



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DA OCORRÊNCIA DE METAIS
PESADOS SELECIONADOS EM SEDIMENTOS
PELÍTICOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO
AMAZONAS NO TRECHO ENTRE A FOZ DO RIO PARÁ E
O CABO ORANGE**

TESE APRESENTADA POR

EDGAR ALEXANDRE REIS DE LIMA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA.

Data de Aprovação: **10 / 04 / 2003**

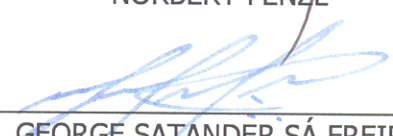
Comitê de Tese:



WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA (Orientador)



NORBERT FENZL



GEORGE SATANDER SÁ FREIRE

Belém

A meu pai, Edgar Souza de Lima e minha mãe, Maria da Conceição Reis de Lima (*in memorian*) que, mesmo sem ter tido as mesmas oportunidades de estudo e de vida, muitas vezes deixaram de lado o seu bem estar e conforto para me dar a chance de viver e buscar um lugar ao sol, mas que sempre acreditaram em meu potencial e sempre estiveram do meu lado em todos os momentos da minha vida. E ao meu sobrinho, Rodrigo Arthur de Lima Ferreira, que me dá a alegria e estímulo nas horas de cansaço e fraqueza.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, sempre em primeiro lugar em minha vida, por ter me dado força suficiente para ultrapassar mais esta barreira, por ter subido mais este degrau;

Ao Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa que tanto me manteve durante esses 24 meses de trabalho;

Ao Centro de Geociências juntamente com o Curso de Pos-Graduação em Geologia e Geoquímica pelo crédito depositado em minha pessoa;

Ao meu orientador Prof. Dr. Waterloo Napoleão de Lima (*Grande Mestre*) que provou que ciência se faz com seriedade e boa vontade e mostrou que mestres não são aqueles que tem títulos, mas sim que tem algo a ensinar;

Aos funcionários do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica pela atenção e companheirismo (Gladys e Cleidiane);

Ao Programa REVIZEE, em nome do Prof. Dr. Maâmar El-Robrini, que financiou as análises que conduziram a finalização desse trabalho;

Aos funcionários e bolsistas da Biblioteca do Centro de Geociências, Lúcia, Esteves, Tayana Sizo, Marisa, Edileuza e Maria pela paciência, atenção e companheirismo;

A Natalino Valente Moreira de Siqueira pela amizade, paciência e confiança; e que me ensinou a dar os primeiros passos dentro de um laboratório;

Aos amigos Gilmar Wanzeller Siqueira e Marivaldo dos Santos Nascimento, que foram alguns dos grandes responsáveis pela concretização e finalização desse trabalho;

Aos Profs. Rômulo, Pedro, Wanda, Werner, Ramos, Gorayeb e Afonso pelas dicas e orientações prestadas no decorrer desse curso;

Aos amigos Vânia, Fabíola, Natalina, Bruno, Márcio, Elton, Liliane, Glória, Paulo e Kleber pela solidariedade, carinho e principalmente pela amizade durante todo esse curso;

Aos companheiros Evandro, Charles, Jaílson, Tânia e Simplício pela ajuda nas análises e pelas informações passadas nesse trabalho;

Aos funcionários do CG Leila, Antônio, Lopes, Walmeire, Alcindo, Souza, Álvaro, Nascimento, Cleida, entre outros pela amizade e compreensão;

Às minhas irmãs, Patrícia Reis de Lima Ferreira e Luci Bianca Reis de Lima, pela amizade e carinho durante toda a vida;

A minha tia (segunda mãe), Maria Isabel da Silva Reis, pelo incentivo, carinho e preocupação pela minha pessoa;

Ao meu cunhado, Dionísio Oliveira Ferreira Júnior, pela amizade e simplicidade com que trata as coisas;

A Zanoni Augusto de Araújo Gomes e Maricila do Socorro Brito Gomes pelas orientações espirituais que fizeram com que eu não desviasse do caminho da verdade;

A todos os amigos do Johrei Center (não citarei os nomes porque são muitos e provavelmente esquecerei) pela amizade e carinho;

A todos aqueles que duvidaram da minha capacidade e que colocaram obstáculos sem perceber que, estes, seriam fontes de auto-realização e superação, o meu muitíssimo obrigado;

Enfim, a todos aqueles que estiveram do meu lado e que alguma forma contribuíram para a realização deste “pequeno” trabalho.

“Na grande boca do rio das Amazonas está atravessada uma ilha de maior comprimento e largueza que todo o reino de Portugal. É a ilha toda composta de um confuso e intrincado labirinto de rios e bosques espessos; aqueles com infinitas entradas e saídas, este sem entrada nem saída alguma.”

(Pe. Antonio Vieira - Carta ao Rei¹)

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
EPÍGRAFE.....	iv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	viii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. CARACTERIZAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	10
3. ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS E OCEANOGRÁFICOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS (PCA).....	11
3.1. RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS.....	11
3.2. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS.....	13
3.3. RESUMO DAS CONDIÇÕES OCEANOGRÁFICAS E HIDROLÓGICAS.....	20
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1. TRABALHO DE CAMPO.....	23
4.2. TRABALHO DE LABORATÓRIO.....	26
4.2.1. Procedimentos em sedimentologia.....	26
4.2.1.1. Análise granulométrica.....	26
4.2.1.2. Estimativa preliminar do teor de carbonatos.....	27

4.2.2. Procedimentos em análises químicas.....	28
4.2.2.1. Determinação de elementos maiores e menores.....	28
4.2.2.2. Extração e determinação de metais pesados (fase móvel).....	29
4.2.2.3. Extração e determinação de metais pesados (fase total).....	30
4.2.2.4. Determinação de carbono orgânico e nitrogênio orgânico.....	31
4.2.2.5. Caracterização química da matéria orgânica e de carbonatos por espectroscopia de absorção no infravermelho.....	33
4.2.3. Procedimentos em mineralogia.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. PARÂMETROS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS COSTEIRAS ADJACENTES À FOZ DO RIO AMAZONAS.....	35
5.2. ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SISTEMA ÁGUA SEDIMENTO.....	37
5.2.1. Troca iônica e adsorção.....	37
5.2.2. Adsorção e coprecipitação em óxidos/hidróxidos de ferro e manganês.....	38
5.3. COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS COLETADOS.....	39
5.4. IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA.....	41
5.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS.....	43
5.5.1. Elementos maiores e menores.....	43
5.5.2. Metais pesados.....	47
5.6. CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL NO SEDIMENTO.....	57
5.6.1. Índice de geoacumulação (Igeo).....	57
5.6.2. Fator de enriquecimento (ξ).....	58
5.7. ELABORAÇÃO DE TABELA DE COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS ARGILOMINERAIS NOS SEDIMENTOS.....	59
5.8. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E DE CARBONATOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	62
5.8.1. Matéria orgânica.....	62

5.8.2.	Carbonatos.....	67
5.9.	ESTUDO DE CORRELAÇÕES LINEARES.....	69
6	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
	APÊNDICES.....	91
	APÊNDICE A – TABELAS.....	92
	APÊNDICE B - GRÁFICOS DR-X PARA AS AMOSTRAS.....	96
	APÊNDICE C - GRÁFICOS DE SEPARAÇÃO SILTE-ARGILA.....	104
	APÊNDICE D - GRÁFICOS DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS.....	107

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 2.1.	Mapa de localização da PCA e dos pontos de amostragem.....	10
Figura 3.1.	Imagem de satélite mostrando a dispersão dos sedimentos na foz do rio Amazonas.....	19
Figura 4.1.	Noc. Antares utilizado durante as campanhas oceanográficas.....	23
Figura 4.2.	Figura mostrando as garrafas de Niskin junto à Rossete (para amostragem de água).....	24
Figura 4.3.	CTD acoplado à Rossete sendo lançados ao mar para as coletas de água.....	24
Figura 4.4.	“Box Corer” utilizado para coleta dos sedimentos.....	25
Figura 4.5.	Fluxograma de preparação das amostras para as análises sedimentológicas, mineralógicas e químicas.....	27
Figura 4.6.	Esquema de análise utilizando a metodologia de Kjeldahl.....	32
Figura 5.1.	Espectros de absorção IV para a caracterização das SH e para ratificação dos ensaios de carbonatos.....	68
Figura B.1.	DR-X para a amostra NIII 01.....	96
Figura B.2.	DR-X para a amostra NIII 17.....	96
Figura B.3.	DR-X para a amostra NIII 19.....	97
Figura B.4.	DR-X para a amostra NIII 31.....	97
Figura B.5.	DR-X para a amostra NIII 32.....	98
Figura B.6.	DR-X para a amostra NIII 37.....	98
Figura B.7.	DR-X para a amostra NIII 51.....	99
Figura B.8.	DR-X para a amostra NII 57.....	99
Figura B.9.	DR-X para a amostra NII 60.....	100
Figura B.10.	DR-X para a amostra NII 74.....	100

Figura B.11.	DR-X para a amostra NII 78.....	101
Figura B.12.	DR-X para a amostra NII 79.....	101
Figura B.13.	DR-X para a amostra NII 80.....	102
Figura B.14.	DR-X para a amostra NII 97.....	102
Figura B.15.	DR-X para a amostra NII 98.....	103
Figura B.16.	DR-X para a amostra NII 99.....	103
Figura C.1.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 01.....	104
Figura C.2.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 17.....	104
Figura C.3.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 19.....	104
Figura C.4.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 31.....	104
Figura C.5.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 32.....	104
Figura C.6.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 37.....	104
Figura C.7.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 51.....	105
Figura C.8.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 57.....	105
Figura C.9.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 60.....	105
Figura C.10.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 74.....	105
Figura C.11.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 78.....	105
Figura C.12.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 79.....	105
Figura C.13.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 80.....	106
Figura C.14.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 97.....	106
Figura C.15.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 98.....	106
Figura C.16.	Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 99.....	106
Figura D.1.	Gráfico de distribuição do Cu nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	107
Figura D.2.	Gráfico de distribuição do Co nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	107
Figura D.3.	Gráfico de distribuição do Zn nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	108
Figura D.4.	Gráfico de distribuição do Fe nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	108

