestre, mais altas do que o esperado na zona sedimentar na direção das Guianas em comparação aos do fundo do mar, os autores concluíram que grande parcela da remineralização do  $C_{org}$  terrestre acontece nas lamas fluidas ou nas áreas mais superficiais do depósito.

A MO contida nos sedimentos de áreas costeiras e marinhas refletem a composição isotópica de suas fontes (Souza *et al.*, 2013). O uso conjunto dos valores de  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$  para as três áreas mostram uma mistura de fontes da MO para região de influência da pluma do rio Amazonas (Figura 2B). Sedimentos de regiões costeiras e estuarinas armazenam MO tanto de fontes continentais quanto marinhas devido a influência da troca de material entre o continente e o oceano (Gao *et al.*, 2012). Os perfis verticais de sedimento da área da Foz do rio Amazonas apresentaram valores de  $\delta^{13}C$  mais empobrecidos em  $^{13}C$  comparado às outras áreas (Figura 3E, Tabela 3), indicando maior contribuição de fonte terrestre para a MO. De acordo com Martinelli *et al.* (2021), as plantas com o metabolismo fotossintético  $C_3$  da floresta Amazônica apresentam

valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-29,6\text{‰}$  e  $34,0\text{‰}$  e, como a cobertura vegetal da região Amazônica é predominantemente formada por plantas  $\text{C}_3$ , essa característica é refletida na MO de sedimentos sob influência do rio Amazonas (Filizola e Guyot, 2011). Valores mais negativos de  $\delta^{13}\text{C}$  foram encontrados por Ward *et al.* (2015) ( $-27,7 \pm 1,6\text{‰}$ ) em regiões bem próximas à foz do rio Amazonas. Os perfis verticais de sedimento da área de Transição apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  típicos de áreas de transição entre o continente e o oceano (Figura 2B, Figura 3E, Tabela 3). Na plataforma do rio Amazonas, Sun *et al.* (2017) encontraram valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de  $-21,4\text{‰}$  a  $-24,0\text{‰}$ . Segundo os autores o aumento dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  conforme maior distância da foz aponta que o  $\text{C}_{\text{org}}$  terrestre transportado pelo rio Amazonas é gradativamente diluído por MO marinha. O enriquecimento em  $^{13}\text{C}$  dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , na área Marinha (Figura 2B, Figura 3E, Tabela 3) também é explicada por Aller e Blair (2006) como rápida substituição da MO de origem terrestre pela de origem marinha. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do fitoplâncton marinho são mais enriquecidos em  $^{13}\text{C}$  quando comparado à fonte terrestre (plantas  $\text{C}_3$  e fitoplâncton de água doce), apresentando valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-19,0\text{‰}$  a  $-21,0\text{‰}$  no oceano Atlântico (Showers e Angle, 1986). No gradiente de profundidade do perfil, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  não tiveram uma tendência de aumento ou diminuição na área da Foz do rio Amazonas e Marinha, indicando uma assinatura de fonte de MO constante com o passar do tempo nessas regiões (Figura 3E). Por outro lado, na área de Transição o empobrecimento de  $^{13}\text{C}$  nos sedimentos conforme aumento da profundidade dos perfis verticais pode indicar maior degradação da fonte marinha, como reportado por Aller *et al.* (1996) (Figura 3E).

O claro declínio na média dos valores da razão atômica C/N nas três áreas mostra a clara mudança de fonte para a MO (Tabela 3, Figura 3D). O estudo de Yu *et al.* (2010) nos sedimentos no estuário de Pearl River também apresentaram uma diminuição dos valores da  $(\text{C/N})_a$  conforme maior distância da foz. Os valores encontrados pelos autores para a região mais próxima à foz, zona de mistura entre águas continentais e marinhas e a área marinha foram de  $12,7 \pm 2,3$ ,  $9,7 \pm 1,0$  e  $7,5 \pm 1,1$ , respectivamente. É comum em áreas de transição valores da razão em torno de 10, como resposta à influência de materiais de origem terrestre, como a celulose e lignina para a MO sedimentar (Arzayus e Canuel, 2005; Leng e Lewis, 2017). A menor média de  $(\text{C/N})_a$  encontrada na Área Marinha em comparação às demais áreas mostra maior predominância de fitoplanctons

marinhos e outros materiais abundantes em Nitrogênio (Gama *et al.*, 2022). A constância dos valores de  $(C/N)_a$  ao longo do gradiente de profundidade dos perfis verticais de sedimentos pode indicar que a composição da MO depositada nos sedimentos não mudou no decorrer da escala temporal retratada nesses perfis (Arzayus e Canuel, 2005; Xia *et al.*, 2021).

Em relação aos metais, a maioria dos elementos (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, V, Ni, Pb e Zn) não apresentaram diferença de média significativa entre as áreas da Foz do rio Amazonas e de Transição (Tabela 3), o que pode indicar influência semelhante do rio Amazonas para estas regiões no transporte destes elementos. Essa ausência de diferença de médias pode ocorrer pela intensa remobilização e menores taxas de acumulação presentes próxima à costa, fazendo com que a taxa de sedimentação seja maior a partir das isóbatas de 40 m, em direção ao mar (Nittrouer *et al.*, 1986). Assim, apesar de maior influência do rio Amazonas próximo à costa, os sedimentos da região intermediária apresentam valores semelhantes aos da região mais próxima à foz. As maiores médias observadas nas áreas da Foz do rio Amazonas e de Transição, quando comparada à Marinha (Tabela 3), para os elementos anteriormente citados, indicam maior influência do rio Amazonas nas regiões mais próximas à foz no carreamento de elementos químicos, em oposição à região marinha que mostra receber maior influência do mar (Han *et al.*, 2017).

A tendência de diminuição da maioria dos metais (Al, Ba, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Ti, V e Zn) das camadas mais profundas para as mais superficiais, na área da Foz do rio Amazonas, ocorre ao mesmo tempo em que há, mesmo que não significativa, uma tendência de aumento do tamanho das partículas também conforme menor profundidade do perfil (Figura 4A, 4B, 4E, 4F, 4H, 4K, 4L, 4N, 4O e 4P, Figura 3A). Na área de Transição a variação da concentração da maioria dos metais (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn) também ocorreu em paralelo à variação das porcentagens de silte e argila (Figura 4A, 4B, 4E, 4F, 4G, 4H, 4J, 4K, 4N, 4O e 4P, Figura 3A). As 4 camadas com maior profundidade do perfil vertical dessa área são as que possuem maior porcentagem média de silte e argila e também maiores concentrações dos elementos. Logo, a mudança no tamanho dos sedimentos no decorrer do gradiente de profundidade poderia ser uma explicação para a diminuição dos metais observada nessa região (Horowitz e Elric, 1987; Li *et al.*, 2001). Além disso, na área da Foz do rio Amazonas, foi observado um aumento das concentrações de Ca e Sr também das camadas mais profundas para as mais superficiais (Figura 4CM). Com isso, levando em consideração a origem

biogênica desses elementos (Turekian, 1964), suas concentrações mais altas poderiam estar causando um efeito de diluição dos demais elementos (Zaferani e Biester, 2021), levando então, a observação de menores concentrações desses metais (Al, Ba, Co, Cr, Fe, Ni, Pb, Ti, V e Zn) à medida que a profundidade do compartimento sedimentar diminui.

Já na área Marinha, o grupo formado pelo maior número de elementos (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, V e Zn) apresentou uma queda brusca da camada de 13 cm para 12 cm e posteriormente um novo aumento de 12 cm para 11 cm (Figura 4A, 4B, 4E, 4F, 4G, 4H, 4K, 4L, 4N, 4O e 4P). Esse pico de diminuição ocorreu de forma oposta ao Ca e Sr, que, inversamente, apresentou um pico de aumento nessa camada (Figura 4C e 4M). Elevada parcela de Sr fornecido ao mar é proveniente de rochas calcárias através de ganho e perda ocorridos durante a diagênese. Em plataformas continentais o Sr presente na água do mar é removido por organismos calcários e sedimentos, especificamente moluscos (foraminíferos) locais e através de associação coral-oólito-algas (Turekian, 1964). Com isso, pode-se supor que, no período de sedimentação dessa camada poderia haver elevada quantidade de mortalidade desses organismos, levando a uma maior concentração de Ca e Sr nos sedimentos, e que, em contrapartida, colaborou para uma diluição das concentrações dos demais elementos aos sedimentos nessa camada, assim como foi observado na área da Foz do rio Amazonas. A diminuição observada nas camadas superiores para a maioria dos elementos na área Marinha pode ter ocorrido por interferência de correntes oceânicas, fazendo com que houvesse menor influência da pluma nessa área. Segundo Ward *et al.* (2015) ainda são desconhecidos os impactos das marés no tempo de residência da água nessa região. Além disso não é observado um aumento das concentrações de Ca e Sr nessas camadas que poderiam causar a diluição desses elementos, além de não serem observadas alterações significativas da vazão do rio Amazonas nos últimos anos (ANA, 2022). Por fim, também é importante ressaltar que a distribuição dos metais no gradiente de profundidade dos perfis verticais de sedimento pode ser alterada por diferentes fatores como a variação do avanço do rio e características sedimentares. Com isso, os padrões da distribuição dos metais podem também retratar circunstâncias de dinâmica natural (Li *et al.*, 2000).

Em relação às correlações dos metais com os principais suportes geoquímicos, a associação dos elementos com o Fe indica uma origem terrestre desses elementos (Li *et al.*, 2000; Sun *et al.*, 2018; Soliman *et al.*, 2019), com o  $C_{org}$  e com Ca indicam fonte biogênica (Turekian, 1964). A ausência de correlações dos elementos com esses

suportes geoquímicos citados pode indicar uma mistura de fontes para esses elementos (Li *et al.*, 2000) como, por exemplo, a deposição atmosférica, escoamento superficial do continente, processos de intemperismo da rocha constituinte da bacia e contribuição marinha (Förstner e Wittmann, 1981). Com isso, os metais que apresentaram maiores correlações com Fe (Co, Cr, Ni, Ti, V e Zn) (Figura 5A, 5B e 5C) possivelmente possuem fontes terrestres, carregados para oceano Atlântico através da descarga do rio Amazonas. A associação dos metais com o Fe, de maneira geral, tendeu a um aumento da área da Foz do rio Amazonas, para a área de Transição e, por fim, para a área Marinha (Figura 5A, 5B e 5C). Esse aumento pode ser justificado pelo fato de partículas mais finas e com maiores concentrações de Fe permanecem mais tempo em suspensão se comparado às partículas mais grossas, vindo a sedimentar na região marinha (Braunschweig *et al.*, 2003). Em contrapartida, a maioria desses metais citados anteriormente não apresentaram correlações positivas e significativas com o Ca nas três áreas, havendo apenas correlações significativas negativas ou então, não significativas, também indicando a origem terrestre desses elementos nos sedimentos da região de influência da pluma do rio Amazonas (Figura 5G, 5H e 5I). Quanto à associação com o  $C_{org}$ , a não obtenção de correlações significativas com os elementos químicos podem indicar maior associação desses elementos com demais suportes geoquímicos, como os óxidos de ferro e manganês e/ou granulometria (Figura 5D, 5E e 5F). Essa ausência de correlação entre a maioria dos elementos com o  $C_{org}$  também foi observada por Oliveira *et al.* (2015) nos sedimentos do sistema hidrográfico da região de Belém (Pará, Brasil). Os autores relatam que a MO presente na região não teria complexidade o suficiente para realizar uma melhor fixação dos metais no compartimento sedimentar. O Cd, em particular, não apresentou associações nas áreas da Foz do rio Amazonas e de Transição, o que pode indicar uma mistura de fontes para este elemento nessas áreas (Figura 5A, 5B, 5D, 5E, 5G e 5H). Entretanto, na área Marinha, apresentou associação com Ca e Sr, indicando fonte biogênica (Figura 5C, 5F e 5I). Os demais elementos (Al, Ba, Cu, Mn e Pb) apresentaram correlações distintas entre as áreas, o que também indica uma mistura de fontes para esses elementos na região da pluma do rio Amazonas como um todo (Figura 5A, 5B, 5C, 5D, 5E, 5F, 5G, 5H e 5I). Com relação aos elementos Sr e Ca, ambos se correlacionam negativamente com Fe nas três áreas, indicando fonte marinha para esses elementos (Figura 5A, 5B e 5C). A maior associação com  $C_{org}$  na área Marinha também indica maior associação à MO marinha associados aos organismos foraminíferos como já comentado anteriormente (Figura 5F). A correlação do Sr com o

Ca na área Marinha e na Foz do rio Amazonas também indicam origem biogênica e associação a micro-organismos produtores de calcita ( $r = 0,991$ ,  $r = 0,748$ , respectivamente; Figura 5G e 5I). Zaferani e Biester (2021) também observaram elevada correlação entre Ca e Sr na região de influência da pluma do rio Amazonas ( $r = 0,98$ ). Segundo os autores, as variações desses elementos refletem a diluição por material terrígeno, sendo esse fato indicado através das correlações negativas com os elementos litogênicos. Em síntese, as associações positivas dos metais com o Fe e  $C_{org}$  nas 3 faixas mostram a importância dos suportes geoquímicos inorgânicos e orgânicos. Por outro lado, as associações negativas dos elementos com o Ca mostram a diluição promovida pela presença de carbonatos. Os valores mais negativos da composição isotópica do carbono ( $\delta^{13}C$ ) com as maiores concentrações de alguns elementos expressam a origem continental dos metais estudados.

O Hg apresentou diferentes associações entre as três áreas (Figura 5A, 5B, 5C, 5D, 5E, 5F, 5G, 5H e 5I). Na área da Foz do rio Amazonas apresentou associação com Ca e Sr (Figura 5G), na Área de Transição com o  $C_{org}$  (Figura 5E) e, por fim, na área Marinha negativamente com o Ca (assim como o Fe e demais elementos de origem litogênica) (Figura 5I). Essas diferentes correlações podem indicar uma mistura de fontes para o Hg na área de influência da pluma do rio Amazonas como um todo, como por exemplo: origem terrestre (por ter apresentado  $r = 0,502$  com o Fe na área de Transição), deposição atmosférica e através dos organismos foraminíferos produtores de calcita. Zaferani e Biestes (2021) encontraram covariação de Hg com elementos terrestres, assumindo que fluxos de Hg nessa região são significativamente influenciados pelas alterações de entrada litogênica. Além disso os autores observaram uma correlação negativa do Hg com o Ca. Os autores justificaram essa correlação negativa devido ao efeito de diluição ao invés de uma correlação negativa com os organismos de plânctons marinhos, como os foraminíferos e coccolitoforídeos. Entretanto, é importante ressaltar que a amostragem dos autores foi realizada mais ao norte (em sentido à Guiana Francesa) se comparado aos pontos do presente estudo. Além disso, estudos sobre o papel da produtividade biológica no acúmulo de Hg em sedimentos, sobretudo oceânicos, ainda é limitada (Zaferani *et al.*, 2018). Também não é bem compreendido o mecanismo de captação ou eliminação de Hg pelos fitoplânctons, entretanto, tem sido demonstrado que as interações entre o Hg e fitoplâncton podem afetar na especiação, concentração e fluxo da coluna d'água aos sedimentos do Hg (Le Faucheur *et al.*, 2014).