Figura D.5.	Gráfico de distribuição do Cr nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	109
Figura D.6.	Gráfico de distribuição do Mn nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	109
Figura D.7.	Gráfico de distribuição do Ni nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.....	110
Figura D.8.	Gráfico de distribuição da matéria orgânica nos sedimentos estudados..	110

TABELAS

Tabela 5.1.	Tratamento estatístico dos parâmetros ambientais coletados.....	37
Tabela 5.2	Composição granulométrica realizada nas amostras brutas.....	40
Tabela 5.3.	Percentual dos elementos maiores e menores em termos de seus óxidos nas amostras em estudo.....	46
Tabela 5.4.	Concentração dos metais pesados nas fases total e móvel e % biodisponível.....	56
Tabela 5.5.	Resultados para a classificação Igeo nos sedimentos estudados.....	57
Tabela 5.6.	Resultado para a classificação fator de enriquecimento para os sedimentos estudados.....	58
Tabela 5.7	Composição centesimal dos argilominerais e outros componentes nas amostras em estudo.....	60
Tabela 5.8.	Resultados de carbono e nitrogênio na forma orgânica, matéria orgânica e razão C/N nas estações de amostragens.....	65
Tabela 5.9.	Matriz de correlações dos elementos analisados nos sedimentos da PCA (N=16; p<0,05).....	71
Tabela A.1	Composição química dos metais pesados em minerais comuns, modificado de Alloway (1995).....	92

Tabela A.2.	Linhas espectrais, na forma orientada, de algumas amostras que apresentam a calcita ($d=3.0355$, arquivo JCPDS).....	92
Tabela A.3	Formas de associação dos metais em sedimentos. Modificado de Forstner & Wittmann (1983).....	93
Tabela A.4.	Classificação de sedimentos pelo grau de poluição (Muller, 1979 ¹ apud Förstner (1983)).....	93
Tabela A.5.	Valores referência de folhelhos de alguns elementos estudados Turekian & Wedepohl (1961).....	94
Tabela A.6.	Minerais mais comuns formados na cristalização magmática e seus elementos co-cristalizados (Bowen, 1979).....	94
Tabela A.7.	Aparelhagens e condições experimentais de análises.....	95

¹ Muller, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins- Veränderungen seit 1971. Umschau, 79: 778-783.

RESUMO

Nas últimas décadas as plataformas continentais, como um todo, têm sido alvo de pesquisas científicas com objetivos de exploração de suas reservas, minerais e biológicas, e também de monitoramento ambiental. A plataforma continental do Amazonas (PCA) vem sendo estudada desde os anos 60 com os primeiros trabalhos de Gibbs no rio Amazonas; posteriormente, outros projetos tais como CAMREX, AMASSEDs, PROMAR, GEOMAR, REMAC, JOINT, REVIZEE, entre outros foram implementados, visando sedimentologia, geoquímica, oceanografia, biologia, e que geraram inúmeros trabalhos.

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo geoquímico de metais pesados em sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas, no trecho situado entre a foz do rio Pará e o cabo Orange, até uma isóbata de 40m, incorporando as plataformas interna e intermediária, onde se procurou verificar as formas de associações desses metais com a granulometria, os argilominerais, a matéria orgânica e o teor de carbonatos.

Este estudo faz parte do Programa REVIZEE (Avaliação do Potencial Sustentável dos REcursos Vivos da Zona Econômica Exclusiva), tem sido os sedimentos coletados em duas campanhas de diferentes períodos sazonais: uma campanha denominada Operação Norte 2 (NII), no período de descarga mínima (outubro de 1997), e outra denominada de Operação Norte 3 (NIII) no período de descarga máxima (maio a junho de 1999). A coleta dos sedimentos e parâmetros físicos e físico-químicos das águas costeiras sobrejacentes à plataforma foi efetuada a bordo do navio oceanográfico Antares pertencente à Marinha do Brasil. Os trabalhos de laboratório foram efetuados na Universidade Federal do Pará.

Os procedimentos em sedimentologia mostraram domínio da fração silte+argila (acima de 60% na maioria das amostras) sobre a fração areia, embora, em certos casos, dominasse essa última (variação de 63 a 67,71% em duas amostras). A elaboração de uma tabela de composição centesimal dos minerais presentes no sedimento, mediante integração de resultados oriundos de difratometria de raios-X e de

análise química de elementos maiores e menores, permitiu evidenciar o domínio de argilominerais (caulinita e illita) na maioria das amostras, seguidos pela sílica (principalmente quartzo). Os teores de cálcio permitiram o cálculo dos percentuais de carbonatos e dados da perda ao fogo conduziram à quantificação dos componentes CO_2 (oriundo de carbonato) e H_2O (associada aos argilominerais e aos colóides de Fe, Ti e Mn. Neste último caso, verificou-se, por cálculo estequiométrico que a maioria das amostras apresentam percentuais de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entre 0,8 a 7,34.

A biodisponibilidade dos metais nos sedimentos estudados mostrou, para algumas estações, “anormalidades”, sendo o seu teor muitas vezes superior as concentrações na fase total do sedimento. Isso aconteceu, por exemplo, para o metal Cu (nas estações NIII 51, NII 98 e 99), sendo que para a estação NIII 51 (84,21%) excedeu os 40% que é o limite sugerido na literatura, mas a média para a região é de 28,25%. Essa “anormalidade” foi observada na maioria dos elementos. O metal mais expressivo é o Mn que teve em média para a região 56,70%, que ultrapassou o limite da literatura.

Os critérios de avaliação ambiental empregados nesse trabalho, além da biodisponibilidade, foram o fator de enriquecimento (ξ) e índice de geoacumulação (I_{geo}), tendo-se constatado que apenas o Co obteve uma classificação considerada “anormal” para a região ($\xi > 1$ e $I_{\text{geo}} = 1$), mas ficou caracterizado que os metais estão totalmente ligados aos seus estados naturais, ou seja, aos seus respectivos minerais presentes na plataforma.

O estudo estatístico das correlações lineares evidenciaram grandes associações dos metais com a mineralogia existente. Observou-se boas correlações entre as entre Al e P e Fe e P sugerindo a ocorrência de fosfatos de Al e Fe. As correlações significativas entre o Al e o Fe (correlação Al-Fe 0,94), o Ti (Al-Ti 0,71), o P (Al-P 0,71) e o Mn (Al-Mn 0,63) caracterizam associações entre elementos maiores e menores e o Al (um dos componentes maiores na mineralogia). Correlações mais ou menos significativas (de 0,78 a 0,55) aparecem entre Al e os metais-traço Cr, Ni, Co e Zn e entre Fe e os metais-traço Cr, Ni e Co (com valores de 0,68 a 0,53), dados esses que indicam associações desses metais com os argilominerais e colóides de Fe, dominantes no material coletado, ou de vestígios de minerais primários resistatos

ocorrentes nesses sedimentos. As associações com argilominerais e colóides de Fe (e talvez Mn e Ti) podem ser explicadas por fenômenos de adsorção.

Os espectros de infravermelho mostram claramente as bandas de absorção na região entre 4000 a 3400cm^{-1} que são relativas à ligação O-H dos grupos hidroxila e também bandas entre 1034cm^{-1} - 470cm^{-1} que estão relacionadas às ligações Si-O e Al-OH de argilominerais. Além de reforçarem as análises por difratometria, os espectros ratificaram as análises químicas feitas para carbonato exibindo bandas de absorção na faixa de 1430 a 1402cm^{-1} . Este método de análise serviu, também, para caracterizar a matéria orgânica presente nas amostras onde apresentaram bandas no intervalo de 2925 - 2850cm^{-1} referente aos grupos metil ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$) que são característicos de substâncias húmicas.

Os resultados apresentados neste trabalho estão de acordo com aquelas obtidos por outros pesquisadores em sedimentos coletados na plataforma continental do Amazonas, no que diz respeito, notadamente, ao percentual da fração silte+argila, à presença de matéria orgânica e da origem de seus componentes, da ocorrência de carbonato detrítico, da predominância de argilominerais, sílica (incluindo quartzo) e colóides de Fe e Mn (e talvez Ti) e da biodisponibilidade potencial de metais-traço no material coletado.

ABSTRACT

In the last decades the continental shelf, as a whole, they have been objective of scientific researches with objectives of exploration of its reservations, minerals and biological, and also of monitoring environmental. The Amazon Continental Shelf (PCA) it comes being studied since the sixties with the first works of Gibbs in the Amazon river; later on, other projects like CAMREX, AMASSEDS, PROMAR, GEOMAR, REMAC, JOINT, REVIZEE, among others was implemented, seeking sedimentology, geochemistry, oceanography, biology, and that generated countless works.

This work had as objective main the geochemistry metal study weighed in pelíticos sediments of the Amazon continental shelf, situated between the estuary of the river Pará and the cabo Orange, until a isobath of 40m, incorporating the inner and middle shelf, where it was looked to verify the forms of associations of these metals with the sediment size, the clay minerals, the organic substance and the carbonate text.