A maioria das concentrações dos metais analisados nos sedimentos superficiais, para as três áreas, se encontram abaixo dos limites TEL (Threshold Effect Level e PEL (Probable Effect Level) estabelecidos pelo NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), não indicando efeitos adversos para a biota local. Todos os elementos, na camada superficial, apresentaram concentrações inferiores ao PEL (Tabela 4). O Ni apresentou concentrações superiores ao TEL nos sedimentos superficiais dos perfis 5, 4, 2 e 11 e, o Cr, no perfil 2. Em comparação com alguns estudos realizados na região, as concentrações para a maioria dos elementos analisados no presente estudo apresentaram concentrações inferiores. A exceção são os elementos Ni e Cr que no presente estudo obtiveram concentrações mais elevadas se comparado ao estudo de Andrade e Patchineelam (2000) na costa norte do estado do Amapá (Tabela 4). A alta vazão do rio Amazonas, a deposição do material particulado em suspensão nos sedimentos ao longo do rio e o fato de aproximadamente metade da MO alcançar a região costeira amazônica podem colaborar para essas baixas concentrações (Aviz *et al.*, 2012; Nittrouer e DeMaster, 1986). Como os metais possuem alta adsorção com a MO através de ligações covalentes de alta energia (Lin e Chen, 1998), esse pode ser um dos fatores que justifique as baixas concentrações dos metais encontradas. Nascimento *et al.*, (2018) também relatam que as baixas concentrações desses elementos na região refletem a composição da origem sedimentar empobrecida dos solos. No estudo dos autores para a determinação de valores de referência dos elementos traço nos solos da região, foram encontrados valores inferiores às demais regiões do Brasil. As concentrações também foram inferiores aos encontrados no estuário Furo de Laura no estudo de Lima *et al.* (2017) que indicaram condições naturais dos elementos. Também é importante levar em consideração que os estudos citados foram realizados em áreas mais próximas à costa do que o presente estudo. Esse fato pode também explicar as baixas concentrações encontradas no presente estudo se comparado aos anteriormente citados. Por fim, Siqueira *et al.* (2016) também discutem que apesar da bacia do rio Amazonas transportar um grande volume de material em suspensão, a maior parte desse material fica retido na própria bacia devido a formação de uma grande planície de inundação. Tal fato também poderia justificar os baixos valores nas concentrações dos elementos na área de influência da pluma do rio Amazonas.

**Tabela 4.** Média e desvio padrão das concentrações dos metais nos sedimentos superficiais (0,5 cm) na área de influência da pluma do rio Amazonas nas três distintas áreas abordadas no presente estudo e comparação com outros estudos e limites TEL e PEL. As concentrações de Hg estão em ng/g e dos demais elementos µg/g. \* Para as áreas de Transição e Marinha apenas 1 dos perfis que compõem as respectivas áreas apresentaram concentrações de Hg superior ao do limite de detecção.

Localização	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Foz do rio Amazonas<sup>1</sup></b>	<b>9,64 ± 2,22</b>	<b>32,12 ± 17,57</b>	<b>11,36 ± 6,67</b>	<b>20,58 ± 10,63</b>	<b>316,05 ± 204,58</b>	<b>13,94 ± 6,73</b>	<b>5,35 ± 4,23</b>	<b>48,64 ± 28,36</b>
<b>Transição<sup>1</sup></b>	<b>7,41 ± 4,97</b>	<b>34,13 ± 24,30</b>	<b>11,75 ± 9,87</b>	<b>8,83*</b>	<b>453,67 ± 353,48</b>	<b>13,25 ± 9,88</b>	<b>12,64 ± 0,49</b>	<b>49,58 ± 40,95</b>
<b>Marinha<sup>1</sup></b>	<b>6,23 ± 4,86</b>	<b>22,56 ± 8,53</b>	<b>7,54 ± 2,31</b>	<b>28,80*</b>	<b>216,95 ± 26,68</b>	<b>9,96 ± 2,58</b>	<b>4,70 ± 3,32</b>	<b>26,17 ± 8,57</b>
Sinnamary <sup>2</sup>	18,88 ± 6,49	59,80 ± 11,44	17,64 ± 6,30	82,41 ± 92,46	540,10 ± 509,00	31,86 ± 5,90	26,91 ± 4,14	163,15 ± 70,20
Kaw <sup>2</sup>	-	55,40 ± 8,32	-	54,57 ± 6,03	529,65 ± 160,05	35,40 ± 4,72	26,91 ± 4,14	172,90 ± 27,95
Foz (French Guiana) <sup>2</sup>	18,29 ± 0,59	64,48 ± 1,04	24,57 ± 1,89	44,22 ± 4,02	1039,50 ± 40,15	35,99 ± 1,77	30,01 ± 2,07	139,75 ± 14,95
Rio Amazonas <sup>2</sup>	16,52 ± 2,36	93,60 ± 13,52	-	-	-	42,48 ± 7,67	43,47 ± 22,77	-
Plataforma Continental Amazônica <sup>3</sup>	39,72 ± 11,90	-	-	-	-	40,00 ± 9,54	-	127,00 ± 39,18
Costa Norte do Amapá <sup>4</sup>	21,4	8,45	18,1	-	-	11,65	-	-
Estuário Furo de Laura <sup>5</sup>	10,7	56,5	13	-	-	19,8	-	-
<b>TEL</b>		<b>52,3</b>	<b>18,7</b>	<b>130</b>		<b>15,9</b>	<b>30,2</b>	<b>124</b>
<b>PEL</b>		<b>160</b>	<b>180</b>	<b>700</b>		<b>42,8</b>	<b>112</b>	<b>271</b>

Referências: Presente Estudo<sup>1</sup>; Marchand *et al.* (2006)<sup>2</sup>; Siqueira *et al.* (2006)<sup>3</sup>; Andrade e Patchineelam (2000)<sup>4</sup>; Lima *et al.* (2017)<sup>5</sup>.

Os resultados das concentrações dos metais obtidas no presente estudo, em comparação aos demais dados publicados na região costeira amazônica como já citados, apontam maior contribuição do intemperismo e erosão da rocha de bacia de drenagem como as principais fontes desses elementos para a região. Esses valores se tornam importantes para o monitoramento e conhecimento do papel do rio Amazonas como carreador de metais para o Oceano Atlântico. Essa importância é ainda mais destacada devido à perda da cobertura vegetal sofrida pela Amazônia nos últimos tempos que podem impactar nas concentrações de metais na região.

## **CONCLUSÃO**

Os resultados do presente estudo ilustram a influência da pluma do rio Amazonas nas concentrações de metais em perfis verticais de sedimento em direção ao Oceano Atlântico. A divisão da região de estudo em três distintas áreas mostra maior influência da pluma na contribuição dos metais para as duas áreas mais próximas à costa (Foz do rio Amazonas e Transição). Uma diminuição da concentração para a maioria dos metais analisados conforme a diminuição da profundidade sedimentar foi observada na área da Foz do rio Amazonas. Simultaneamente foi observado um aumento das concentrações Ca e Sr e também do tamanho das partículas sedimentares das camadas mais profundas para as superficiais nessa região. Na área de Transição foi observada pouca variação na concentração dos metais, sobretudo nas camadas superiores do perfil. As quatro camadas mais profundas do perfil dessa região apresentaram as maiores porcentagens médias de silte e argila e também as maiores concentrações dos metais se comparado aos valores das camadas mais superficiais. Na área Marinha foi observado um pico de diminuição para a maioria dos metais na camada de 12 cm em oposição a um aumento na concentração de Sr, o que poderia estar causando um efeito de diluição dos demais elementos. Os metais Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, V e Zn possuem fontes possivelmente terrestres devido forte associação desses elementos com o Fe, ao contrário do Ca e Sr que possuem fonte biogênica. Os demais elementos (Al, Ba, Cu, Hg, Mn e Pb) possuem possivelmente uma mistura de fontes na região de influência da pluma do rio Amazonas como um todo por não estarem associados fortemente com nenhum dos suportes analisados em específico. Em comparação com

os valores de TEL e PEL e também com demais estudos da região, a maioria dos metais do presente estudo possuem provavelmente o intemperismo e a erosão da rocha como as principais fontes. Os valores encontrados no presente estudo podem ser utilizados como comparativo em estudos futuros e no monitoramento da região.

## REFERÊNCIAS

- Aller, R.C., Blair, N.E., Xia, Q., Rude, P.D. (1996). Remineralization rates, recycling, and storage of carbon in Amazon shelf sediments. *Continental Shelf*, 16(5-6), 753-786.
- Aller, R. C., & Blair, N. E. (2006). Carbon remineralization in the Amazon–Guianas tropical mobile mudbelt: A sedimentary incinerator. *Continental Shelf Research*, 26(17-18), 2241-2259.
- ANA, Agência Nacional das Águas, 2022. Hidroweb. Séries Históricas: <https://www.snirh.gov.br/hidroweb/serieshistoricas> em 10/04/2022.
- Andrade, R. C. B. D., & Patchineelam, S. R. (2000). Especificação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. *Química Nova*, 23, 733-736.
- Araújo, W. D., Amaral Sobrinho, N. M. B., Mazur, N., & Gomes, P. C. (2002). Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26, 17-27.
- Arzayus, K. M., & Canuel, E. A. (2005). Organic matter degradation in sediments of the York River estuary: Effects of biological vs. physical mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2), 455-464.
- Asp, N.E., Gomes, J.D., Gomes, V.J.C., Omachi, C.Y., Silva, A.M.M., Siegle, E., Serrao, P.F., Thompson, C.C., Nogueira, L.C., Francini-Filho, R.B., de Rezende, C.E., Thompson, F.L., de Mahiques, M.M. (2022). Water column and bottom gradients on the continental shelf eastward of the Amazon River mouth and implications for mesophotic reef occurrence. *Journal of Marine Systems*, 225, 103642.
- Aviz, D., De Carvalho, I. L. R., & Rosa Filho, J. S. (2012). Spatial and temporal changes in macrobenthic communities in the Amazon coastal zone (Guajará Estuary,

- Brazil) caused by discharge of urban effluents. *Scientia Marina*, 76(2), 381-390.
- Bianchi, T. S., & Allison, M. A. (2009). Large-river delta-front estuaries as natural “recorders” of global environmental change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(20), 8085-8092.
- Birani, S. M., Fernandes, A. R., de Souza Braz, A. M., Pedroso, A. J. S., & Alleoni, L. R. F. (2015). Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. *Geochemistry*, 75(1), 143-151.
- Braunschweig, F., Martins, F., Chambel, P., & Neves, R. (2003). A methodology to estimate renewal time scales in estuaries: the Tagus Estuary case. *Ocean Dynamics*, 53(3), 137-145.
- Brown, D. S., Brown, J. C., & Brown, C. (2016). Land occupations and deforestation in the Brazilian Amazon. *Land use policy*, 54, 331-338.
- Buyang, S., Yi, Q., Cui, H., Wan, K., & Zhang, S. (2019). Distribution and adsorption of metals on different particle size fractions of sediments in a hydrodynamically disturbed canal. *Science of the total environment*, 670, 654-661.
- Calegario, G., Freitas, L., Appolinario, L.R., Venas, T., Arruda, T., Otsuki, K., Masi, B., Omachi, C., Moreira, A.P., Soares, A.C., Rezende, C.E., Garcia, G., Tschoeke, D., Thompson, C., Thompson, F.L. (2021). Conserved rhodolith microbiomes across environmental gradients of the Great Amazon Reef. *Science of the total environment*, 760, 143411.
- Clark, I. D., & Fritz, P. (2013). *Environmental isotopes in hydrogeology*. 1.ed. Boca Raton: CRC Press. 342p.
- Cochran, J. K., Hirschberg, D. J., Wang, J., & Dere, C. (1998). Atmospheric deposition of metals to coastal waters (Long Island Sound, New York USA): evidence from saltmarsh deposits. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46(4), 503-522.
- Collette, B. B., & Rützler, K. (1977). Reef fishes over sponge bottoms off the mouth of the Amazon River. In *Proceedings, Third International Coral Reef Symposium, Miami, Florida: University of Miami*.
- Cordeiro, R. T., Neves, B. M., Rosa-Filho, J. S., & Pérez, C. D. (2015). Mesophotic coral ecosystems occur offshore and north of the Amazon River. *Bulletin of Marine Science*, 91(4), 491-510.

- Davutluoglu, O. I., Seckin, G., Ersu, C. B., Yilmaz, T., & Sari, B. (2011). Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of environmental management*, 92(9), 2250-2259.
- Dhanakumar, S., Murthy, K. R., Solaraj, G., & Mohanraj, R. (2013). Heavy-metal fractionation in surface sediments of the Cauvery River Estuarine Region, Southeastern Coast of India. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 65(1), 14-23.
- Faria, W. R., & Almeida, A. N. (2016). Relationship between openness to trade and deforestation: Empirical evidence from the Brazilian Amazon. *Ecological Economics*, 121, 85-97.
- Filizola, N., & Guyot, J. L. (2011). Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia. *Brazilian Journal of Geology*, 41, 566-576.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*. 2 ed. Springer Science & Business Media. 486p.
- Francini-Filho, R.B., Asp, N.E., Siegle, E., Hocevar, J., Lowyck, K., D'Avila, N., Vasconcelos, A.A., Baitelo, R., Rezende, C.E., Omachi, C.Y., Thompson, C.C., Thompson, F.L. (2018). Perspectives on the Great Amazon Reef: Extension, Biodiversity, and Threats. *Frontiers in Marine Science*, 142.
- Gama, I.H., de Almeida, M.G., Rangel, T.P., Marques, J.S.J., de Oliveira, B.C.V., Araújo, B.F., Gatts, P.V., Francini-Filho, R.B., Thompson, F., de Rezende, C.E. (2022). Metals and organic matter baselines in sediments in a cross-shelf gradient at Abrolhos Bank, SW Atlantic. *Science of The Total Environment*, 802, 149867.
- Gao, X., Yang, Y., & Wang, C. (2012). Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Marine pollution bulletin*, 64(6), 1148-1155.
- Goulding, M., Barthem, R., Ferreira, E. (2003). *The Smithsonian Atlas of the Amazon*. Smithsonian Institution.
- Haas, H., van Weering, T. C., & de Stigter, H. (2002). Organic carbon in shelf seas: sinks or sources, processes and products. *Continental Shelf Research*, 22(5), 691-717.
- Han, D., Cheng, J., Hu, X., Jiang, Z., Mo, L., Xu, H., Ma, Y., Chen, X., Wang, H. (2017). Spatial distribution, risk assessment and source identification of heavy metals

- in sediments of the Yangtze River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 115, (1-2), 141-148.
- Horowitz, A. J., & Elrick, K. A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied geochemistry*, 2(4), 437-451.
- Le Faucheur, S., Campbell, P. G., Fortin, C., & Slaveykova, V. I. (2014). Interactions between mercury and phytoplankton: speciation, bioavailability, and internal handling. *Environmental toxicology and chemistry*, 33(6), 1211-1224.
- Leng, M. J., & Lewis, J. P. (2017). C/N ratios and carbon isotope composition of organic matter in estuarine environments. In Applications of Paleoenvironmental Techniques in Estuarine Studies. *Springer, Dordrecht* (213-237).
- Li, X., Wai, O. W., Li, Y. S., Coles, B. J., Ramsey, M. H., & Thornton, I. (2000). Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Applied Geochemistry*, 15(5), 567-581.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O. W., & Li, Y. S. (2001). Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 42(3), 215-223.
- Lima, D. P. D., Santos, C., Silva, R. D. S., Yoshioka, E. T. O., & Bezerra, R. M. (2015). Contaminação por metais pesados em peixes e água da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Brasil. *Acta Amazonica*, 45, 405-414.
- Lima, M. W., Santos, M. L. S., Faial, K. C. F., Freitas, E. S., Lima, M. O., Pereira, J. A. R., & Cunha, I. P. R. T. (2017). Heavy metals in the bottom sediments of the Furo of Laura estuary, Eastern Amazon, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 403-406.
- Lin, J. G., & Chen, S. Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment international*, 24(3), 345-352.
- Mahaffey, C., Williams, R. G., Wolff, G. A., & Anderson, W. T. (2004). Physical supply of nitrogen to phytoplankton in the Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 18(1).
- Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Albéric, P., Cossa, D., & Baillif, P. (2006). Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine chemistry*, 98(1), 1-17.

- Marr, J. E. (2015). *Deposition of the sedimentary rocks*. 1.ed. Cambridge: University Press. 254p.
- Martinelli, L. A., Devol, A. H., Victoria, R. L., & Richey, J. E. (1991). Stable carbon isotope variation in C3 and C4 plants along the Amazon River. *Nature*, 353(6339), 57-59.
- Martinelli, L. A., Victoria, R. L., Forsberg, B. R., & Richey, J. E. (1994). Isotopic composition of major carbon reservoirs in the Amazon floodplain. *International Journal of Ecology and Environmental Sciences*, 20(1), 31-46.
- Martinelli, L.A., Nardoto, G.B., Soltangheisi, A., Reis, C.R.G., Abdalla-Filho, A.L., Camargo, P.B., Domingues, T.F., Faria, D., Figueira, A.M., Gomes, T.F., Lins, S.R.M., Mardegan, S.F., Mariano, E., Miatto, R.C., Moraes, R., Moreira, M.Z., Oliveira, R.S., Ometto, J.P.H., Santos, F.L.S., Sena-Souza, J., Silva, D.M.L., Silva, J.C.S., Vieira, S.A. (2021). Determining ecosystem functioning in Brazilian biomes through foliar carbon and nitrogen concentrations and stable isotope ratios. *Biogeochemistry*, 154(2), 405-423.
- Meade, R. H., Dunne, T., Richey, J. E., Santos, U. D. M., & Salati, E. (1985). Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science*, 228(4698), 488-490.
- Mortillaro, J. M., Abril, G., Moreira-Turcq, P., Sobrinho, R. L., Perez, M., & Meziane, T. (2011). Fatty acid and stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: Seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and the mainstem. *Organic Geochemistry*, 42(10), 1159-1168.
- Mortillaro, J. M., Pouilly, M., Wach, M., Freitas, C. E. C., Abril, G., & Meziane, T. (2015). Trophic opportunism of central Amazon floodplain fish. *Freshwater Biology*, 60(8), 1659-1670.
- Moura, R.L., Amado-Filho, G.M., Moraes, F.C., Brasileiro, P.S., Salomon, P.S., Mahiques, M.M., Bastos, A.C., Almeida, M.G., Silva, J.M., Jr, Araujo, B.F., Brito, F.P., Rangel, T.P., Oliveira, B.C.V., Bahia, R.G., Paranhos, R.P., Dias, R.J.S., Siegle, E., Figueiredo, A.G., Jr, Pereira, R.C., Leal, C.V., Hajdu, E., Asp, N.E., Gregoracci, G.B., Neumann-Leitão, S., Yager, P.L., Francini-Filho, R.B., Fróes, A., Campeão, M., Silva, B.S., Moreira, A.P.B., Oliveira, L., Soares, A.C., Araujo, L., Oliveira, N.L., Teixeira, J.B., Valle, R.A.B., Thompson, C.C.,

- Rezende, C.E., Thompson, F.L. (2016). An extensive reef system at the Amazon River mouth. *Science advances*, 2(4), 1501252.
- Mu, L., do Rosario Gomes, H., Burns, S.M., Goes, J.I., Coles, V.J., Rezende, C.E., Thompson, F.L., Moura, R.L., Page, B., Yager, P.L. (2021). Temporal Variability of Air-Sea CO<sub>2</sub> flux in the Western Tropical North Atlantic Influenced by the Amazon River Plume. *Global Biogeochemical Cycles*, 35(6), e2020GB006798.
- Nascimento, C. W. A., Lima, L. H. V., da Silva, F. L., Biondi, C. M., & Campos, M. C. C. (2018). Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon. *Environmental monitoring and assessment*, 190(10), 1-9.
- Nittrouer, C. A., & DeMaster, D. J. (1986). Sedimentary processes on the Amazon continental shelf: past, present and future research. *Continental Shelf Research*, 6(1-2), 5-30.
- Nittrouer, C. A., Kuehl, S. A., DeMaster, D. J., & Kowsmann, R. O. (1986). The deltaic nature of Amazon shelf sedimentation. *Geological Society of America Bulletin*, 97(4), 444-458.
- NOAA. (2018). Screening quick references table: <https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf> em 13/12/2021.
- Oliveira, E. C., Lafon, J. M., Corrêa, J. A. M., dos Santos Carvalho, J. H., Dias, F. F., & Taddei, M. H. T. (2015). Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis*, 29(2), 139-139.
- Pestana, I. A., Bastos, W. R., Almeida, M. G., de Carvalho, D. P., Rezende, C. E., & Souza, C. M. M. (2016). Spatial-temporal dynamics and sources of total Hg in a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9640-9648.
- Santos, S. N., & Alleoni, L. R. F. (2013). Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 5737-5748.
- Seyler, P. T., & Boaventura, G. R. (2011). Trace elements in the Mamstem Amazon River. In *The Biogeochemistry of the Amazon Basin*. Oxford University Press.

- Showers, W. J., & Angle, D. G. (1986). Stable isotopic characterization of organic carbon accumulation on the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*, 6(1-2), 227-244.
- Siqueira, G. W., de Lima, W. N., Mendes, A. S., Aprile, F. M., & Darwich, A. J. (2003). Aspectos hidroquímicos das águas sobrejacentes à Plataforma Continental do Amazonas entre os Cabos Orange (AP) e Maguari (PA). *Boletim do Laboratório de Hidrobiologia*, 16(1).
- Siqueira, G. W., Pereira, S. D. F. P., & Aprile, F. M. (2006). Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência da descarga do rio Amazonas. *Acta Amazonica*, 36, 321-326.
- Siqueira, G. W., & Aprile, F. M. (2012). Distribuição de mercúrio total em sedimentos da plataforma continental Amazônica: Brasil. *Acta amazonica*, 42, 259-268.
- Siqueira, G. W., Aprile, F., Irion, G., Marshall, B. G., & Braga, E. S. (2016). Source and distribution of mercury in sediments of the Brazilian Amazon Continental Shelf with influence from fluvial discharges. *American Chemical Science Journal*, 15(1), 1-15.
- Sobrinho, R. D. L., Bernardes, M. C., de Rezende, C. E., Kim, J. H., Schouten, S., & Damste, J. S. S. (2021). A multiproxy approach to characterize the sedimentation of organic carbon in the Amazon continental shelf. *Marine Chemistry*, 232, 103961.
- Soliman, N. F., Younis, A. M., Elkady, E. M., & Mohamedein, L. I. (2019). Geochemical associations, risk assessment, and source identification of selected metals in sediments from the Suez Gulf, Egypt. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(3), 738-754.
- Souza, E. B., da Silva Ferreira, D. B., Guimarães, J. T. F., dos Santos Franco, V., & de Azevedo, F. T. M. (2017). Padrões climatológicos e tendências da precipitação nos regimes chuvoso e seco da Amazônia oriental. *Revista Brasileira de Climatologia*, 21.
- Souza, J. R. B., Costa, A. B., Azevedo, A. E. G., Santos, T. H. R., Spano, S., Lentini, C. A. D., ... & Zucchi, M. D. R. (2013). Carbon and nitrogen stable isotope compositions of organic matter in marine sediment cores from the Abrolhos

- region: Indicators of sources and preservation. *Geochimica Brasiliensis*, 27(1), 13-23.
- Souza, T. da S., da Silva Souza, T., da Silva Figueira Barone, L., Lacerda, D., dos Santos Vergilio, C., de Oliveira, B.C.V., de Almeida, M.G., Thompson, F., de Rezende, C.E. (2021). Cytogenotoxicity of the water and sediment of the Paraopeba River immediately after the iron ore mining dam disaster (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). *Science of The Total Environment*, 775, 145193.
- Sun, S., Schefuß, E., Mulitza, S., Chiessi, C.M., Sawakuchi, A.O., Zabel, M., Baker, P.A., Hefter, J., Mollenhauer, G. (2017). Origin and processing of terrestrial organic carbon in the Amazon system: lignin phenols in river, shelf, and fan sediments. *Biogeosciences*, 14(9), 2495-2512.
- Sun, X., Fan, D., Liu, M., Tian, Y., Pang, Y., & Liao, H. (2018). Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment. *Environmental pollution*, 241, 938-949.
- Turekian, K. K. (1964). The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(9), 1479-1496.
- USEPA. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices - Method 3052, 1996.
- Vergilio, C.D.S., Lacerda, D., Oliveira, B.C.V. de, Sartori, E., Campos, G.M., Pereira, A.L. de S., Aguiar, D.B. de, Souza, T. da S., Almeida, M.G. de, Thompson, F., Rezende, C.E. de, 2020. Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). *Scientific reports*, 10(1), 1-2.
- Vörösmarty, C. J., Fekete, B. M., Meybeck, M., & Lammers, R. B. (2000). Global system of rivers: Its role in organizing continental land mass and defining land-to-ocean linkages. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(2), 599-621.
- Ward, N.D., Krusche, A.V., Sawakuchi, H.O., Brito, D.C., Cunha, A.C., Moura, J.M.S., da Silva, R., Yager, P.L., Keil, R.G., Richey, J.E. (2015). The compositional evolution of dissolved and particulate organic matter along the lower Amazon River—Óbidos to the ocean. *Marine Chemistry*, 177, 244-256.
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of geology*, 30(5), 377-392.

- Wong, C. S. C., & Li, X. (2006). Thornton I. Urban environmental geochemistry of trace metals, review. *Environ Pollut*, 142, 1-16.
- Xia, S., Song, Z., Li, Q., Guo, L., Yu, C., Singh, B.P., Fu, X., Chen, C., Wang, Y., Wang, H. (2021). Distribution, sources, and decomposition of soil organic matter along a salinity gradient in estuarine wetlands characterized by C:N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ , and lignin biomarker. *Global Change Biology*, 27(2), 417-434.
- Yu, F., Zong, Y., Lloyd, J. M., Huang, G., Leng, M. J., Kendrick, C., Lamb, A. L. & Yim, W. W. S. (2010). Bulk organic  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, southern China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(4), 618-630.
- Zaferani, S., & Biester, H. (2021). Mercury Accumulation in Marine Sediments—A Comparison of an Upwelling Area and Two Large River Mouths. *Frontiers in Marine Science*, 8, 732720.
- Zaferani, S., Pérez-Rodríguez, M., & Biester, H. (2018). Diatom ooze—A large marine mercury sink. *Science*, 361(6404), 797-800.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É de extrema relevância a obtenção das concentrações dos metais na região de influência da pluma do rio Amazonas. Assim, é possível avaliar o papel do rio Amazonas no carreamento dessas substâncias para o oceano Atlântico, bem como as possíveis fontes desses elementos. Os resultados obtidos no presente estudo podem ser utilizados com a finalidade de monitoramento da área de estudo e também como comparação para estudos futuros.

#### REFERÊNCIAS

- Allan, R. J. (1990). Estuarine and coastal water contamination, an issue for the 1990s. *Science of The Total Environment*, 97, 1-5.
- Arruda, G. N. D. (2010). *Avaliação das concentrações recentes e históricas de metais pesados nos sedimentos de fundo do estuário do Rio Formoso, Pernambuco*. Dissertação (Mestrado em Geociências), Recife-PE, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, 145p.