This study is part of the REVIZEE Program (Evaluation of the Maintainable Potential of the Alive Resources of the Exclusive Economic Zone), it has been the sediments collected in two cruiser of different seasonal periods: a cruiser denominated North Operation 2 (NII), in the period of minimum discharge (October/1997), and another denominated of North Operation 3 (NIII) in the period of maximum discharge (May-June/1999). The collection of the sediments and physical and physical-chemical parameters of the waters coastal of the shelf was made on board the oceanographic ship "Antares" belonging to the Navy of Brazil. The laboratory works were made in the Federal University of Para.

The procedures in sedimentology showed domain of the fraction silt+clay (above 60% in most of the samples) about the fraction it sands, although, in certain cases, it dominated that last one (variation from 63 to 67,71% in two samples). The elaboration of a table of composition centennial of the present minerals in the sediment, by means of integration of results originating of X-ray diffraction and of chemical analysis of major and minor elements, it allowed to evidence the clay minerals domain (kaolinite and illite) in most of the samples, proceeded by the sílic (mainly quartz). The calcium contents

allowed the calculation of the carbonates percentile and data of the loss to the fire they drove to the quantification of the components CO_2 (originating from carbonate) and H_2O (associated the clay minerals and the colloids of Fe, Ti and Mn. In this last case, it was verified, for stochiometric calculations that most of the samples presents percentile of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ among 0,8 to 7,34.

The bioavailability of the metals in the studied sediments showed, for some stations, abnormalities, being its contents many times upper the concentrations in the total phase of the sediment. That happened, for example, for the metal Cu (in the stations NIII 51, NII 98 and 99), and for the station NIII 51 (84,21%) it exceeded the 40% that it is the limit suggested in the literature, but the average for the area is of 28,25%. That abnormality was observed in most of the elements. The most expressive metal is Mn that had on the average for the area 56,70%, that surpassed the limit of the literature.

The approaches of evaluation environmental employees in that work, besides the bioavailability, were the enrichment factor (ξ) and geoaccumulation index (I_{geo}), having verified that Co just obtained an "abnormal" considered classification for the area ($\xi > 1$ and $I_{\text{geo}} = 1$), but it was characterized that the metals are totally linked to its natural states, that is to say, to its respective present minerals in the shelf. The statistical study of the lineal correlations evidenced great associations of the metals with the existent mineralogy. It was observed good correlations among the between Al and P and Faith and P suggesting the occurrence of phosphates of Al and Fe. The significant correlations between Al and Fe (correlation Al-Fe 0,94), the Ti (Al-Ti 0,71), P (Al-P 0,71) and Mn (Al-Mn 0,63) they characterize associations between major and minor elements and Al (one of the major components in the mineralogy). More or less significant correlations (of 0,78 the 0,55) appear between Al and the trace metals Cr, Ni, Co and Zn and between Fe and trace metal Cr, Ni and Co (with values of 0,68 the 0,53), data these that indicate associations of these metals with the clay minerals and colloids of Fe, dominant in the collected material, or of primary mineral vestiges resistates in these sediments. The associations with clay minerals and colloids of Fe (and perhaps Mn and Ti) can be explained by adsorption phenomena.

The infrared spectra show the absorption bands clearly in the area among 4000-3400 cm^{-1} that it is relative to the joining O-H of the groups hidroxil and also bands among 1034 cm^{-1} -470 cm^{-1} that are related to the joining Si-O and argilominerais Al-OH. Besides they reinforce the analyses for diffracton, the spectra ratified the chemical analyses for carbonate exhibiting absorption bands in the strip from 1430-1402 cm^{-1} . This analysis method served, also, to characterize the present organic matter in the samples where presented bands in the interval of 2925-2850 cm^{-1} regarding the groups methyl (-CH₃) and methilen (-CH₂ -) that are characteristic of humic substances.

The results presented in that work are in agreement with the results already found by the projects developed in years past and for the consulted theses showing, like this, great coherence of the analytic results and methodologies maids.

The results presented in this work are in accordance with those gotten by other researchers in sediments collected in the Amazon continental shelf, in that it says respect, to the percentage of the fraction silt+clay, to the presence of organic substance and of the origin of its components, of the detritic carbonate occurrence, the predominance of clay minerals, silic (including quartz) and colloids of Fe and Mn (and perhaps Ti) and of the potential bioavailability of metal-I trace in the collected material.

1- INTRODUÇÃO

O sistema de dispersão do Amazonas é um dos mais importantes sistemas fluviais do mundo em termos de descarga hídrica e sólida. O rio Amazonas drena uma ampla área ($6,9 \times 10^6 \text{ km}^2$) que se estende dos Andes ao oceano Atlântico (Richey & Victoria, 1993).

O rio Amazonas está localizado na bacia sedimentar do Amazonas, onde contém primariamente rochas sedimentares do Paleozóico e limitado pelos escudos das Guianas ao Norte e Brasileiro ao Sul. A Oeste, os Andes foram erguidos no Mioceno e começou a fornecer (mais que 80% hoje) o material particulado e dissolvido, transportado pelo rio Amazonas (Gibbs, 1967). Esse material foi depositado em vários lagos por um longo período de tempo durante o Terciário e Quaternário e recentemente, durante o Holoceno, formando depósitos lacustres espessos (geralmente 100m de espessura), onde são expostos sobre a porção axial da bacia sedimentar do Amazonas (Iron, 1976).

A bacia amazônica sofre intenso processo de intemperismo, havendo formação de lateritas. O processo laterítico produz na bacia amazônica camadas de oxi-hidróxidos de Fe e argilas pobres em cátions (Rude & Aller, 1989). O rio Amazonas transporta cerca de 82% desse Fe_{total} em suspensão, e carreando inúmeros metais traços (Melfi & Carvalho, 1983).

A Plataforma Continental do Amazonas (PCA) destaca-se por apresentar em sua área uma forte influência fluvial proveniente principalmente dos rios Amazonas e Pará, os quais possuem segundo Oltman (1968), vazões estimadas em cerca de $1,75 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente.

A PCA sofre influência de componentes hidrodinâmicos de grande competência. A componente predominante é a descarga do rio Amazonas que em época de vazão máxima, somada à do Tocantins, pode atingir $374.000 \text{ m}^3/\text{s}$ (Figueiredo & Nittrouer, 1992).

A PCA está compreendida entre a foz do rio Amazonas e o cabo Orange (fronteira do Brasil com a Guiana Francesa), sendo relativamente rasa e bastante ampla, com uma largura que varia de 330 km em frente à foz do rio Amazonas, para 130 km em frente ao cabo Orange. A quebra do talude continental ocorre na

profundidade de 80 m com uma área superficial, de acordo com Zembruski *et al.* (1972), de $249 \times 10^3 \text{ km}^2$.

A PCA é formada por um complexo ambiental influenciada por processos terrestres na bacia do rio Amazonas e por processos oceanográficos operando no oceano Atlântico equatorial (Nittrouer & DeMaster, 1986). Esses processos afetam a sedimentação na PCA, controlando o aporte sedimentar e sua dispersão. A atividade tectônica e as mudanças no nível do mar são processos adicionais, e seus efeitos na sedimentação estão aparentemente sobre longa escala de tempo (Nittrouer *et al.*, 1995).

A determinação da composição química dos sedimentos como metais pesados, elementos majoritários, matéria orgânica e outros, com diferentes origens pode fornecer indicações valiosas relacionadas com a origem desses sedimentos e com os vários fenômenos que ocorrem durante o transporte e deposição desse materiais, e ainda contribuir na determinação de impactos e na identificação de fonte poluidoras.

Os sedimentos podem ser considerados como resultado da interação de todos os processos bióticos e abióticos, que ocorrem em um ecossistema aquático. Aí se processa parte da ciclagem de nutrientes e liberação de gases oriundos da decomposição da matéria orgânica, principalmente gás carbônico, metano, gás sulfídrico (Lima & Santos, 2001).

Os processos físicos energéticos na PCA são responsáveis pelo controle de muitos aspectos geoquímicos próximos ao fundo marinho (Nittrouer & DeMaster, 1986). As fortes correntes (principalmente correntes de maré) ressuspendem os sedimentos e influenciam no tempo de residência dos metais nas formas particulada e dissolvida dentro da coluna d'água (McKee *et al.*, 1986).

Vários programas de pesquisa têm sido realizados na plataforma continental do Amazonas, dentre esses destacam-se projetos de cunho geológicos, sedimentológicos, geoquímicos, biológicos e oceanográficos. Dentre os quais, os mais importantes foram REMAC (Reconhecimento Global da Margem Continental do Brasil), GEOMAR I, II e III (Operações de Geologia Marinha), PAVASSAS I (CXXXV Comissão Oceanográfica, Costa Norte - Oceanografia Física, Química, Biológica e Geológica) AMASSedS (A Multidisciplinary Amazon Shelf Sediment Study), CICRAM (Circulação Costeira da

Região Amazônica), JOP'S I e II (Joint Oceanographic Projects), REVIZEE (Recursos Vivos da Zona Econômica Exclusiva), DENMESA (Distribuição Espacial de Nutrientes e Metais Essenciais, em Sedimentos Recentes da Foz do Rio Amazonas), CAMREX (Carbon in the Amazon River Experiment) entre outros.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo geoquímico e mineralógico da ocorrência de metais pesados (Fe, Mn, Cr, Co, Al, Ni, Cu e Zn) em sedimentos pelíticos superficiais da PCA no trecho entre a foz do rio Pará e o cabo Orange. O estudo enfatizará a composição centesimal mineralógica e o conteúdo de matéria orgânica na fração granulométrica selecionada visando suas correlações com os teores desses metais pesados.

2- CARACTERIZAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo deste trabalho está localizada na porção NW da Margem Continental Norte Brasileira, em particular a PCA entre a foz do rio Pará e o cabo Orange, compreendida na faixa de profundidades de 20 a 40 metros.