- Barbosa, I. C. C., Müller, R. C. S., Alves, C. N., Berrêdo, J. F., & Souza Filho, P. W. (2015). Composição Química de Sedimento de Manguezal do Estuário Bragantino (PA)-Brasil. *Revista virtual de química*, 7(4), 1087-1101.
- Barros Ferraz, E. S., Ometto, J. P. H. B., Martinelli, L. A., Moreira, M. Z., de Camargo, P. B., & Victoria, R. L. (2009). *Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis*. Oficina de Textos.
- Benoit, G., Rozan, T. F., Patton, P. C., & Arnold, C. L. (1999). Trace metals and radionuclides reveal sediment sources and accumulation rates in Jordan Cove, Connecticut. *Estuaries*, 22(1), 65-80.
- Boutton, T. W. (1991). Stable carbon isotope ratios of natural materials: 2. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In *Carbon isotope techniques*.
- Bryan, G. W., & Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental pollution*, 76(2), 89-131.
- Burt, W.J., Thomas, H., Hagens, M., Pätsch, J., Clargo, N.M., Salt, L.A., Winde, V., Böttcher, M.E. (2016). Carbon sources in the North Sea evaluated by means of radium and stable carbon isotope tracers. *Limnology and Oceanography*, 61(2), 666-683.
- Câmara, V. M. (1990). O caso de Campos-RJ Estudos do quadro de morbidade causado pela exposição progressiva dos trabalhadores aos fungicidas organo-mercuriais. *Riscos e Conseqüências do Uso do Mercúrio. Seminário Nacional*, 229-246.
- Castillo, M. A., Trujillo, I. S., Alonso, E. V., de Torres, A. G., & Pavón, J. C. (2013). Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine pollution bulletin*, 76(1-2), 427-434.
- Cochran, J. K., Hirschberg, D. J., Wang, J., & Dere, C. (1998). Atmospheric deposition of metals to coastal waters (Long Island Sound, New York USA): evidence from saltmarsh deposits. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46(4), 503-522.

- Costa, S. M. F., & Rosa, N. C. (2017). O processo de urbanização na Amazônia e suas peculiaridades: uma análise do delta do rio Amazonas. *Revista Políticas Públicas & Cidades-2359-1552*, 5(2), 81-105.
- Crutzen, P. J. (2006). The “anthropocene.” Earth system science in the anthropocene. *Earth System Science in the Anthropocene*, 13-18.
- Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Mikac, N., & Roje, V. (2008). Natural and anthropogenic influences recorded in sediments from the Krka river estuary (Eastern Adriatic coast), evaluated by statistical methods. *Fresenius Environ. Bull*, 17, 855-863.
- Deltas, Deltas Project, 2015. Sustainable Deltas. University of Minnesota: <https://delta.umn.edu/> em 10/11/2021.
- Dhanakumar, S., Murthy, K. R., Solaraj, G., & Mohanraj, R. (2013). Heavy-metal fractionation in surface sediments of the Cauvery River Estuarine Region, Southeastern Coast of India. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 65(1), 14-23.
- Diringer, S.E., Feingold, B.J., Ortiz, E.J., Gallis, J.A., Araújo-Flores, J.M., Berky, A., Pan, W.K.Y., Hsu-Kim, H. (2015). River transport of mercury from artisanal and small-scale gold mining and risks for dietary mercury exposure in Madre de Dios, Peru. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(2), 478-487.
- Dong, D., Nelson, Y. M., Lion, L. W., Shuler, M. L., & Ghiorse, W. C. (2000). Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, 34(2), 427-436.
- El Nemr, A., El-Said, G. F., Khaled, A., & Ragab, S. (2016). Distribution and ecological risk assessment of some heavy metals in coastal surface sediments along the Red Sea, Egypt. *International Journal of Sediment Research*, 31(2), 164-172.
- Fakhri, Y., Mohseni-Bandpei, A., Conti, G. O., Ferrante, M., Cristaldi, A., Jeihooni, A. K., Dehkordi, M. K., Alinejad, A., Rasoulzadeh, H., Mohseni, S. M., Sarkhosh, M., Keramati, H., Moradi, B., Amanidaz, N & Baninameh, Z. (2018). Systematic review and health risk assessment of arsenic and lead in the fished shrimps from the Persian gulf. *Food and chemical toxicology*, 113, 278-286.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). Metal pollution in the aquatic environment. *Springer Science & Business Media*.

- Gama, I.H., de Almeida, M.G., Rangel, T.P., Marques, J.S.J., de Oliveira, B.C.V., Araújo, B.F., Gatts, P.V., Francini-Filho, R.B., Thompson, F., de Rezende, C.E. (2022). Metals and organic matter baselines in sediments in a cross-shelf gradient at Abrolhos Bank, SW Atlantic. *Science of The Total Environment*, 802, 149867.
- Gao, X., & Li, P. (2012). Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 64(8), 1529-1536.
- González-Merizalde, M. V., Menezes-Filho, J. A., Cruz-Erazo, C. T., Bermeo-Flores, S. A., Sánchez-Castillo, M. O., Hernández-Bonilla, D., & Mora, A. (2016). Manganese and mercury levels in water, sediments, and children living near gold-mining areas of the Nangaritza River basin, Ecuadorian Amazon. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 71(2), 171-182.
- Guo, T., DeLaune, R. D., & Patrick Jr, W. H. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environment International*, 23(3), 305-316.
- Hatje, V., Barros, F., Figueiredo, D. G., Santos, V. L., & Peso-Aguiar, M. C. (2006). Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52(8), 982-987.
- Hong, S. W., Kim, H. S., & Chung, T. H. (2010). Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environmental Pollution*, 158(1), 185-191.
- Hortellani, M. A., Sarkis, J. E., Abessa, D., & Sousa, E. C. (2008). Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, 31, 10-19.
- Hunsinger, G. B., Mitra, S., Findlay, S. E., & Fischer, D. T. (2010). Wetland-driven shifts in suspended particulate organic matter composition of the Hudson River estuary, New York. *Limnology and Oceanography*, 55(4), 1653-1667.
- Inpe, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2020. Monitoramento do Desmatamento da Floresta Amazônica Brasileira por satélite: <http://www.obt.inpe.br/OBT/assuntos/programas/amazonia/prodes> em 14/10/2020.

- Ip, C. C., Li, X. D., Zhang, G., Wai, O. W., & Li, Y. S. (2007). Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution*, 147(2), 311-323.
- Jenne, E. A., & EA, J. (1977). Trace element sorption by sediments and soils: sites and processes.
- Johnson, M. (2003). Mercury contamination in the Amazon: reducing soil erosion may provide a lasting solution. *Health: an ecosystem approach, case study*, 3.
- Kabata-Pendias, A. (2000). Trace elements in soils and plants. *CRC press*.
- Kennish, M. J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental conservation*, 29(1), 78-107.
- Knies, J., & Martinez, P. (2009). Organic matter sedimentation in the western Barents Sea region: Terrestrial and marine contribution based on isotopic composition and organic nitrogen content. *Norwegian Journal of Geology/Norsk Geologisk Forening*, 89.
- Koziorowska, K., Kuliński, K., & Pempkowiak, J. (2016). Sedimentary organic matter in two Spitsbergen fjords: Terrestrial and marine contributions based on carbon and nitrogen contents and stable isotopes composition. *Continental Shelf Research*, 113, 38-46.
- Kuzyk, Z. Z. A., Macdonald, R. W., Tremblay, J. É., & Stern, G. A. (2010). Elemental and stable isotopic constraints on river influence and patterns of nitrogen cycling and biological productivity in Hudson Bay. *Continental Shelf Research*, 30(2), 163-176.
- Lacerda, L. D., & Marins, R. V. (2006). Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochimica brasiliensis*, 20(1).
- Lacerda, L. D. (1994). *Biogeoquímica de metais pesados em ecossistemas de manguezal*. Tese (Tese para professor titular), Niterói-RJ, Universidade Federal Fluminense-UFF, 72p.
- Lacerda, L. D. D., & Malm, O. (2008). Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. *Estudos avançados*, 22, 173-190.
- Lacerda, L. D., & Salomons, W. (1998). *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?; with 29 Tables*. Springer Science & Business Media.

- Lacerda, L. D., de Souza, M., & Ribeiro, M. G. (2004). The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental pollution*, 129(2), 247-255.
- Lacerda, L. D., Martinelli, L. A., Rezende, C. E., Mozeto, A. A., Ovalle, A. R. C., Victoria, R. L., ... & Nogueira, F. B. (1988). The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Science of the Total Environment*, 75(2-3), 169-180.
- Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the total environment*, 407(13), 3972-3985.
- Lechler, P. J., Miller, J. R., Lacerda, L. D. D., Vinson, D., Bonzongo, J. C., Lyons, W. B., & Warwick, J. J. (2000). Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments?. *Science of the Total Environment*, 260(1-3), 87-96.
- Licht, O. A. B. (2002). A Geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*, 51.
- Lima, E. A. R., Siqueira, G. W., & de Lima, W. N. (2006). Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi-Ciências Naturais*, 1(1), 105-114.
- Lima, M. W., Santos, M. L. S., Faial, K. C. F., Freitas, E. S., Lima, M. O., Pereira, J. A. R., & Cunha, I. P. R. T. (2017). Heavy metals in the bottom sediments of the Furo of Laura estuary, Eastern Amazon, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 403-406.
- Luo, X.-S., Yu, S., Zhu, Y.-G., Li, X.-D. (2012). Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of the total environment*, 421-422, 17-30.
- Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Albéric, P., Cossa, D., & Baillif, P. (2006). Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine chemistry*, 98(1), 1-17.

- Marques, J. J., Schulze, D. G., Curi, N., & Mertzman, S. A. (2004). Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 121(1-2), 31-43.
- Martinelli, L. A., Devol, A. H., Victoria, R. L., & Richey, J. E. (1991). Stable carbon isotope variation in C3 and C4 plants along the Amazon River. *Nature*, 353(6339), 57-59.
- Matos, C. R., Berrêdo, J. F., Machado, W., Sanders, C. J., Metzger, E., & Cohen, M. C. (2020). Carbon and nutrient accumulation in tropical mangrove creeks, Amazon region. *Marine Geology*, 429, 106317.
- Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, 27(5-6), 213-250.
- Meyers, P. A. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic geochemistry*, 34(2), 261-289.
- Mishra, V. K., Upadhyay, A. R., Pandey, S. K., & Tripathi, B. D. (2008). Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabh Pant Sagar an anthropogenic lake affected by coal mining effluent. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141(1), 49-58.
- Mora, A., Jumbo-Flores, D., González-Merizalde, M., Bermeo-Flores, S. A., Alvarez-Figueroa, P., Mahlkecht, J., & Hernández-Antonio, A. (2019). Heavy metal enrichment factors in fluvial sediments of an Amazonian basin impacted by gold mining. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 102(2), 210-217.
- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. (2007). Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two bays of southern Spain. *Journal of Coastal Research*, 23(2), 352-361.
- Mounier, J. L. S., Lacerda, L. D. D., Benaim, J., & Marins, R. V. (2001). Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, Sepetiba Bay, Brazil.
- Mozeto, A. A. (2001). Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação. *Anexo do relatório de bolsa de pós-doutorado outorgada ao autor pela FAPESP*. São Carlos.

- Muniz, L. L. F., Jordão, C. P., Brume, W., Pereira, J. L., & Reis, E. L. (1996). Retenção de zinco em solos do Vale do Aço mineiro, afetada pela remoção de matéria orgânica, óxido de ferro e óxido de manganês. *Revista Química Nova*, 19(5), 464-468.
- Nagel, B., Gaye, B., Kodina, L. A., & Lahajnar, N. (2009). Stable carbon and nitrogen isotopes as indicators for organic matter sources in the Kara Sea. *Marine Geology*, 266(1-4), 42-51.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47-49.
- Oliveira, J. D., Fava, F. H., Valente, J. P. S., Florentino, A. O., & Padilha, P. M. (2006). Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimentos do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. *SBQ, Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 29.
- Osher, L. J., Leclerc, L., Wiersma, G. B., Hess, C. T., & Guisepepe, V. E. (2006). Heavy metal contamination from historic mining in upland soil and estuarine sediments of Egypt Bay, Maine, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(1-2), 169-179.
- Peterson, B.J., Fry, B. (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 18, 293-320.
- Posthuma, L., Eijssackers, H. J., Koelmans, A. A., & Vijver, M. G. (2008). Ecological effects of diffuse mixed pollution are site-specific and require higher-tier risk assessment to improve site management decisions: a discussion paper. *Science of the Total Environment*, 406(3), 503-517.
- Prahl, F. G., Muehlhausen, L. A., & Zahnle, D. (1988). A well preserved geochemical record for long-chain, unsaturated ketones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2303-2310.
- Price, S. J., Ford, J. R., Cooper, A. H., & Neal, C. (2011). Humans as major geological and geomorphological agents in the Anthropocene: the significance of artificial ground in Great Britain. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1938), 1056-1084.
- Qi, S., Leipe, T., Rueckert, P., Di, Z., & Harff, J. (2010). Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. *Journal of marine systems*, 82, S28-S42.

- Quémerais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T. T., & Fortin, B. (1998). Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence river. *Science of the total environment*, 213(1-3), 193-201.
- Rainbow, P. S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?. *Environmental pollution*, 120(3), 497-507.
- Requelme, M. R., Ramos, J. F. F., Angélica, R. S., & Brabo, E. S. (2003). Assessment of Hg-contamination in soils and stream sediments in the mineral district of Nambija, Ecuadorian Amazon (example of an impacted area affected by artisanal gold mining). *Applied Geochemistry*, 18(3), 371-381.
- Roulet, M., & Lucotte, M. (1995). Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80(1), 1079-1088.
- Salaroli, A. B. (2013). *Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do Canal de Bertioga (SP)*. Tese (Doutorado em Oceanografia Química), São Paulo-SP, Universidade de São Paulo-USP, 117p.
- Salomons, W. (2005). Sediments in the Catchment-coast Continuum (7 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 5(1), 2-8.
- Solomons, W., & Forstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle* Springer Verlag. Berlim, Heidelberg, Nova York, Tóquio, 6-10 e 63-93.
- Santos, D. O. (2004). *Biogeoquímica da matéria orgânica e suas relações com as matrizes sedimentares em um ecossistema de manguezal no delta do rio Paraíba do Sul, RJ*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF.
- Schubert, C. J., & Calvert, S. E. (2001). Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments:: implications for nutrient utilization and organic matter composition. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 48(3), 789-810.
- Siddique, M. A. M., Rahman, M., Rahman, S. M. A., Hassan, M. R., Fardous, Z., Chowdhury, M. A. Z., & Hossain, M. B. (2021). Assessment of heavy metal contamination in the surficial sediments from the lower Meghna River estuary, Noakhali coast, Bangladesh. *International Journal of Sediment Research*, 36(3), 384-391.

- Siqueira, G. W., de Lima, W. N., Mendes, A. S., Aprile, F. M., de Santis Braga, E., & de Lima, E. A. R. (2005). Estudo geoquímico da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos de fundo da plataforma continental do rio Amazonas–norte do Brasil. *Contribuições à Geologia da Amazônia*, 4, 236-244.
- Sun, S. (2018). *Characterization of terrestrial organic carbon in the Amazon system: insights from biomarkers and their isotopic composition ( $\delta^{13}C$  and  $\Delta^{14}C$ )*. Tese de doutorado, Universidade de Bremen.
- Tan, W. H., Tair, R., Ali, S. A. M., Talibe, A., Sualin, F., & Payus, C. (2016). Distribution of heavy metals in seawater and surface sediment in coastal area of Tuaran, Sabah. *Transactions on Science and Technology*, 3(1-2), 114-122.
- Tayab, M. R., 1991. *Environmental impact of heavy metal pollution in natural aquatic systems*. Tese (Doutorado em Filosofia – Ciência da Poluição Ambiental). London, The University of West London. 171p
- Thorne, L. T., & Nickless, G. (1981). The relation between heavy metals and particle size fractions within the Severn estuary (UK) inter-tidal sediments. *Science of the Total Environment*, 19(3), 207-213.
- Truchet, D. M., Buzzi, N. S., Negro, C. L., Mora, M. C., & Marcovecchio, J. E. (2021). Integrative assessment of the ecological risk of heavy metals in a South American estuary under human pressures. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111498.
- Tsakovski, S., Kudlak, B., Simeonov, V., Wolska, L., Garcia, G., & Namieśnik, J. (2012). Relationship between heavy metal distribution in sediment samples and their ecotoxicity by the use of the Hasse diagram technique. *Analytica chimica acta*, 719, 16-23.
- Usui, T., Nagao, S., Yamamoto, M., Suzuki, K., Kudo, I., Montani, S., Noda, A., Minagawa, M. (2006). Distribution and sources of organic matter in surficial sediments on the shelf and slope off Tokachi, western North Pacific, inferred from C and N stable isotopes and C/N ratios. *Marine Chemistry*, 98(2-4), 241-259.
- Velusamy, A., Kumar, P. S., Ram, A., & Chinnadurai, S. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in commercially important marine fishes from Mumbai Harbor, India. *Marine pollution bulletin*, 81(1), 218-224.

- Wang, H., Li, Z., Zhuang, W. E., Hur, J., Yang, L., & Wang, Y. (2020). Spectral and isotopic characteristics of particulate organic matter in a subtropical estuary under the influences of human disturbance. *Journal of Marine Systems*, 203, 103264.
- Wasserman, J. C. (2003). Fundação, SSH; Cruz, O.; Wasserman, M. Biogeochemistry of Mercury in the Amazonian Environment Mercury Exposure in Yanomami Indigenous Communities in the state of Roraima View project Fate of nanoparticles in the environment View project. *Ambio A J. Hum. Environ*, 32, 336-342.
- Wen, X., & Allen, H. E. (1999). Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *Science of the Total Environment*, 227(2-3), 101-108.
- Wolanski, E., & McLusky, D. S. (Eds.). (2011). Treatise on estuarine and coastal science. *Academic Press*.
- Zaiatz, A. P. S. R., Zolin, C. A., Vendrusculo, L. G., Lopes, T. R., & Paulino, J. (2018). Agricultural land use and cover change in the Cerrado/Amazon ecotone: A case study of the upper Teles Pires River basin. *Acta Amazonica*, 48, 168-177.
- Zhang, C., Yu, Z.-G., Zeng, G.-M., Jiang, M., Yang, Z.-Z., Cui, F., Zhu, M.-Y., Shen, L.-Q., Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international*, 73, 270–281.
- Zimmerman, A. R., & Canuel, E. A. (2002). Sediment geochemical records of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay. *Limnology and Oceanography*, 47(4), 1084-1093.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S1. Coeficientes de correlação de *Pearson* entre as variáveis na área Foz do rio Amazonas.

	Silte + argila	Prof. Média	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>	N	(C/N) <sub>a</sub>	δ <sup>13</sup> C	δ <sup>15</sup> N	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	
<b>Silte + argila</b>	1,000																								
<b>Prof. Média</b>	0,482	1,000																							
<b>C<sub>org</sub></b>	-0,132	-0,357	1,000																						
<b>C<sub>inorg</sub></b>	-0,318	-0,212	-0,186	1,000																					
<b>N</b>	-0,088	-0,645	0,796	-0,227	1,000																				
<b>(C/N)<sub>a</sub></b>	-0,675	-0,145	0,098	0,630	-0,239	1,000																			
<b>δ<sup>13</sup>C</b>	0,371	0,819	-0,683	-0,068	-0,799	-0,109	1,000																		
<b>δ<sup>15</sup>N</b>	0,127	-0,582	0,472	-0,332	0,820	-0,501	-0,624	1,000																	
<b>Al</b>	0,248	0,745	0,072	-0,249	0,001	-0,286	-0,151	-0,021	1,000																
<b>Ba</b>	0,086	-0,311	0,577	-0,334	0,593	-0,326	-0,656	0,596	0,636	1,000															
<b>Ca</b>	-0,224	-0,630	0,342	0,080	0,586	-0,125	-0,719	0,724	0,006	0,661	1,000														
<b>Cd</b>	0,172	0,223	0,273	-0,271	0,254	-0,343	-0,013	0,319	-0,098	0,285	0,299	1,000													
<b>Co</b>	0,260	0,731	-0,501	0,097	-0,693	0,063	0,803	-0,783	-0,043	-0,705	-0,910	-0,097	1,000												
<b>Cr</b>	0,627	0,912	-0,163	-0,221	-0,450	-0,267	0,764	-0,414	0,028	-0,276	-0,618	0,317	0,711	1,000											
<b>Cu</b>	0,415	0,347	-0,183	0,375	-0,224	-0,149	0,283	-0,190	0,283	-0,092	-0,262	0,042	0,418	0,428	1,000										
<b>Fe</b>	0,540	0,806	-0,178	-0,168	-0,494	-0,189	0,748	-0,512	0,065	-0,370	-0,734	0,031	0,763	0,925	0,432	1,000									
<b>Hg</b>	-0,108	-0,271	-0,253	0,758	-0,046	0,261	-0,179	0,153	-0,464	-0,399	0,717	-0,137	-0,379	-0,304	0,305	-0,384	1,000								
<b>Mn</b>	0,260	-0,174	0,619	-0,172	0,484	-0,342	-0,432	0,413	0,522	0,683	0,287	0,293	-0,299	0,089	0,297	0,140	-0,282	1,000							
<b>Ni</b>	0,590	0,893	-0,142	-0,227	-0,466	-0,250	0,729	-0,432	0,135	-0,224	-0,633	0,328	0,718	0,981	0,484	0,924	-0,381	0,186	1,000						
<b>Pb</b>	0,516	0,566	-0,246	-0,009	-0,358	-0,307	0,634	-0,235	-0,104	-0,418	-0,504	0,060	0,594	0,743	0,616	0,840	0,084	0,196	0,749	1,000					
<b>Sr</b>	-0,581	0,740	0,284	0,280	-0,644	0,282	-0,795	0,415	0,119	0,503	0,748	-0,031	-0,747	-0,877	-0,319	-0,940	0,306	0,015	-0,859	-0,845	1,000				
<b>Ti</b>	0,617	0,881	-0,186	-0,314	-0,472	-0,287	0,760	-0,405	0,078	-0,247	-0,604	0,334	0,688	0,966	0,307	0,891	-0,389	0,067	0,949	0,667	-0,863	1,000			
<b>V</b>	0,668	0,869	-0,088	-0,325	-0,361	-0,391	0,671	-0,269	0,129	-0,087	-0,456	0,390	0,552	0,969	0,416	0,889	-0,306	0,239	0,959	0,743	-0,831	0,945	1,000		
<b>Zn</b>	0,626	0,634	-0,217	-0,313	-0,319	-0,504	0,601	-0,218	0,289	-0,159	-0,592	0,054	0,614	0,769	0,524	0,842	-0,388	0,327	0,814	0,830	-0,806	0,705	0,779	1,000	

Tabela S2. Coeficientes de correlação de *Pearson* entre as variáveis na área de Transição

	Silte + argila	Prof. Média	Corg	Cinorg	N	(C:N)a	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	
<b>Silte + argila</b>	1,000																								
<b>Prof. Média</b>	0,468	1,000																							
<b>Corg</b>	0,771	0,018	1,000																						
<b>Cinorg</b>	-0,046	-0,090	0,016	1,000																					
<b>N</b>	0,394	0,171	0,334	-0,458	1,000																				
<b>(C:N)a</b>	-0,371	-0,440	0,104	0,458	-0,559	1,000																			
<b><math>\delta^{13}\text{C}</math></b>	-0,651	-0,822	-0,302	0,208	-0,103	0,406	1,000																		
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math></b>	0,649	0,109	0,561	-0,355	-0,559	-0,572	-0,253	1,000																	
<b>Al</b>	0,830	0,520	0,513	-0,218	0,600	-0,454	-0,564	0,728	1,000																
<b>Ba</b>	0,716	0,471	0,390	-0,249	0,305	-0,324	-0,551	0,539	0,862	1,000															
<b>Ca</b>	-0,149	-0,410	-0,022	0,030	0,317	-0,019	0,408	0,202	-0,107	-0,241	1,000														
<b>Cd</b>	0,116	0,317	0,095	-0,221	0,244	-0,104	-0,250	0,108	0,145	0,185	0,176	1,000													
<b>Co</b>	0,646	0,754	0,312	-0,534	0,466	-0,489	-0,812	0,458	0,658	0,612	0,242	0,506	1,000												
<b>Cr</b>	0,799	0,685	0,587	-0,402	0,505	-0,426	-0,816	0,574	0,759	0,644	0,190	0,402	0,942	1,000											
<b>Cu</b>	0,525	0,804	0,204	-0,475	0,500	-0,574	-0,778	0,434	0,668	0,610	0,419	0,498	0,875	0,815	1,000										
<b>Fe</b>	0,642	0,767	0,376	-0,458	0,557	-0,501	-0,806	0,481	0,682	0,519	0,167	0,459	0,956	0,950	0,893	1,000									
<b>Hg</b>	0,550	0,276	0,664	0,025	-0,032	0,066	-0,483	0,054	0,228	0,159	0,467	0,407	0,442	0,617	0,413	0,502	1,000								
<b>Mn</b>	0,460	0,615	0,103	-0,601	0,541	-0,498	-0,621	0,386	0,565	0,473	0,015	0,497	0,918	0,809	0,758	0,889	0,200	1,000							
<b>Ni</b>	0,743	0,767	0,422	-0,438	0,440	-0,440	-0,832	0,464	0,734	0,666	0,266	0,482	0,981	0,974	0,860	0,955	0,543	0,872	1,000						
<b>Pb</b>	-0,302	-0,005	-0,363	-0,694	0,179	-0,049	0,059	-0,100	-0,126	0,122	0,202	0,228	0,254	0,055	0,173	0,225	0,303	0,463	0,145	1,000					
<b>Sr</b>	0,288	-0,405	0,424	0,231	0,131	0,195	0,205	0,291	0,309	0,468	0,101	-0,333	-0,310	-0,123	-0,289	-0,354	-0,037	-0,423	-0,208	-0,380	1,000				
<b>Ti</b>	0,690	0,506	0,677	-0,155	0,276	-0,149	-0,653	0,467	0,707	0,732	0,183	0,502	0,736	0,830	0,627	0,701	0,611	0,570	0,805	0,123	0,195	1,000			
<b>V</b>	0,728	0,788	0,417	-0,409	0,468	-0,447	-0,841	0,475	0,752	0,662	0,270	0,480	0,977	0,972	0,886	0,970	0,533	0,871	0,994	0,127	-0,230	0,803	1,000		
<b>Zn</b>	0,649	0,777	0,330	-0,466	0,467	-0,454	-0,808	0,431	0,667	0,587	0,258	0,540	0,992	0,946	0,873	0,965	0,493	0,913	0,986	0,209	-0,342	0,745	0,987	1,000	

Tabela S3. Coeficientes de correlação de *Pearson* entre as variáveis na área Marinha

	Silte + argila	Prof. Média	Corg	Cinorg	N	(C:N)a	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	
<b>Silte + argila</b>	1,000																								
<b>Prof. Média</b>	0,550	1,000																							
<b>Corg</b>	0,742	0,416	1,000																						
<b>Cinorg</b>	0,896	0,683	0,670	1,000																					
<b>N</b>	0,659	0,158	0,857	0,520	1,000																				
<b>(C:N)a</b>	0,264	0,556	0,803	0,587	0,418	1,000																			
<b><math>\delta^{13}\text{C}</math></b>	0,415	0,484	0,463	0,473	0,180	0,596	1,000																		
<b><math>\delta^{15}\text{N}</math></b>	0,730	0,563	0,790	0,695	0,617	0,741	0,639	1,000																	
<b>Al</b>	0,263	0,319	0,107	0,258	0,389	-0,179	-0,190	0,038	1,000																
<b>Ba</b>	0,319	0,505	0,118	0,410	0,276	-0,041	-0,122	0,021	0,901	1,000															
<b>Ca</b>	0,625	0,707	0,651	0,710	0,288	0,841	0,771	0,870	0,222	0,095	1,000														
<b>Cd</b>	0,833	0,659	0,868	0,820	0,704	0,683	0,598	0,836	0,146	0,198	0,765	1,000													
<b>Co</b>	-0,018	-0,219	-0,019	-0,108	0,379	-0,437	-0,559	0,352	0,780	0,651	0,653	0,126	1,000												
<b>Cr</b>	0,451	0,317	0,348	0,416	0,581	-0,014	-0,206	0,096	0,892	0,850	0,155	0,342	0,786	1,000											
<b>Cu</b>	-0,177	-0,239	-0,346	-0,071	-0,030	-0,538	-0,565	0,558	0,613	0,611	0,669	0,408	0,716	0,585	1,000										
<b>Fe</b>	0,175	0,030	0,057	0,140	0,406	-0,329	-0,415	0,220	0,865	0,789	0,478	0,033	0,905	0,931	0,783	1,000									
<b>Hg</b>	-0,319	0,614	-0,238	-0,342	-0,160	-0,373	-0,408	0,380	0,137	0,265	0,483	0,302	0,155	0,099	0,347	0,062	1,000								
<b>Mn</b>	-0,185	-0,254	-0,340	-0,274	-0,056	-0,496	-0,639	0,538	0,556	0,486	0,716	0,410	0,707	0,591	0,780	0,761	0,334	1,000							
<b>Ni</b>	0,164	0,078	0,092	0,199	0,423	-0,281	-0,323	0,211	0,816	0,798	0,393	0,075	0,865	0,851	0,717	0,917	0,098	0,508	1,000						
<b>Pb</b>	-0,089	-0,383	-0,274	-0,149	0,127	-0,589	-0,647	0,422	0,614	0,407	0,764	0,297	0,834	0,624	0,774	0,814	0,258	0,846	0,647	1,000					
<b>Sr</b>	0,648	-0,532	0,701	0,728	-0,417	0,855	0,780	0,862	0,219	0,076	0,991	0,819	0,614	0,118	0,666	0,445	0,452	0,699	0,362	0,744	1,000				
<b>Ti</b>	0,038	-0,046	0,017	-0,023	0,338	-0,344	-0,447	0,243	0,817	0,672	0,536	0,079	0,845	0,840	0,778	0,918	0,301	0,796	0,761	0,760	0,512	1,000			
<b>V</b>	0,389	0,323	0,271	0,377	0,521	-0,089	-0,187	0,038	0,912	0,883	0,196	0,290	0,778	0,982	0,647	0,939	0,051	0,617	0,855	0,605	0,157	0,875	1,000		
<b>Zn</b>	0,226	0,195	0,091	0,231	0,374	-0,238	-0,360	0,185	0,880	0,872	0,376	0,091	0,842	0,952	0,755	0,978	0,033	0,716	0,910	0,705	0,343	0,891	0,966	1,000	