A Figura 2.1 apresenta o mapa da área de estudo juntamente com as estações de coleta das amostras para o presente trabalho. No total, foram selecionadas 16 estações com 16 amostras de sedimentos superficiais.

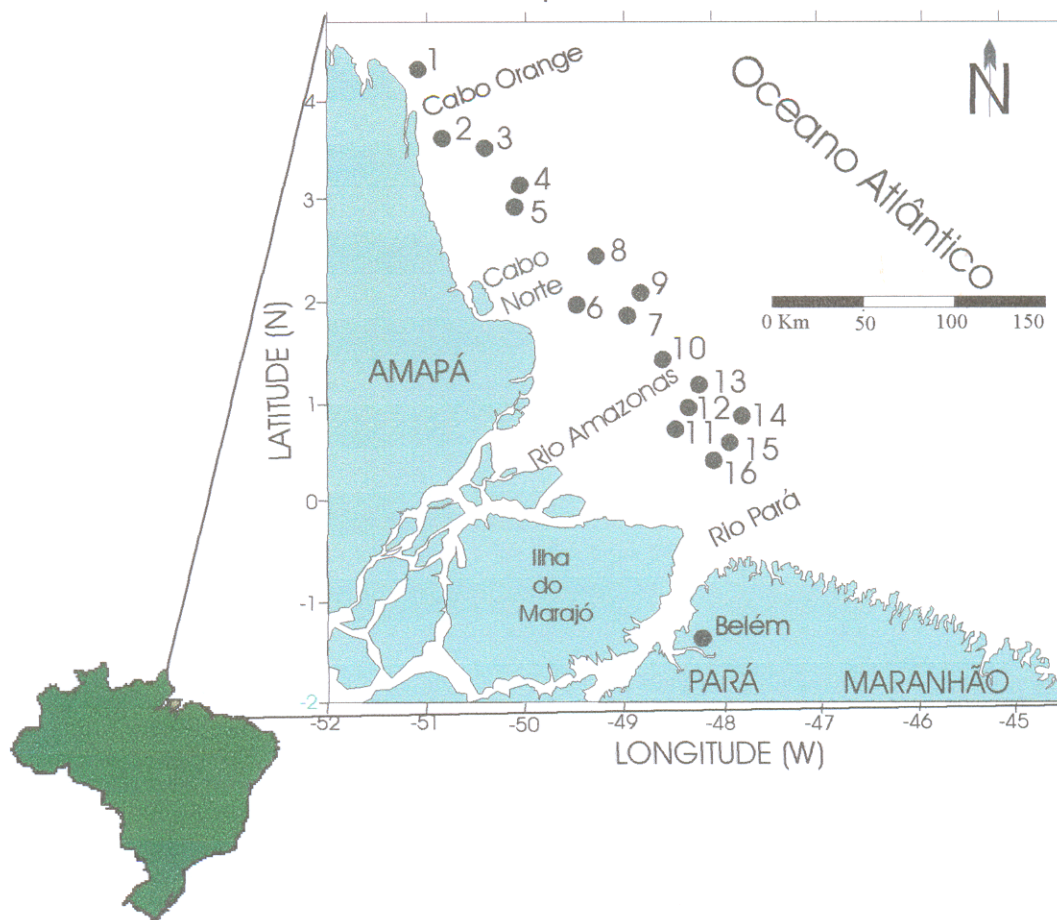


Figura 2.1: Mapa de localização da PCA e dos pontos de amostragem.

01	02	03	04	05	06	07	08
NIII 01	NIII 17	NIII 19	NIII 31	NIII 32	NIII 37	NIII 51	NII 57
09	10	11	12	13	14	15	16
NII 60	NII 74	NII 78	NII 79	NII 80	NII 97	NII 98	NII 99

3- ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS E OCEANOGRÁFICOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS (PCA)

3.1. RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS GEOMORFOLÓGICAS

A margem continental norte brasileira (REMAC, 1979) resulta de uma bacia sedimentar (Bacia da foz do Amazonas), que, sob o controle tectônico, passou por uma história de afloramento e deposição (Santos, 1972). Nessa Bacia, são conhecidos sedimentos do Cretáceo ao Holoceno, que repousam sobre o Pré-Cambriano e/ou sobre remanescentes da Bacia Paleozóica do Maranhão (Santos op cit). Segundo Martins & Coutinho (1981), frações de clásticos terrígenos (areias quartzosas litorâneas, lamas e areias transicionais) dominam a sedimentação na PCA.

A PCA estende-se da foz do rio Pará (PA) até o cabo Orange (AP) e a quebra do talude ocorre na profundidade de 100m. Essa plataforma apresenta um gradiente suave e as isóbatas desenharam embaixamentos podendo representar paleolinhas costeiras (Nittrouer & DeMaster, 1986).

Segundo Zemrusck et al. (1972), a PCA, com 249.000km², apresenta uma largura que vai diminuindo gradativamente de 330km, em frente ao canal norte da foz do rio Amazonas, para 125km, ao Norte próximo ao cabo Orange, e 160Km ao Sul ao largo da baía de São Marcos (MA).

A morfologia da plataforma continental interna e intermediária do Amazonas é influenciada pelo suprimento de sedimentos modernos provenientes do rio Amazonas. Esses sedimentos são representados principalmente pelas argilas e siltes (Martins et al., 1972² apud Ivo & Figueiredo Jr., 1995).

A PCA está subdividida em três áreas com características distintas: (i) Plataforma Continental Interna, limitada externamente pela isóbata de 20 m, apresenta um gradiente de 1:4000, e caracterizada por uma morfologia plana; (ii) Plataforma Continental intermediária do Amapá é delimitada pelas isóbatas de 40 e 60 m (Kuehl et al., 1982), estando marcada por uma série de feições erosivas, onde a isóbata de 40 m mostra um importante embaixamento em direção ao continente (Souza Filho, 1993); essa porção da plataforma é mais inclinada, com gradiente de 1:3000; e (iii) Plataforma

² Martins, L.R.; Gorini, M.A.; Pomerancblum, M.; Carvalho, J.C. Cunha, R & Martins, I.R. 1972. XLVI Comissão Oceanográfica Operação Geomar II. Costa Norte/Geologia Marinha. Bol. DNH. DG 32-II. 80p.

Continental Externa que está delimitada entre as isóbatas de 60 e 100 m, apresentando um gradiente de 1:200 (Kuehl *et al.*, 1982).

Na parte interna da plataforma continental, a isóbata de 20m segue perfeitamente o traçado da linha de costa atual, sendo marcante as reentrâncias, que ocorrem na frente de quase todos os rios. No caso dos grandes sistemas estuarinos, como o caso do golfo Maranhense e o rio Pará, essa isóbata é notadamente representativa de antigos sistemas de drenagem costeiros. Assim, admite-se que a curva de 20m reproduz perfeitamente a linha de costa atual, recortada por endentações que caracterizam-na como uma costa de “rias” (El-Robrini *et al.*, 1992).

O talude continental situa-se entre as isóbatas de 100 e 3.200m na porção SE e NW do cone do Amazonas, com uma extensão de 650 e 150km, respectivamente. É mais curta, 50km no máximo, com inclinação média de 3° a 8°, e escarpas de até 15° na parte superior. Seu relevo é marcado por um grande número de vales e cânions submarinos. Na região sob a influência da sedimentação do rio Amazonas, a quebra do talude é mascarada pelos sedimentos, vindo formar o cone do Amazonas (Nittrouer & Kuehl, 1995).

O cone do Amazonas situa-se a NW da atual foz do Amazonas, ocupando uma área total de 162.000Km e estende-se desde a plataforma continental até o início da planície abissal, atingindo uma distância de 750km (Damuth & Kumar, 1975 ³ apud Souza Filho, 1993).

O cone do Amazonas é dividido em 3 partes: i) Leque Superior (80 a 3000m) - gradiente variando de 25m/km (1:40), próximo à quebra do talude continental a 10m/km (1:100) a 3000 de profundidade, côncavo para cima; ii) Leque Médio (3000 a 4000m) – com gradiente variando de 10m/km a 24m/km (1:100 a 1:250), convexo para cima e; Parte Inferior (4000 a 4700m) – o gradiente é de ordem de 2.3m/km (1:430) e côncavo para cima (Damuth & Kumar, 1975 apud Souza Filho, 1993).

³ Damuth, J.E. & Kumar, N. 1975. Amazon cone: Morfology, sediments, age and growth pattern. Geological Society of America Bulletin, 86:836-878.

O sopé continental aparece bem definido a NW e SE do cone do Amazonas e se estende desde a base do talude (3200m) até 3600 a 4000m. Ocupa uma área de 104000km² e inclina-se suavemente em direção a cadeia norte brasileira, contrastando com o abrupto declive do talude adjacente (Zembruski et al., 1972).

3.2. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS

O rio Amazonas e seus tributários funcionam como um grande fertilizador da vida marinha na costa norte brasileira. Entre 1996 e 1999, foram realizadas diversas prospeções em águas rasas e profundas na Plataforma Continental Norte, com o NPq “Almirante Paulo Moreira” que demonstraram um considerável potencial de recursos vivos existentes, nesse ecossistema. A descarga dos resíduos sólidos e líquidos despejados pelo rio Amazonas, Pará e outros no oceano Atlântico fornecem uma grande carga de nutrientes para as cadeias tróficas do ecossistema local. Por essas e outras características bastante peculiares, esse trecho da margem continental brasileira é um dos mais estudados sob o ponto de vista científico e tecnológico (Siqueira, 2003).