**Tabela S4.** Resultados contendo pontos de amostragem, profundidade média do perfil sedimentar (cm), silte e argila (%), carbono orgânico (C<sub>org</sub>) (%), carbono inorgânico (C<sub>inorg</sub>) (%), nitrogênio total (%), valores isotópicos do carbono orgânico ( $\delta^{13}\text{C}$ ) (‰), valores isotópicos do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) (‰), razão atômica (C/N)<sub>a</sub> e concentrações dos elementos químicos. Os resultados de Al, Fe e Ca estão em mg/g, Hg em ng/g e os demais em  $\mu\text{g/g}$ . As células com “-“ indicam variáveis com valores abaixo do limite de detecção ou coeficiente de correlação < 15 %.

Pontos	Profundidade média	Silte + argila	C <sub>org</sub>	C <sub>inorg</sub>	N <sub>total</sub>	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	(C/N) <sub>a</sub>	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
1	0,5	99	1,19	0,03	0,11	-27,9	3,6	12,26	48,78	292,97	11,93	1,01	8,32	33,60	11,05	22,24	-	532,75	14,52	3,48	71,50	3313,89	91,04	51,07
1	1,5	99	1,05	0,05	0,09	-28,0	2,7	13,55	33,41	251,35	38,44	0,84	7,92	34,65	11,11	19,90	34,52	467,17	15,25	3,47	59,13	3012,40	82,95	45,57
1	2,5	97	1,01	0,07	0,10	-27,2	3,9	12,16	31,63	245,30	37,18	1,17	8,70	35,20	12,09	20,63	14,16	488,67	15,32	4,68	59,35	3491,46	95,13	52,05
1	3,5	100	0,69	0,05	0,09	-26,4	3,8	9,35	29,30	207,17	32,64	0,99	7,25	34,51	11,62	20,40	16,13	358,55	14,30	5,90	51,33	3221,00	90,88	46,59
1	4,5	90	0,66	0,00	0,08	-26,5	3,6	9,65	37,58	210,53	32,54	0,86	7,09	31,22	9,64	20,34	35,19	328,35	13,20	4,22	57,97	2501,37	78,41	42,86
1	5,5	91	0,58	0,10	0,08	-26,4	3,5	9,01	40,67	196,39	32,20	0,81	6,78	29,39	10,30	29,16	16,25	311,88	13,09	4,97	52,73	2233,69	74,74	41,94
1	7,0	99	0,76	0,09	0,09	-26,5	3,5	9,73	31,44	175,67	31,82	0,96	7,16	32,54	10,58	29,16	21,58	329,05	13,73	6,05	39,91	2511,05	81,86	43,66
1	9,0	99	0,76	0,12	0,09	-26,3	3,4	9,50	23,44	155,13	28,56	1,06	7,49	32,66	9,80	32,82	24,14	344,89	14,23	5,29	30,58	2144,94	79,81	46,42
1	12,0	98	0,79	0,04	0,09	-26,6	3,1	10,09	25,95	168,06	30,71	0,97	6,81	30,85	11,66	31,07	18,23	307,35	13,57	4,56	35,92	2255,30	78,64	45,35
1	16,0	100	0,92	0,07	0,11	-26,8	3,9	10,03	35,53	182,95	33,42	1,08	8,04	36,30	13,27	31,84	13,95	350,35	16,12	5,74	39,47	2395,42	88,93	51,05
1	20,0	100	0,81	0,08	0,10	-26,7	3,6	9,37	34,88	-	31,37	1,38	9,34	-	17,92	33,57	6,65	457,92	17,02	7,02	-	-	-	59,12
1	24,0	100	0,75	0,05	0,09	-26,9	3,8	9,37	50,26	221,98	32,05	1,16	7,51	38,89	15,29	28,53	19,09	331,31	14,78	5,12	74,31	2290,34	102,20	47,26
1	28,0	100	0,85	0,05	0,11	-26,5	3,7	9,00	24,54	147,12	32,61	1,08	7,43	40,65	13,57	30,25	17,20	244,71	14,35	3,84	32,05	2473,05	103,32	49,36
2	0,5	100	0,65	0,13	0,10	-24,7	3,1	9,36	44,96	197,82	74,57	0,88	11,14	51,72	17,96	50,71	-	545,86	20,57	12,30	49,57	3216,85	130,09	78,75
2	1,5	100	0,71	0,04	0,10	-25,0	3,4	9,13	41,71	179,37	36,96	1,03	10,14	49,32	15,53	45,61	18,11	514,94	19,33	10,90	45,16	3033,99	124,24	71,44
2	2,5	100	0,75	0,01	0,11	-24,6	4,0	7,83	59,64	210,29	32,57	0,85	10,44	49,86	17,78	47,09	-	528,34	20,08	10,90	55,91	3108,57	127,34	73,22
2	3,5	100	0,70	0,06	0,10	-24,8	4,2	8,08	42,65	193,51	34,74	0,75	9,93	49,58	16,50	44,89	11,90	512,75	19,71	10,34	50,16	-	122,60	69,42
2	4,5	100	0,71	0,05	0,10	-24,8	4,4	8,23	41,37	179,84	34,34	1,00	10,96	52,56	18,37	46,79	10,67	548,02	20,57	13,35	44,37	3258,47	133,31	77,56
2	7,0	100	0,71	0,03	0,11	-24,7	3,2	8,19	48,07	184,54	30,29	0,86	9,95	49,04	17,15	44,70	-	526,13	19,18	10,95	48,14	3031,63	126,70	71,82
2	9,0	100	0,70	0,07	0,10	-24,8	4,3	8,07	37,97	169,52	25,78	0,88	10,13	50,59	15,55	45,69	14,40	534,03	19,46	11,25	40,92	3152,62	130,19	73,87
2	12,0	100	0,69	0,05	0,11	-24,7	3,8	8,26	62,85	231,54	26,68	0,84	10,71	51,57	17,34	44,98	10,15	546,39	20,25	11,54	61,41	3248,89	132,97	76,44
2	16,0	100	0,72	0,03	0,11	-24,7	2,7	8,20	34,33	175,28	27,43	0,76	10,36	48,94	17,08	44,75	-	521,73	19,10	11,77	40,46	3090,09	127,82	71,11

2	20,0	100	0,69	0,03	0,11	-24,7	3,8	7,88	19,87	132,35	31,39	0,89	9,62	46,95	15,64	41,69	-	498,64	18,54	12,33	26,54	2998,27	125,61	67,50
2	24,0	100	0,65	0,03	0,10	-24,9	3,4	8,03	43,89	163,67	34,30	0,90	9,51	47,72	18,18	44,76	12,88	500,00	18,70	9,76	41,20	3058,30	128,10	70,91
2	28,0	100	0,63	0,05	0,09	-24,8	4,2	8,15	49,17	209,30	37,08	1,03	9,90	48,45	17,81	45,50	13,94	515,77	18,64	12,74	53,42	3113,93	129,98	70,66
2	32,0	100	0,67	0,05	0,10	-25,0	3,7	8,39	41,20	160,39	31,09	0,95	9,77	46,43	18,43	45,47	-	499,99	18,49	9,70	36,65	2644,75	122,00	68,76
2	36,0	100	0,67	0,05	0,10	-25,0	3,7	8,21	40,52	152,25	30,30	0,94	9,77	46,71	18,29	45,29	17,59	506,34	18,44	10,58	34,69	2658,61	124,25	69,39
2	40,0	100	0,70	0,05	0,11	-25,1	4,1	8,10	38,65	158,82	32,57	0,93	9,78	45,91	18,52	45,38	-	508,82	18,24	9,63	35,46	2573,84	122,98	70,29
3	0,5	0	0,11	0,04	-	-23,1	-	-	3,84	15,76	33,36	-	1,76	6,40	0,36	5,86	8,83	63,22	2,02	-	14,81	466,63	11,09	2,76
3	1,5	0	0,32	0,12	-	-23,6	1,5	11,04	8,70	33,87	33,08	-	1,90	12,69	4,30	8,19	30,92	73,04	3,28	-	29,68	888,31	21,87	8,49
3	2,5	50	0,72	0,16	0,03	-23,5	3,5	16,11	22,10	89,26	30,59	0,25	2,30	17,28	3,32	12,39	26,59	88,16	3,58	-	56,33	1536,51	37,64	9,22
3	3,5	65	0,65	0,17	0,05	-23,9	3,3	13,09	26,22	86,99	35,28	0,34	2,63	22,51	5,06	15,14	23,74	84,75	4,84	-	63,34	1605,40	43,48	13,39
3	4,5	97	-	-	0,06	-	-	-	20,58	81,59	39,30	0,26	2,47	23,74	3,83	15,92	14,36	81,09	5,34	-	55,87	1751,42	47,06	12,16
3	5,5	100	1,07	0,47	0,12	-24,1	4,4	10,19	34,02	75,45	43,01	0,50	3,87	35,75	7,43	28,16	23,54	92,56	8,46	0,40	59,69	1970,76	60,99	24,04
3	7,0	34	0,24	0,14	0,03	-23,0	2,2	9,15	9,07	27,94	34,01	0,20	1,95	10,94	1,57	10,93	10,37	87,52	2,30	-	35,20	686,63	20,28	4,81
3	9,0	3	0,42	0,11	0,03	-24,6	1,8	14,67	9,47	31,12	35,35	0,23	2,61	12,11	4,58	10,15	14,16	76,03	2,83	-	30,92	814,13	22,87	6,21
3	12,0	0	0,15	0,12	-	-21,9	-	-	4,34	17,99	31,25	-	1,37	6,02	-	5,02	7,55	54,91	0,77	-	14,04	590,13	12,94	1,62
3	16,0	0	0,36	0,15	0,04	-23,5	2,5	10,62	16,91	61,83	36,70	-	2,22	17,94	-	11,12	21,58	74,91	3,85	-	40,93	1502,28	33,55	8,55
3	20,0	0	0,35	0,06	0,03	-23,3	1,3	11,94	13,33	38,40	32,72	0,29	1,95	13,75	0,17	8,88	15,69	84,98	3,13	-	28,54	877,52	21,30	7,36
3	24,0	17	0,24	0,47	0,02	-23,6	1,9	11,42	7,02	26,08	32,20	0,30	1,27	8,49	0,93	5,84	15,94	60,44	2,08	-	19,85	817,94	15,85	2,79
4	0,5	98	0,58	0,02	0,07	-27,6	2,7	9,77	33,55	193,05	2,19	1,40	11,84	37,17	16,69	33,02	36,41	458,33	16,88	8,34	44,35	3050,55	95,94	56,79
4	1,5	69	0,58	0,08	0,05	-27,8	2,6	13,49	28,52	221,83	2,81	0,99	9,74	31,47	16,88	25,30	51,93	409,22	14,44	6,37	67,13	2834,00	82,54	48,25
4	2,5	75	0,44	0,05	0,05	-27,6	3,1	10,57	36,34	213,16	2,94	0,62	8,61	26,10	15,49	22,51	53,54	338,56	12,38	5,31	68,18	2388,02	70,09	41,24
4	3,5	100	0,67	0,02	0,09	-26,6	4,1	8,28	51,39	223,06	2,18	0,85	10,14	44,06	21,95	36,70	33,80	440,00	17,80	11,40	64,71	3093,29	111,97	66,32
4	4,5	100	0,73	0,05	0,10	-26,7	4,5	8,43	42,65	199,85	1,64	0,80	10,92	47,15	23,86	38,27	49,34	512,61	19,25	11,69	54,93	3187,93	118,66	70,90
4	5,5	100	0,63	0,07	0,09	-26,4	4,0	7,87	33,94	191,37	1,26	0,76	9,84	44,29	21,97	36,08	32,28	492,35	18,47	11,56	46,20	2840,76	110,97	70,20
4	7,0	100	0,72	0,07	0,11	-26,2	4,6	7,84	18,64	149,53	0,52	1,11	12,16	51,66	16,09	40,09	23,30	562,91	21,81	15,20	22,93	3238,00	129,59	74,72
4	9,0	100	0,70	0,05	0,11	-26,4	4,3	7,72	32,86	174,98	0,91	0,93	11,79	51,71	17,93	41,18	20,19	559,69	20,99	12,58	37,42	3224,55	129,28	75,79
4	12,0	100	0,72	0,03	0,11	-26,4	4,2	7,87	66,50	254,47	1,90	0,81	12,71	55,60	21,62	43,40	23,83	579,71	22,87	12,90	74,42	3578,17	137,36	90,41
4	16,0	100	0,74	0,04	0,11	-26,5	4,5	7,98	27,90	161,30	0,71	0,86	12,30	53,30	25,47	44,98	21,13	586,88	22,28	15,71	31,22	3367,45	133,79	82,41
4	20,0	100	0,56	0,03	0,09	-26,6	4,3	7,69	63,80	259,61	2,41	-	11,37	46,57	-	37,51	25,81	508,05	19,05	10,61	80,35	3332,10	120,16	68,71