Estima-se que cerca de 82% do material sólido em suspensão transportado pelo rio Amazonas seja proveniente de 12% da área total da bacia amazônica situada nos Andes. O rio Negro é o epítome dos afluentes da selva, contribuindo com cerca de 20% do caudal líquido do Amazonas e apenas uma quantidade de sedimentos, relativamente trivial. Por outro lado o rio Madeira, com suas cabeceiras nos Andes da Bolívia, transporta uma quantidade razoável de sedimentos (Sioli, 1957; Gibbs, 1967).

Mais que 95% dos sedimentos carregados pelo rio Amazonas estão em suspensão, com uma carga de fundo transportada na razão de 1-2% do total de sedimentos carregados (Richey et al., 1986; Dune et al., 1989). A maior parte da fração carregada pelo rio é composta por sedimentos finos. A concentração de sedimentos finos geralmente diminui corrente abaixo, tendo uma diluição do material derivado dos Andes com relativamente águas mais pobres em sedimentos dos tributários das bacias mais baixas (Degens et al., 1991).

A imensa descarga particulada do rio Amazonas e o retrabalhamento energético de fundo leva ao envolvimento sedimentar nos processos ambientais. Por exemplo, o

que é arrastado pelas correntes na PCA é dependente da distribuição das lamas fluidas (Trowbridge & Kineke, 1994).

Os sedimentos do rio Amazonas próximo à foz são fortemente influenciados por processos que ocorrem na plataforma continental, de uma maneira similar para o que é encontrado em estuários e pequenos rios. Durante as baixamarés, as correntes são relativamente mais fracas e a salinidade na coluna d'água é altamente estratificada (Kineke & Sternberg, 1995). Essas condições induzem os sedimentos a captura em uma turbidez máxima como lamas fluidas ($>10\text{g/L}$). Alguns desses sedimentos consolidados criam um estrato no fundo marinho, onde registra flutuações de maré como lamas e areias interlaminaadas (Jaeger & Nittrouer, 1995). Durante a subsequente maré de primavera (S), a velocidade das correntes aumenta e a coluna d'água é desestabilizada (Geyer & Kineke, 1995). Essas trocas removem a lama fluida e erodem alguns estratos da camada de fundo (Jaeger & Nittrouer, 1995).

A variação na dispersão sedimentar em tempo escalar sazonal é modulada por condições ambientais que flutuam com esta frequência (descarga sedimentar, força e direção dos ventos), mas são atualizados através de processos caracterizados por frequência de flutuação mais alta (correntes de maré, ondas superficiais). Muitos dos sedimentos do Amazonas são desviados para NW. Os sedimentos finos na plataforma continental interna estão mais abaixo da coluna d'água como uma espécie de lama fluida ou na camada acima do fundo como uma camada superficial (Nittrouer *et al.*, 1995).

Durante janeiro a junho, muitos dos sedimentos são transportados do litoral para as camadas "foreset" do delta e do delta para o litoral. Durante a porção subsequente do ano, os sedimentos alcançam essas duas áreas onde podem ser dispersados adiante da plataforma continental, alcançando locais mais afastados do sistema de dispersão (Nittrouer *et al.*, 1995).

As flutuações sazonais na descarga do rio causam uma locação desses mecanismos, sendo deslocado para o litoral durante o alto fluxo e direção à costa durante o baixo fluxo, mas sempre ficam próximos a desembocadura do rio (profundidade $<10\text{m}$) (Nittrouer *et al.*, 1995).

Os sedimentos da plataforma interna e intermediária representam a sedimentação terrígena atual da PCA, resultante da descarga do rio Amazonas e Pará, e do sistema de drenagem da costa do Amapá. Enquanto que na plataforma continental externa à sedimentação terrígena e biogênica está relacionada com as variações do nível do mar, ocorridas no final do Pleistoceno e início do Holoceno (Kowsmann & Costa, 1979). Os sedimentos da PCA são principalmente derivados das rochas cristalinas e metamórficas dos complexos do Xingu e das Guianas, e das ígneas ácidas e básicas da região amazônica (Ivo & Figueiredo Jr., 1995).

A sedimentação fina predominante ao longo da costa do Amapá é representada por silte argiloso, argila siltica e areia siltica e está associada principalmente a pluma do rio Amazonas. Os processos hidrodinâmicos são responsáveis não só pela variação textural dos sedimentos, como, também, pela concentração dos minerais pesados na plataforma (Ivo & Figueiredo Jr., *op cit*).

Segundo Ivo & Figueiredo Jr. (*op cit*) os minerais pesados mais comuns consistem em opacos (magnetita, ilmenita, óxido hidratado), hornblenda, hypirstênio, augita, epídoto, andalusita, granada, biotita, hornblenda basáltica, turmalina, leucóxênio, estauroлита e zircão. A relação dos elementos químicos mais comuns nesses minerais é apresentada na Tabela A.1 (apêndice A).

A elevada taxa de sedimentos em suspensão provenientes do rio Amazonas, se deve a ação erosiva das correntes de maré sobre as margens e àquela provocada por seus efluentes e sub-efluentes (Sioli, 1968). Aproximadamente 85-95% dos sedimentos transportados em suspensão nesse rio estão representados pela faixa de granulometria silte e argila (Gibbs, 1967). Esses sedimentos, em concentração na água em torno de 400-600 mg/L (Curtin *et al.*, 1979; Meade *et al.*, 1979b), são compostos principalmente por quartzo, caolinita, ilita, montmorilonita e feldspato, que em grande parte (>80%), são provenientes dos Andes (Gibbs, 1967).

De acordo com Meade *et al.* (1985), cerca de $1,2 \times 10^9$ t.ano⁻¹ de material sólido é transportado e depositado na PCA. A descarga sólida do rio Amazonas gera importantes depósitos de sedimentos lamosos na plataforma continental interna (Nittrouer *et al.*, 1986). Os sedimentos depositados na PCA são representados principalmente pelas argilas e siltes que são depositados na plataforma interna e

intermediária, mostrando a grande influência da sedimentação amazônica (Ivo & Figueiredo Jr., 1996). Tais sedimentos encontram-se sobrepostos em areias "relíquias" e aos sedimentos carbonáceos da plataforma continental externa (Ivo & Figueiredo Jr., *op. cit.*).

Os sedimentos de granulometria areia transportados pelo Amazonas, são encontrados no fundo, principalmente próximo à foz, comumente formando ondas arenosas de aproximadamente 4-5m de altura e comprimento de 110-200m (Nordin & Meade, 1985). Segundo Franzinelli & Potter (1983), a medida em que se aproxima da desembocadura, ocorre um aumento relativo no conteúdo de quartzo e uma diminuição de minerais pesados instáveis nos sedimentos da margem do Amazonas.

A PCA é recoberta por extensos depósitos de sedimentos, compostos predominantemente por silte e argilas. Segundo Zemrusck et al. (1972), esses depósitos formam uma espécie de terraço de agradação flúvio-marinho, que se encontra em continuidade com a planície costeira do Amapá. De acordo com Milliman et al. (1975), esse terraço apresenta uma superfície levemente inclinada, com ondulações de pequenas amplitudes e comprimentos da ordem de quilômetros. Gibbs (1967), Nittrouer et al. (1991) asseguraram que a maioria dos depósitos lamosos da Plataforma Continental Interna do Amapá são relíctos.

Na área costeira norte, ainda, destaca-se o golfo Marajoara que representa um complexo estuarino bastante dinâmico, sendo o caminho natural de uma grande descarga sólida, como por exemplo, a descarga sólida do rio Amazonas na parte norte é avaliada em $1,2 \times 10^9$ ton/ano (Oltman, 1968; Gibbs, 1970). O rio Amazonas tem uma descarga de água de $1,0-2,0 \times 10^5$ m³/s (Kineke & Sternberg, 1995), que sem dúvida produz a fertilização das águas oceânicas. Isto demonstra que o rio Amazonas desempenha um papel fundamental no transporte de material entre os Continentes e os oceanos e é responsável por cerca de 20% de toda água doce lançada no oceano.

A plataforma continental interna é constituída por areia argilosa fluidizada, com fração predominantemente siltica, proveniente do rio Amazonas, sendo limitada pela isóbata de 40m, estendendo-se desde a foz do rio Amazonas até a América Central, devido à atuação da Corrente Costeira Norte Brasileira (Kowsman & Costa, 1979).

As maiores concentrações de sedimentos em suspensão estão próximas à costa do Amapá, onde as águas são de coloração amarelada em consequência da grande turbulência que ocorre na área. Por outro lado, na plataforma continental externa, as águas se tornam mais claras e límpidas. A maior ou menor taxa de sedimentos em suspensão na plataforma continental, é consequência direta dos fatores climáticos que atuam na região. Durante o verão, a descarga do rio Amazonas diminui e, conseqüentemente, a contribuição no fornecimento de sedimentos também é reduzida, variando, por outro lado, nos períodos chuvosos, onde a descarga chega a atingir o máximo quando grande quantidade de material em suspensão chega a formar uma espécie de lama com uma taxa de concentração que alcança 10 mg/l.

As taxas de acumulação de sedimentos na plataforma continental adjacente ao Amazonas apresentam variações sazonais e locais oscilando de nula, próximo a costa, até valores máximos de 10cm/ano e 25 cm/ano nos locais mais distantes, com uma acumulação anual de cerca de 6×10^8 ton/ano de sedimentos (Kuehl *et al.*, 1986).

A carga dissolvida do material carregado pelo rio Amazonas fornece muitas espécies químicas para a plataforma continental, e muitas outras espécies químicas, como os metais de transição, são encontrados nos sedimentos e são fornecidos juntamente com a carga total (Gibbs, 1977a). Como a descarga do rio Amazonas entra no oceano, a concentração dissolvida de algumas espécies mudam como um resultado dos processos de dessorção das partículas (Nittrouer & DeMaster, 1986).

Os processos químicos diagenéticos são afetados pelo conteúdo de ferro dos sedimentos derivados dos solos lateríticos (Aller *et al.*, 1986). A produção primária é inibida sobre mais da plataforma continental devido a alta concentração de material em suspensão, impedindo a penetração da luz do sol na coluna d'água (Nittrouer *et al.*, 1995).

Segundo Nittrouer & DeMaster (1986), outras espécies relativamente não reagem, e a concentração do material dissolvido muda conservativamente com a mistura das águas do rio com as águas do oceano. Portanto, para muitas espécies químicas, um aumento na concentração na fase particulada é observada em águas costeiras.

A água doce é lançada ao mar formando uma pluma superficial que pode se estender por 200Km da desembocadura (Gibbs, 1970). Nittrouer & DeMaster (1986) chamam a atenção para a ocorrência de uma enorme massa d'água proveniente do rio Amazonas, que se estende até cerca de 100km em direção a plataforma continental), sendo caracterizada por apresentar uma baixa salinidade (0×10^{-3} mg/L), temperatura moderada (27,5-29,5°C) e uma elevada taxa de material em suspensão (200mg/L). As águas oceânicas apresentam alta salinidade (>36‰), temperatura relativamente baixa (<28°C) e baixo teor de material em suspensão (Curtin, 1986).

Para Martinelli *et al.* (1989), as taxas de exportação de cada elemento químico para o rio Amazonas segue uma seqüência em ordem decrescente e que é controlada pela geologia dominante da bacia de drenagem.

Com exceção do rio Negro, as maiores taxas de exportação são de cálcio e sílica, onde refletem uma importância na dissolução dos silicatos na área de drenagem (Stallard & Edmond, 1983). Para os rios que possuem taxas de alcalinidade mais elevadas esses fornecem carbonatos que contribuem com teores de Ca e Mg mais significativos (Martinelli *et al.*, 1989).

A PCA é composta por lamas rica em argilas e as águas de ressurgência contribuem fortemente com a ressuspensão dos sedimentos de fundo (Nittrouer *et al.*, 1986). Esse fenômeno somado com a alta salinidade das águas da plataforma continental, alta produtividade biológica e alta turbidez promove efeitos de reações químicas na dissolução do alumínio e argilominerais.

Um dos maiores efeitos do retrabalhamento dos sedimentos seria a reoxidação e a redução dos componentes sedimentares, em particular o Fe, Mn e S, durante a exposição nas águas mais oxigenadas. Desta maneira, os oxidantes são recarregados mas os redutantes reativos (C_{org} , H_2S) são limitados pelas entradas fixas de produção primária. Um resultado comum da recarga oxidante é a tendência de manter regiões maiores de sedimentos em estado mais subóxido que a diagênese anóxida. Em alguns estados, é também favorecido pela diluição da matéria orgânica reativa durante uma rápida acumulação de material de origem terrígena (Aller *et al.*, 1986).

Nos sedimentos costeiros, a decomposição oxidativa da matéria orgânica é freqüentemente dominada por metabolismo aeróbico mediado biologicamente (O_2) e

redução anaeróbica de sulfatos, que são responsáveis por 50% do carbono total oxidado (Jorgensen, 1982).

A Figura 3.1 mostra os sedimentos provenientes do rio Amazonas sendo despejado em sua foz e se disseminando na costa amapaense. A Figura também evidencia a direção das correntes que predominam a região. É possível observar a grande quantidade de sedimentos que são carregados pelo rio Amazonas, onde em sua foz predomina uma sedimentação de material mais grosseiro.

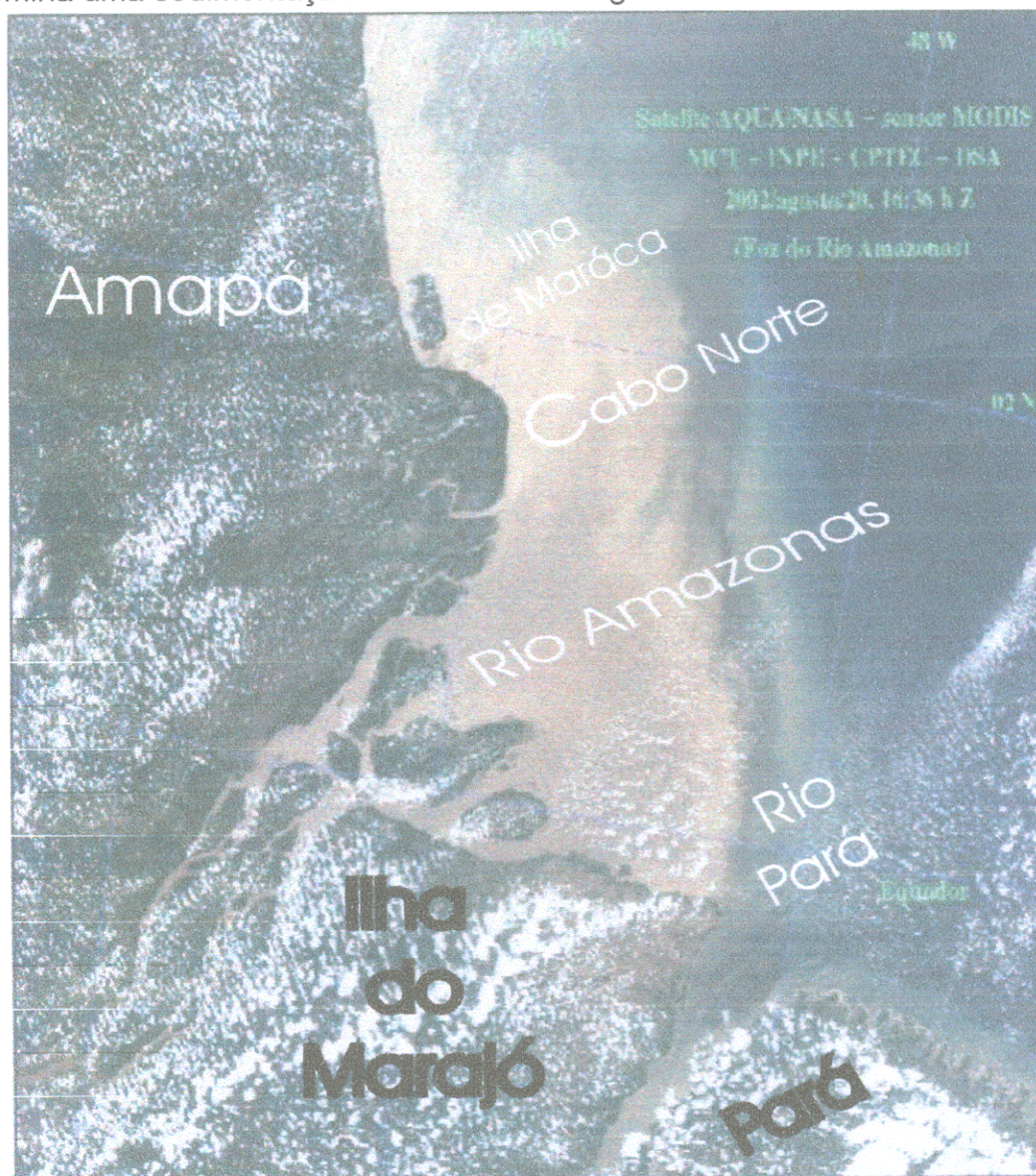


Figura 3.1: Imagem do satélite AQUANASA (Sensor MODIS) mostrando a dispersão dos sedimentos na foz do rio Amazonas (Fonte: INPE, 2002).

3.3. RESUMO DAS CONDIÇÕES OCEANOGRÁFICAS E HIDROLÓGICAS

A água do Amazonas forma uma camada superficial, de espessura variável entre 10-20m, sob a qual existe uma camada salgada que imigra em direção ao continente (Gibbs, 1970; Diégues, 1973). Segundo Gibbs (1970), uma estratificação vertical bem desenvolvida se estende através de uma faixa da plataforma continental, de 60 até 185km de largura, durante a estação seca, e de 80-230km, durante a estação chuvosa.

O sistema de correntes na plataforma continental e do talude do setor setentrional brasileiro, é influenciado de modo marcante pelo fluxo das águas equatoriais para NW. Ao sul do Amazonas, o fluxo equatorial se concentra nas águas oxigenadas e salinas da CCNB, um ramo da corrente sul-equatorial. Nas proximidades da longitude do Amazonas, essa corrente se curva para leste e mergulha, formando então a contra-corrente equatorial atlântica. O fluxo NW das águas da plataforma continental, ao norte do Amazonas, está concentrado na corrente das Guianas, um ramo da corrente norte equatorial. Entre esses dois sistemas divergentes de correntes, a descarga do Amazonas pode ser arrastada por centenas de km ao largo (Milliman *et al.*, 1974). As correntes de maré no estuário amazônico e em suas cercanias podem exceder a 250cm/s e suas amplitudes podem ser maiores que 12m (Diégues, 1973).

Os componentes semi-diurnos (M_2 , S_2 , N_2) são geralmente conhecidos como dominantes no oceano Atlântico equatorial (Schwiderski, 1979⁴; Cartwright *et al.*⁵, 1991 *apud* Nittrouer & DeMaster, 1996). As marés semi-diurnas que propagam na Plataforma do Amazonas estão entre as maiores do mundo. As ondas movem-se através da plataforma causando fortes correntes (acima de 200cm/s) que são quase retilíneas e perpendiculares as isóbatas (Beardsley *et al.*, 1995; Geyer & Kineke, 1995) e entram na foz do rio Amazonas como uma onda progressiva que propaga contra corrente. Ao Norte do Cabo Norte, o embaçamento costeiro cria uma geometria de ressonância com a maré local, causando uma permanente onda com o amplo alcance das correntes de

⁴ Schwiderski, E.W. 1979. Global ocean tides: the semi-diurnal principal solar tide (M_2), atlas of tidal charts and maps. NSWC Technical Reports 79-414, Naval Surface Weapons Center, Dahlgren, VA, 87p.