4	24,0	100	0,64	0,05	0,09	-26,8	4,1	8,30	29,67	166,35	1,22	0,73	11,77	45,71	15,46	36,55	23,29	483,06	19,46	10,69	39,10	3284,33	117,17	68,12
4	28,0	100	0,72	0,04	0,11	-26,3	4,4	7,66	25,98	145,51	0,53	0,97	11,90	51,72	17,69	40,11	-	554,80	21,03	13,93	23,60	2944,45	128,54	75,86
5	0,5	100	0,98	0,04	0,12	-25,5	4,0	9,53	27,87	99,34	0,45	0,91	12,24	52,70	16,48	45,52	15,90	321,99	20,99	10,99	16,74	3341,51	116,22	81,31
5	1,5	100	0,90	0,10	0,11	-25,6	4,0	9,97	24,14	96,90	1,35	0,82	12,14	48,65	17,48	44,72	75,56	431,72	18,96	12,25	24,13	3286,32	113,42	60,20
5	2,5	100	0,88	0,04	0,11	-26,0	4,1	9,45	31,04	145,52	1,10	0,75	12,74	58,23	20,28	45,86	84,19	428,93	21,75	12,87	33,06	3732,39	125,69	75,79
5	3,5	100	0,85	0,14	0,11	-25,9	3,8	9,27	19,59	108,68	0,58	0,79	13,14	52,64	18,23	44,96	75,81	403,25	20,08	12,16	17,74	3701,12	123,37	93,19
5	4,5	100	0,90	0,04	0,11	-25,9	4,3	10,01	23,87	119,32	0,80	0,96	13,80	55,26	20,63	45,28	43,93	416,40	21,45	13,88	21,74	3670,78	121,75	82,42
5	5,5	100	0,80	0,10	0,09	-26,0	4,0	9,99	26,97	98,20	0,13	1,19	17,22	57,77	24,10	55,03	59,89	603,62	25,12	16,23	8,55	4007,23	150,42	84,33
5	7,0	100	0,97	0,08	0,12	-	3,9	9,83	25,89	131,20	0,95	0,97	13,28	57,00	23,66	49,79	50,88	504,34	22,07	17,93	22,75	4022,57	138,31	101,67
5	9,0	100	0,72	0,08	0,10	-25,9	3,9	8,02	32,69	155,02	0,81	0,81	13,49	51,78	20,34	45,05	47,22	424,43	19,78	14,45	23,42	3543,63	123,00	94,89
5	12,0	100	0,88	0,06	0,10	-26,0	3,9	10,00	26,42	120,13	0,71	0,82	13,14	50,49	20,34	41,44	44,66	391,26	20,27	12,05	22,03	3301,15	113,39	77,90
5	16,0	100	0,87	0,03	0,10	-25,8	3,9	9,91	23,69	133,36	1,16	0,64	11,37	46,00	14,92	38,87	40,00	355,99	16,78	11,01	28,23	2895,27	102,64	78,21
5	20,0	100	0,79	0,08	0,09	-25,9	4,1	9,77	25,72	113,28	0,69	0,96	13,86	53,90	24,69	43,94	51,38	393,14	21,79	11,74	21,63	3575,00	122,28	81,61
5	24,0	100	0,54	0,08	0,06	-25,8	3,0	9,81	15,61	119,53	0,63	0,78	12,53	40,62	14,87	32,65	53,75	277,38	16,00	9,64	20,79	3033,70	96,44	70,98
5	28,0	100	0,86	0,10	0,10	-25,6	3,8	9,65	-	-	0,89	0,80	13,56	59,53	19,79	42,55	49,43	281,91	22,53	13,18	23,68	3635,82	123,42	68,17
5	32,0	100	0,66	0,06	0,08	-25,2	3,9	9,21	17,11	46,09	0,05	0,84	14,18	57,07	18,64	42,10	47,18	260,96	22,68	14,70	4,17	3373,64	122,61	69,00
5	36,0	100	0,51	0,14	0,06	-25,2	2,4	10,28	28,37	77,60	0,58	0,86	14,44	49,21	18,77	41,32	-	303,11	19,32	11,09	14,87	3123,59	112,42	70,70
6	0,5	100	0,67	0,01	0,08	-26,5	3,8	9,29	28,97	159,17	34,78	1,15	8,22	32,99	12,31	23,79	13,43	263,22	14,43	3,50	39,13	2301,67	85,48	50,94
6	1,5	100	0,75	0,19	0,08	-26,0	3,9	10,91	29,69	156,45	32,24	1,14	7,91	33,80	13,48	24,82	27,12	251,07	16,13	5,03	36,87	2340,27	87,65	52,90
6	2,5	100	0,55	0,10	0,08	-26,2	3,4	7,88	25,80	143,81	33,81	1,22	8,32	36,10	13,84	24,62	24,16	268,58	16,22	3,38	33,40	2628,26	93,25	55,41
6	3,5	100	0,72	0,07	0,09	-26,1	3,9	9,48	26,18	151,90	32,32	1,23	8,20	36,48	14,87	24,99	30,47	277,33	16,36	6,28	32,05	2490,86	94,02	57,34
6	4,5	100	0,40	0,11	0,06	-26,0	3,1	8,22	32,10	180,09	31,46	1,05	8,25	36,40	14,67	24,53	32,07	270,10	16,07	9,03	46,32	2971,72	96,71	58,18
6	5,5	100	0,49	0,06	0,07	-25,9	3,4	8,45	19,97	157,86	33,46	0,91	6,85	30,38	9,81	21,94	38,86	232,84	13,66	8,55	37,47	2593,66	84,64	45,66
6	7,0	98	0,36	0,07	0,05	-27,1	3,2	9,39	27,77	179,31	36,72	0,77	6,12	25,22	8,82	17,82	40,99	222,30	11,37	3,64	52,51	2504,75	72,20	36,50
6	9,0	89	0,40	0,04	0,05	-26,6	2,3	9,63	24,64	170,92	29,98	0,72	5,90	24,92	7,59	16,70	13,37	222,61	11,82	4,99	47,06	2374,87	71,54	35,86
6	12,0	91	0,52	0,13	0,06	-27,0	3,3	10,85	33,49	192,75	38,49	0,69	6,57	26,78	9,43	18,23	18,28	232,88	11,69	3,78	57,81	2687,89	77,07	39,34
6	16,0	100	0,67	0,09	0,08	-27,3	3,0	10,41	29,18	187,65	6,97	0,92	7,33	33,12	12,02	17,00	36,08	252,24	14,76	6,13	51,34	2740,93	90,32	48,54
6	20,0	100	0,61	0,10	0,09	-26,1	3,3	8,18	40,11	198,80	30,10	1,10	8,76	37,69	15,00	25,52	18,32	309,35	16,81	8,36	51,43	2966,10	103,41	60,15
6	24,0	100	0,60	0,06	0,09	-26,1	3,6	8,11	40,95	201,00	30,92	1,03	8,59	37,81	13,71	26,21	22,72	299,02	16,94	-	51,86	3138,43	104,88	54,48

7	1,5	100	0,71	0,21	0,09	-26,0	2,8	12,41	31,74	162,37	33,84	1,29	7,53	38,96	15,95	31,18	17,82	362,51	14,35	7,43	71,92	1981,16	103,98	50,60
7	2,5	100	0,72	0,07	0,09	-26,0	4,4	9,01	36,53	164,74	34,03	1,34	7,38	41,78	16,34	34,74	28,14	389,93	15,21	6,88	65,00	2502,16	114,65	53,05
7	3,5	100	0,66	0,09	0,09	-25,8	3,9	8,72	28,64	158,26	33,48	1,26	7,49	39,26	-	33,78	20,70	371,52	13,92	4,63	64,56	2244,89	107,35	49,77
7	4,5	99	0,54	0,10	0,08	-25,8	4,2	8,30	27,81	167,52	32,22	1,13	6,75	35,20	-	29,85	13,85	352,06	13,34	4,35	72,32	2035,43	96,91	47,36
7	5,5	100	0,90	0,08	0,09	-26,6	3,5	13,23	32,61	165,66	37,60	1,29	7,49	39,43	18,20	30,80	27,25	346,93	14,20	6,74	62,44	2455,56	109,33	51,27
7	7,0	100	0,78	0,12	0,09	-26,2	4,2	9,82	33,60	162,86	30,75	1,34	7,78	40,00	17,66	31,23	24,21	336,02	15,35	7,90	55,26	2006,95	105,84	53,30
7	9,0	99	0,64	0,07	0,07	-26,4	3,9	10,03	35,15	184,92	33,74	1,13	7,23	35,34	15,89	27,90	12,25	307,58	13,45	4,35	71,63	2123,81	96,89	47,39
7	12,0	81	0,40	0,12	0,05	-25,7	3,3	11,28	35,58	195,39	9,42	0,97	6,84	28,48	-	22,08	17,29	263,13	11,45	4,43	79,63	1774,96	80,31	40,40
7	16,0	98	0,55	0,04	0,06	-26,4	3,5	10,78	27,49	164,35	30,38	1,18	7,01	33,14	-	26,54	-	260,67	13,75	4,94	53,84	1782,08	88,63	46,57
7	20,0	97	0,43	0,17	0,06	-26,4	3,3	8,59	15,70	192,70	34,86	1,12	7,32	32,73	-	11,53	33,50	269,77	14,57	4,57	66,69	1402,59	83,13	49,95
7	24,0	90	0,41	0,06	0,05	-26,0	1,8	10,27	44,92	218,88	35,68	1,01	6,85	31,56	-	26,12	28,17	255,29	12,47	3,77	86,47	1746,11	85,38	44,83
7	28,0	96	0,49	0,08	0,06	-26,5	3,1	10,33	22,83	190,14	37,06	1,38	7,51	37,28	10,17	27,10	27,21	283,36	13,81	4,99	71,37	2955,69	107,88	49,24
7	32,0	89	0,38	0,06	0,05	-25,4	2,6	10,61	26,30	182,81	29,92	1,24	6,97	32,51	8,69	23,46	11,44	285,03	12,59	2,60	61,37	2674,88	96,21	43,48
8	0,5	0	0,13	0,10	-	-	-	-	0,60	11,30	27,06	0,41	7,56	4,14	0,26	0,79	16,60	3,98	2,87	0,45	151,50	143,78	3,31	3,11
8	1,5	9	0,12	0,63	-	-27,4	-	-	0,67	9,89	29,29	0,52	6,75	6,07	-	0,87	26,66	7,77	3,59	2,09	208,31	120,56	2,93	0,88
8	2,5	100	0,10	0,44	-	-27,9	-	-	0,68	9,45	20,42	0,52	8,29	3,39	-	0,61	36,42	8,45	3,22	-	107,80	133,87	2,83	0,12
8	3,5	100	0,09	0,26	-	-26,8	-	-	0,68	8,35	19,69	0,56	8,01	6,36	-	0,66	29,48	4,15	3,45	-	115,84	139,50	3,05	1,35
8	4,5	100	0,11	0,21	-	-27,1	-	-	0,82	7,32	16,44	0,61	8,69	3,77	0,58	0,86	26,22	4,81	3,47	1,86	86,31	191,29	3,45	-
8	5,5	0	0,12	0,28	-	-27,3	-	-	0,57	6,57	15,41	0,49	8,12	4,45	-	0,59	49,74	2,99	3,51	-	107,70	102,02	2,42	-
9	1,5	0	0,13	0,05	-	-24,8	-	-	13,51	129,65	11,19	0,01	3,34	8,10	-	6,34	8,57	74,15	3,69	0,74	67,59	592,95	18,37	5,08
9	2,5	0	0,09	0,24	0,02	-19,9	1,5	5,31	10,59	123,02	6,68	0,00	2,60	8,67	-	6,46	-	56,42	3,57	1,34	55,45	472,98	17,72	5,29
9	3,5	1	0,10	0,54	0,02	-20,9	0,3	6,30	10,23	126,83	8,35	0,03	3,46	8,45	-	6,57	25,36	45,12	4,00	2,17	65,61	437,63	17,15	4,15
9	4,5	2	0,13	0,38	0,03	-20,5	1,9	5,27	12,99	137,70	15,33	0,05	3,15	10,93	-	8,23	29,65	64,70	4,14	1,01	106,79	733,76	24,60	7,72
9	5,5	100	0,15	0,47	0,03	-20,7	2,0	5,76	14,31	135,53	27,43	-	2,52	9,31	-	7,39	23,91	46,54	3,45	0,58	145,29	451,71	19,02	7,21
9	7,0	0	0,19	0,18	0,03	-20,2	0,5	8,21	13,38	127,69	18,13	0,05	3,45	9,15	-	7,12	26,15	45,18	4,12	1,48	126,54	551,29	20,00	6,13
9	9,0	0	0,10	0,15	0,02	-21,1	1,0	5,83	9,11	99,50	7,09	0,05	2,32	8,66	3,16	6,44	10,18	42,97	3,78	2,07	53,33	486,88	17,78	11,83
9	11,0	3	0,09	0,18	0,02	-21,5	1,1	5,36	13,24	120,57	7,71	-	2,81	9,17	3,50	6,63	18,85	55,38	3,18	-	61,96	712,52	21,74	7,40
10	1,5	100	0,64	0,17	0,08	-24,6	3,3	11,71	18,34	146,44	36,78	1,05	8,11	34,64	10,08	25,55	17,73	394,64	15,50	4,53	44,33	2820,80	90,24	55,88
10	2,5	100	0,73	0,26	0,09	-24,5	2,9	12,79	25,31	151,45	35,49	2,21	8,88	38,89	12,59	28,57	10,73	378,69	16,66	6,39	42,74	3009,77	100,31	59,56