⁵ Cartwright, D.E.R.D. Ray & Sanchez B.V. 1991. Oceanic tides maps and spherical harmonic coefficients from Geosat altimetry. NASA Technical Memorandum 104544, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD, 75p.

maré (8m ou mais durante as marés de primavera) e correntes conhecidas como “pororoca” (Nittrouer & DeMaster, 1996).

A Corrente Norte Brasileira (CNB) resulta de um choque da Corrente Equatorial Sul com a costa do Brasil. A CNB flui no sentido NW ao longo da plataforma externa do Amazonas e desvia-se como uma corrente Oeste de um limite de 100-200km de distancia e 500m de profundidade (Flagg *et al.*, 1986). Os fluxos variam sazonalmente e a taxa de transporte é na ordem de 10-30 m³/s (Philander & Pacanowski, 1986). Esse transporte conduz um fluxo de velocidade consistente maior que 75cm/s e muitas vezes maior que 100cm/s na plataforma externa (Geyer *et al.*, 1996).

Os ventos exercem um papel fundamental não só no transporte de sedimentos, mas também na formação de ondas, que ao atingirem a costa, retrabalham e misturam os sedimentos previamente depositados (Santos, 1996).

A posição da PCA a cerca de 5° do Equador é um local especial, onde tempestades tropicais e ventos associados raramente ocorrem (Pielke, 1990 ⁶*apud* Nittrouer & DeMaster, 1996). Similarmente, as condições onde podem significativamente alterar os ventos em algumas áreas costeiras tropicais também não ocorrem. Os ventos vindos do Leste sopram consistentemente na PCA e possuem uma importante influência nos processos oceanográficos locais, tal como o fluxo da pluma do rio e a criação das ondas superficiais gravitacionais (Nittrouer & DeMaster, 1996). A direção dos ventos não flutuam durante o ano, soprando do Sudeste durante junho a novembro e do Nordeste de dezembro a maio (Nittrouer & DeMaster, 1996).

Segundo Koppen (1918)⁷ *apud* Palma (1979), a área de estudo está compreendida na zona climática com chuvas do tipo monção, isto é, apesar de oferecer uma estação seca de pequena duração e possui uma boa taxa de umidade. Este tipo de clima é intermediário ao clima tropical de floresta, que é constantemente úmido, e ao clima das savanas tropicais, com o verão úmido e o inverno seco.

⁶ Pielke, R.A. 1990. The hurricane. Routledge, New York, 228

⁷ Köppen, W. 1918. Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra. Mexico: Fondo de Cultura. Economica. 478p.

Durante o período de um ano, são bastante significativas às variações do nível do rio Amazonas e seus afluentes, provocadas em sua parte mais ponderável pelo regime de chuvas em que a região encontra-se sujeita e, em menor escala, pela contribuição das águas provenientes do degelo na cordilheira dos Andes (Mendes, 1994). Tais variações são periódicas e obedecem a um ciclo anual, consubstanciado nos fenômenos de enchente e de vazante, dependentes das mais ou menos abundantes precipitações locais.

A precipitação média da região é de aproximadamente 2500 mm/ano, porém pode ser observada uma variação acentuada do valor. Em algumas regiões andinas, são encontrados índices tão elevados, quanto 5000 mm/ano (Salati, 1986).

A velocidade das correntes na PCA próximo a foz do rio Amazonas pode exceder a 200 cm/s na superfície da água para 2m no fundo, mas do mesmo modo, as altas velocidades são causadas predominantemente pelas forças das marés semi-diurnas (Nittrouer *et al.*, 1986). Essa forma diferenciada prolonga-se por vários dias e resulta da interação das correntes com outros tipos de forças (p.e. ventos). A variabilidade espacial em fluxo, tanto quanto horizontal ou vertical, ocorre junto com a variabilidade temporal.

O fluxo médio de fundo na plataforma continental está a uma isóbata de 32m a fora e próximo à costa a uma isóbata de 15m, indicando convergência e ressurgência entre as isóbatas (Curtin, 1986).

A variação vertical na velocidade da corrente também ocorre na PCA (Curtin, 1986; Nittrouer *et al.*, 1986). Na PCA próximo à foz do Amazonas, as correntes de baixa-mar ocorrem geralmente próximo à costa com grandes velocidades e distribuição superior na coluna d'água, enquanto as correntes de preamar ocorrem fora à costa com altas velocidades e distribuição na porção inferior da coluna d'água (Nittrouer *et al.*, 1986).

Segundo Curtin (1986), Nittrouer *et al.* (1986), a variável dominante das diferentes regiões verticais resultam da presença, especialmente próximo à foz, de uma circulação estuarina com fluxo próximo à costa na superfície da água, e um fluxo ao fundo da coluna d'água fora à costa. Geralmente, a porção superior da coluna d'água tem mais de um componente noroeste ocasionado pela Corrente Costeira Norte Brasileira

(CCNB). Os efeitos combinados das correntes de maré com a CCNB ocasionam a divisão das águas que são transportadas em direção a noroeste sobrepondo as correntes próximas e fora à costa.

4- MATERIAL E MÉTODOS

4.1. TRABALHO DE CAMPO

As amostras de água para determinação dos parâmetros físico-químicos (salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade e pH) foram obtidas, na coluna de água acima dos pontos para coleta de sedimentos. Sendo que a amostragem foi realizada entre as isóbatas de 20 a 40m. Os pontos de coleta das amostras foram determinados através do GPS (Global Positioning System).

Essas coletas foram realizadas à bordo do navio oceanográfico "Antares" da Marinha de Guerra do Brasil, durante as operações Norte II (13 a 23 de outubro de 1997) e Norte III (30 de abril a 29 de junho de 1999), no período de descarga mínima e máxima do rio Amazonas, respectivamente. Os sedimentos coletados são caracterizados por serem sedimentos superficiais.



Figura 4.1: Noc. Antares utilizado durante as campanhas oceanográficas.

Os dados de condutividade, temperatura, densidade e profundidade da água do mar foram registrados “in situ” mediante o uso de um perfilador CTD (marca Seabird, modelo SBE 9-plus), que utiliza um conjunto de métodos físicos, cujos dados são transferidos para um registrador existente à bordo do navio, acoplado a uma “rosette” (testemunhador para coletas de água).

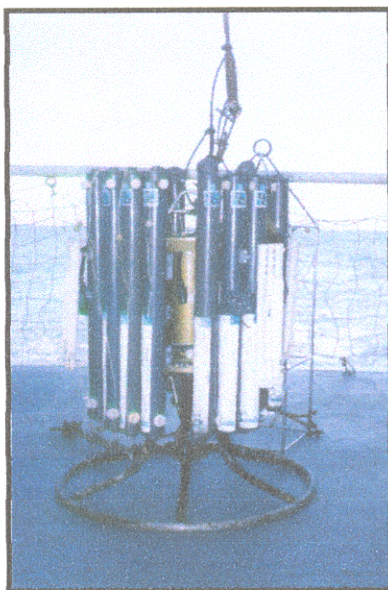


Figura 4.2: Figura mostrando as garrafas de Niskin junto à “Rossete” (amostragem de água).

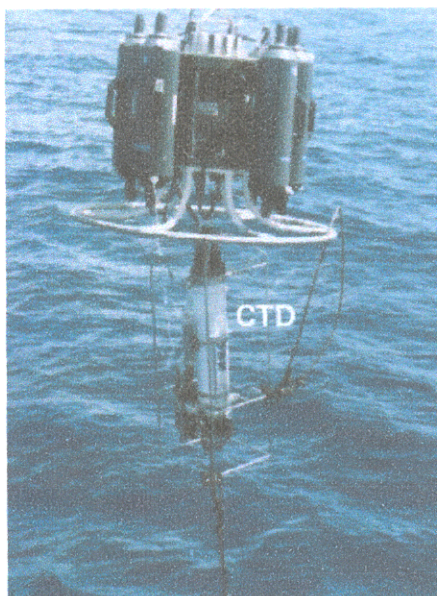


Figura 4.3: CTD acoplado à Rossete sendo lançados ao mar para as coletas de água.

Para a determinação do oxigênio dissolvido, foi seguida a metodologia modificada de Winkler por Strickland & Parsons (1972). As dosagens foram feitas em duplicatas. A percentagem de saturação de OD na água do mar foi obtida, correlacionando-se os dados de temperatura e salinidade, utilizando-se a International Oceanographic Table (UNESCO, 1973).

O pH e a condutividade foram obtidas mediante o pHmetro modelo 8014 da marca HANNA, com resolução para o valor de pH de 0,01.

As amostras de sedimentos foram coletadas (+/- 1kg) mediante o uso de um amostrador do tipo "box corer" (sedimentos lamosos) e amostrador do tipo "Van Veen" em 16 pontos na plataforma continental. Foi desprezado o material em contato com o metal dos coletores segundo recomendações de Loring & Rantala (1992). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, codificadas e preservadas em freezer a uma temperatura de -20°C.



Figura 4.4: "Box Corer" utilizado para coleta dos sedimentos.

Foram selecionadas, para a execução deste trabalho, 16 amostras de sedimentos superficiais localizadas a uma profundidade de até 40m. Esses sedimentos têm características predominantemente silto-argilosos.