10	3,5	100	0,67	0,23	0,09	-24,8	2,8	12,14	29,81	165,45	30,84	1,18	9,01	37,83	11,99	29,50	16,88	430,80	16,50	6,30	43,35	2784,47	98,50	59,30
10	4,5	100	0,57	0,08	0,09	-24,7	4,2	7,79	25,88	151,33	36,01	1,06	8,59	34,89	10,99	25,57	14,91	428,04	15,62	4,41	40,45	2344,05	88,83	54,57
10	5,5	99	0,51	0,08	0,07	-24,7	3,7	8,09	23,04	158,66	29,62	1,13	8,19	34,13	10,06	25,93	-	430,32	14,85	5,69	40,24	2687,36	89,56	53,12
10	7,0	100	0,59	0,14	0,09	-24,5	4,0	7,82	19,79	139,56	27,90	1,06	8,38	34,85	9,81	24,80	14,61	446,71	15,33	5,17	37,69	2539,05	90,12	52,53
10	9,0	100	0,57	0,14	0,09	-24,8	3,9	7,71	31,52	175,38	33,23	1,02	7,79	32,54	9,63	24,52	14,90	384,32	13,85	3,02	50,67	2215,82	83,68	49,04
10	12,0	100	0,66	0,14	0,10	-25,0	4,0	8,12	26,60	162,72	28,42	1,00	7,78	31,29	8,06	22,31	19,49	314,65	13,77	2,92	52,73	2272,39	81,36	47,18
10	16,0	96	0,53	0,15	0,07	-25,2	3,5	8,52	32,74	174,08	34,47	0,97	7,41	28,28	8,47	21,93	13,27	271,35	13,13	-	69,83	2099,11	73,58	42,53
10	20,0	99	0,66	0,25	0,09	-24,3	2,9	12,30	20,85	151,52	33,27	1,26	7,42	32,91	8,46	23,61	-	324,13	14,77	4,15	47,25	2316,01	83,35	50,55
10	24,0	98	0,60	0,35	0,08	-24,7	2,7	14,19	24,61	162,06	36,13	1,03	7,54	31,21	8,22	22,00	8,34	297,90	13,85	1,51	56,77	2456,90	82,15	46,39
10	28,0	100	0,60	0,09	0,08	-24,8	3,3	8,43	34,07	185,27	39,79	1,05	7,41	32,11	9,92	22,35	7,53	375,83	14,32	2,89	59,99	2272,78	83,35	47,72
11	0,5	100	0,85	0,02	0,13	-24,1	4,6	7,74	41,57	142,50	34,14	1,00	9,32	44,29	16,92	43,13	-	751,92	17,16	12,98	43,80	2563,74	121,94	67,24
11	1,5	100	0,82	0,05	0,13	-24,1	4,4	7,67	25,34	119,07	27,14	1,19	9,80	45,04	17,79	43,60	15,84	625,60	18,04	12,28	29,23	2521,57	124,55	69,39
11	2,5	100	0,85	0,03	0,13	-24,2	4,9	7,83	33,17	144,80	29,11	1,08	9,23	45,26	18,19	43,11	-	539,44	18,15	11,06	39,90	2616,00	125,29	71,35
11	3,5	100	0,87	0,05	0,13	-24,1	4,6	8,01	44,38	155,94	30,80	0,93	8,52	41,97	16,31	41,32	-	473,75	17,02	9,40	50,25	2379,15	114,51	61,59
11	4,5	100	0,89	0,05	0,12	-24,1	4,6	8,39	65,48	182,62	31,37	0,95	8,96	43,70	16,67	42,19	20,00	471,38	17,63	9,66	63,42	2086,48	113,68	62,77
11	5,5	100	0,79	0,02	0,12	-24,4	4,5	7,44	41,88	145,73	47,39	1,05	8,99	43,08	17,09	43,09	15,50	470,03	17,19	9,10	40,01	2435,55	119,24	65,07
11	7,0	100	0,75	0,09	0,12	-24,9	4,5	7,30	43,31	163,04	31,07	1,07	9,40	45,02	19,45	43,19	22,95	506,77	17,95	10,68	41,29	2455,65	122,72	69,35
11	9,0	100	0,72	0,09	0,12	-24,9	4,2	7,22	32,16	145,27	29,06	1,35	9,67	45,72	20,54	44,87	-	513,15	18,13	11,80	31,46	2466,71	125,24	72,29
11	12,0	100	0,72	0,08	0,12	-24,8	4,4	7,09	38,14	157,95	28,90	1,21	9,22	44,80	19,32	46,57	15,24	518,79	18,08	9,29	38,45	2414,63	123,11	69,66
11	16,0	100	0,76	0,03	0,12	-25,0	4,8	7,47	30,53	129,80	26,81	1,06	8,86	42,95	18,87	49,76	13,65	510,99	17,48	8,98	29,56	2311,82	118,04	64,61
11	20,0	100	0,74	0,12	0,12	-24,8	4,6	7,25	61,33	178,47	31,05	1,07	9,29	43,45	20,82	45,99	17,02	492,08	17,57	9,74	50,54	2330,39	120,59	67,23
11	24,0	100	0,71	0,06	0,12	-25,0	4,5	7,22	42,58	145,83	27,29	1,31	9,69	46,27	19,22	46,17	16,20	528,82	18,63	11,75	38,14	2581,16	127,92	71,36
11	28,0	100	0,67	0,19	0,11	-25,1	4,4	6,90	42,22	155,15	29,22	1,10	9,22	43,35	18,17	43,73	23,22	509,88	17,66	9,02	38,36	2374,43	121,07	68,17
11	32,0	100	0,73	0,14	0,12	-25,1	4,4	7,32	51,06	166,10	29,01	1,01	7,85	40,15	18,74	41,08	20,64	455,60	15,91	6,85	45,22	2387,19	114,20	60,27
11	36,0	100	0,70	0,08	0,11	-25,2	4,3	7,28	32,09	121,87	27,42	1,48	9,82	44,67	18,65	47,91	25,70	518,39	18,47	10,60	25,44	2285,54	123,27	75,35
12	1,5	0	0,09	1,86	0,02	-20,3	0,5	6,05	5,55	72,99	78,95	0,29	2,19	10,11	0,41	8,21	16,69	96,42	8,22	-	225,03	1321,96	24,81	9,68
12	2,5	100	0,10	1,85	0,02	-20,9	2,4	6,56	5,45	76,07	75,34	0,33	2,27	10,56	1,58	8,80	16,28	104,05	3,42	-	195,86	1531,37	28,14	7,93
12	3,5	0	0,08	1,56	0,02	-19,6	2,5	5,17	5,55	77,09	87,52	0,26	1,53	8,71	2,15	7,65	14,62	78,30	3,10	-	241,90	880,58	19,97	8,53
12	4,5	0	0,11	1,59	0,02	-21,0	2,0	5,67	7,10	72,04	97,42	0,31	1,71	10,51	-	9,35	30,58	148,77	2,99	-	285,98	2499,18	39,28	9,39

13	0,5	99	0,61	3,26	0,08	-20,1	5,7	8,61	13,06	128,23	252,34	0,73	2,39	16,97	6,45	12,20	28,80	186,71	8,18	1,51	1161,36	902,45	41,73	19,69
13	1,5	99	0,52	3,37	0,07	-19,8	5,8	8,57	13,51	122,69	261,07	0,60	2,71	17,39	6,36	14,28	16,39	197,48	8,38	3,45	1182,20	935,80	43,09	19,94
13	2,5	99	0,49	3,71	0,07	-19,6	5,9	8,70	21,01	128,24	291,44	0,66	2,39	17,46	5,92	12,71	18,89	205,38	8,51	0,56	1216,61	940,53	41,51	20,14
13	3,5	100	0,46	3,66	0,06	-19,6	5,7	8,44	11,54	126,29	255,85	0,68	2,92	17,01	6,30	12,35	14,38	232,60	9,63	1,87	1231,79	959,61	41,62	21,21
13	4,5	99	0,46	3,80	0,06	-19,9	6,5	8,62	12,29	123,04	268,78	0,81	2,92	16,85	5,45	12,92	-	249,05	9,46	0,18	1251,14	939,10	41,02	21,90
13	5,5	99	0,46	3,80	0,06	-19,7	5,8	9,02	10,78	116,02	259,74	0,73	2,95	17,31	5,22	12,34	-	304,22	9,64	-	1220,65	926,21	39,75	19,08
13	7,0	99	0,46	3,71	0,06	-19,6	5,7	8,69	13,76	114,40	279,58	0,77	3,21	17,41	6,15	14,01	15,13	253,25	7,54	1,32	1242,76	891,36	38,55	19,93
13	9,0	99	0,41	3,77	0,06	-19,5	5,5	8,18	20,39	120,08	288,22	0,83	2,23	17,71	5,22	15,32	-	67,27	6,66	2,14	1223,97	888,48	40,23	19,87
13	12,0	97	0,48	3,67	0,06	-19,6	4,9	9,30	11,46	113,08	251,10	0,72	1,79	16,28	6,61	11,14	19,08	54,21	7,59	1,68	1185,70	897,53	42,88	19,35
13	16,0	97	0,49	3,86	0,06	-19,9	5,1	9,61	11,71	111,51	267,38	0,76	1,81	17,02	6,24	11,65	11,46	57,36	6,88	0,65	1222,88	921,53	44,65	19,49
13	20,0	99	0,38	3,82	0,05	-20,0	6,0	8,24	21,88	123,01	281,11	0,72	1,92	18,20	6,12	12,06	17,07	61,90	7,25	-	1208,59	983,13	45,96	19,94
13	24,0	99	0,48	3,66	0,05	-20,5	5,3	10,36	18,28	130,74	282,57	0,66	2,18	19,05	4,75	11,08	11,72	64,88	7,39	1,54	1239,47	989,81	44,93	22,07
14	0,5	100	0,53	3,21	0,09	-20,7	5,4	7,01	28,90	115,27	221,06	-	4,60	18,34	5,96	14,30	-	237,71	8,79	4,44	498,41	913,61	45,11	22,93
14	1,5	100	0,52	2,95	0,08	-20,7	5,6	7,95	38,71	149,40	206,16	0,17	5,45	22,07	11,11	19,02	-	271,84	11,16	4,50	523,34	1196,47	56,76	33,18
14	2,5	100	0,37	4,46	0,07	-21,3	5,2	6,36	46,47	182,98	158,76	0,22	7,06	27,49	10,03	22,76	21,24	313,68	13,98	4,86	507,11	1559,46	69,54	40,66
14	3,5	100	0,37	4,27	0,07	-25,7	5,0	6,36	32,96	177,61	133,04	0,46	7,21	29,59	16,12	24,11	3,63	326,40	15,09	7,96	492,55	1598,94	74,11	47,49
14	4,5	100	0,54	4,13	0,08	-23,2	5,0	7,73	46,94	191,09	151,23	0,34	6,30	28,49	13,86	24,64	71,43	325,60	14,81	6,52	496,60	1455,96	71,16	46,24
14	5,5	100	0,45	4,32	0,08	-25,2	4,9	6,53	25,54	159,54	130,27	0,33	7,17	28,06	12,67	24,02	-	318,76	14,73	7,44	473,57	1564,04	71,32	41,86
14	7,0	100	0,41	4,23	0,07	-21,4	5,2	7,08	45,85	192,57	155,85	0,35	7,42	29,01	12,68	24,68	33,36	322,11	14,70	6,92	517,33	1663,98	74,26	42,98
14	9,0	100	0,46	4,21	0,07	-21,4	4,8	7,27	24,39	150,77	125,72	0,41	6,89	27,37	-	24,84	-	306,25	14,30	6,19	461,60	1518,72	69,39	38,15
14	11,0	100	0,46	3,22	0,07	-20,3	5,7	7,15	47,34	205,06	124,21	0,35	7,97	32,39	13,03	27,25	-	405,87	17,96	5,34	503,32	1701,91	80,07	47,72
14	13,0	100	0,48	3,20	0,08	-20,6	5,6	7,44	48,29	208,39	123,66	0,47	7,83	32,22	14,59	27,43	-	907,66	17,40	5,58	504,38	1735,44	80,28	48,70
14	16,0	100	0,45	3,59	0,08	-21,1	5,1	6,53	50,14	211,29	121,54	0,64	11,84	31,80	13,71	25,28	14,63	-	20,30	5,38	501,38	1736,04	78,37	45,88
15	0,5	97	0,45	3,41	0,05	-22,5	4,6	10,04	17,87	78,40	0,37	0,65	11,70	32,38	10,19	25,12	-	226,42	12,92	8,14	470,29	2191,82	67,55	35,88
15	1,5	99	0,34	3,75	0,05	-20,4	5,2	7,53	15,72	65,04	102,72	0,25	5,73	18,51	14,74	15,82	15,87	292,46	11,11	4,74	381,51	1397,67	51,78	31,34
15	2,5	98	0,32	3,67	0,05	-20,4	4,7	7,26	8,64	43,57	86,95	0,37	4,24	12,19	14,75	10,04	35,91	198,08	7,92	6,36	324,62	1041,30	40,13	21,57
15	3,5	98	0,33	4,30	0,05	-21,2	4,5	7,79	12,93	65,75	123,71	0,12	4,19	13,93	12,74	11,01	37,80	211,40	8,23	2,79	414,08	1056,27	40,91	25,95
15	4,5	98	0,38	4,01	0,05	-21,7	4,1	9,21	7,84	35,03	69,70	0,28	5,23	13,94	15,86	10,62	48,15	224,01	9,04	4,80	276,41	1155,58	43,24	22,91
15	5,5	96	0,25	5,55	0,04	-21,2	3,7	7,71	17,74	83,73	161,03	0,27	4,54	16,95	15,27	13,56	30,54	239,67	9,49	3,32	516,96	1209,53	46,09	26,03

15	7,0	100	0,33	4,95	0,04	-21,9	5,1	9,87	24,83	138,88	146,60	0,33	7,58	26,27	20,54	20,71	12,10	579,58	16,22	7,79	543,84	1821,46	67,92	41,31
15	9,0	100	0,29	4,73	0,05	-21,6	3,6	7,02	26,11	137,06	124,65	0,55	7,93	26,43	24,25	22,29	28,00	-	26,00	5,70	468,64	1817,45	68,67	46,74
15	11,0	99	0,30	4,43	0,05	-22,5	3,4	7,24	17,54	110,78	89,50	0,51	9,77	26,48	15,50	24,31	33,99	842,70	12,12	3,72	424,39	1914,31	71,45	44,45
15	13,0	100	0,29	4,15	0,05	-22,1	3,0	7,10	20,96	134,82	106,12	0,54	7,26	29,33	18,78	24,37	21,02	139,42	11,28	6,06	396,58	2030,65	74,08	44,11

---