4.2. TRABALHO DE LABORATÓRIO

A metodologia empregada no processamento das amostras em laboratório envolveu alguns métodos tradicionalmente utilizados nos estudos sedimentológicos, geoquímicos e mineralógicos.

4.2.1. Procedimentos em sedimentologia

4.2.1.1. Análise granulométrica

Para a separação silte/argila, as amostras foram secas em estufas sob uma temperatura de até 50°C. Posteriormente, as amostras foram pulverizadas em graal de ágata, separando-se 30g de material de cada amostra. Esta quantidade foi colocada em um beaker contendo 200mL de água destilada e agitada por cerca de 5 minutos no ultra-som para uma melhor desagregação da amostra. Em seguida, as amostras foram peneiradas em peneira de 0,062mm para a retirada da fração mais grosseira. Após isso, as amostras foram levadas à centrifuga para separar a fração silte/argila, sob condições de 1000rpm durante dois minutos, para evitar a floculação do material adicionou-se pirofosfato de sódio (anti-floculante). O precipitado obtido (fração silte) foi retirado e levado à estufa e seco a uma temperatura de 50°C e posteriormente pesado. O material retido em suspensão (argila) foi posto novamente na centrifuga para precipitar sob condições de 2000 rpm, durante 10 minutos e em seguida levado a estufa sob temperatura de 50°C (evitam-se, com isso, a perda de água cristalina, ou seja, a água que faz parte da estrutura cristalina do mineral, pois alguns argilominerais podem perdê-la, quando aquecido à temperaturas próximas de 100°C).

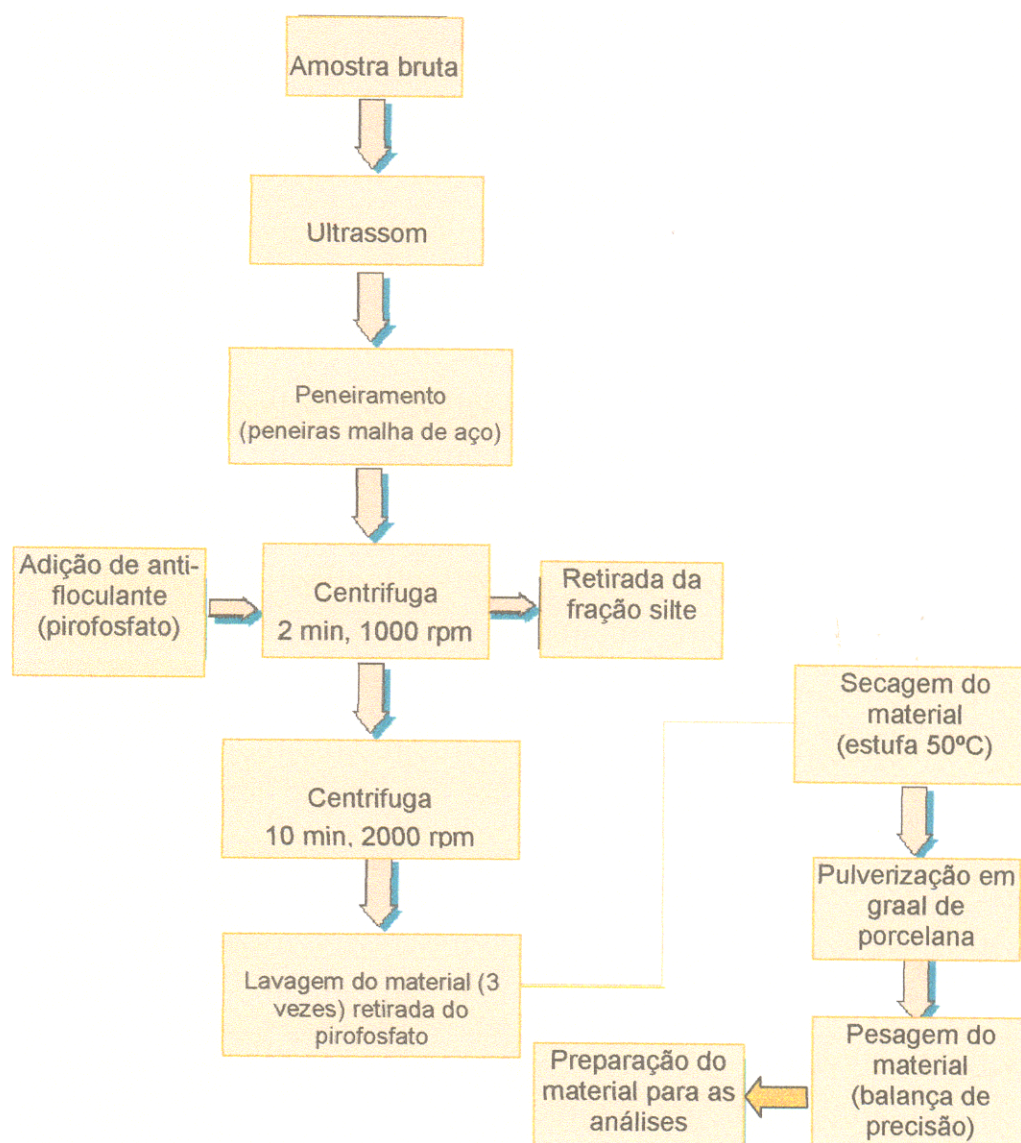


Figura 4.5: Fluxograma de preparação das amostras para as análises sedimentológicas, mineralógicas e químicas (Loring & Rantala, 1992).

4.2.1.2. Estimativa preliminar do teor de carbonatos

A determinação dos teores de carbonatos nas amostras foram realizadas com ácido clorídrico diluído (HCl a 10%) a frio. Em seguida, as amostras foram lavadas, secas e pesadas. Com a diferença entre os pesos antes e depois do ataque ácido, obteve-se o percentual de carbonato de cálcio na fração em questão (Loring & Rantala,

1992). As determinações foram realizadas no Laboratório de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da UFPA.

4.2.2. Procedimentos em análise química

4.2.2.1. Determinação de elementos maiores e menores

Foram determinados os percentuais de Si, Al, Fe, Ti, Mn, P, Ca, Mg, Na, K e perda ao fogo (P.F.) na tentativa de elaborar posteriormente uma tabela de composição centesimal dos argilominerais dominantes na fração selecionada. Os resultados estão sendo expressos em termos de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O (Jeffery, 1975).

Para a determinação dos elementos químicos, foi utilizada a metodologia clássica da gravimetria para o silício, utilizando o tetraborato de lítio como fundente misturando na amostra. Para os teores de Al_2O_3 , foi utilizado o método clássico da titrimetria através da complexação pelo EDTA, utilizando como indicador a ditizona.

Os métodos espectrofotométricos (absorção no visível) foram utilizados para a análise dos teores de fósforo (expresso em termos de P_2O_5), ferro (expresso em termos de Fe_2O_3) e titânio (expresso em termos de TiO_2) através do espectrofotômetro da marca Beckman, modelo DU-6, do Laboratório de Análises Químicas do CG-UFPA.

Para a determinação dos teores de ferro, foi utilizado o método de complexação com a ortofenantrolina em $\lambda = 510\text{nm}$; para os teores de fósforo o método de complexação pelo azul de molidênio em $\lambda = 830\text{nm}$; para os teores de TiO_2 o método de complexação através do peróxido de hidrogênio em $\lambda = 380\text{nm}$.

Para as análises de Ca, Mg, Na e K foram realizadas lavagem do material para retirada do excesso do material de influência salina (água do mar) que poderiam interferir em suas análises. As amostras foram lavadas por 3 vezes e secas em estufa a uma temperatura de 50°C .

As amostras NIII 01 e NIII 51 não possuíam material suficiente para fazer as lavagens para as análises de Na, K, Ca e Mg, logo não foram realizadas aberturas e análises para as respectivas amostras. Para efeito de suas composições centesimais os percentuais foram obtidos da diferença.

4.2.2.2. Extração e determinação de metais pesados (fase móvel)

Para determinação das concentrações da fração móvel dos metais pesados foi pesada uma alíquota de 1,0g da amostra. As amostras foram processadas em duplicatas para verificar a reprodutibilidade das análises. As amostras foram processadas de acordo com a metodologia de Duinker & Nolting (1976)⁸ *apud* Nolting *et al.* (1996), que segue um processo de lixiviação com HCl 0,1N durante um período de 24 horas sob agitação contínua na razão sólido/líquido de 1:20 (g/mL) à temperatura ambiente. Após isso, a solução foi deixada em repouso para a decantação dos sólidos em suspensão. Logo após, a solução foi filtrada em papel de filtro Whatman nº 44, de velocidade lenta à pressão ambiente. A fração filtrada foi transferida para balões volumétricos de 25mL, aferidas com solução de HCl (1%) e levadas a análise via espectrofotometria da absorção atômica para os elementos Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb e Mn.

Para os cálculos da porcentagem biodisponível utilizou-se da seguinte equação matemática (Souza *et al.* 1986⁹, *apud* Hatje (1996)):

$$\%BD = \frac{C_m}{C_t} \times 100$$

sendo

C_m - concentração da fase móvel do metal (4.1)

C_t - concentração total do metal na amostras.

Segundo o autor acima descrito, o percentual biodisponível é considerado relevante quando as suas concentrações ultrapassam um percentual de metais pesados superiores a 40%, na fração móvel (biodisponível), demonstrando que estes sedimentos apresentam características de poluição. Entretanto, se os valores forem inferiores a este percentual, provavelmente indicam apenas a mobilidade natural dos metais nos sedimentos analisados.

⁸Duinker, J.C. & Nolting, R.F. 1976. Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea Neth. J. Sea Res., 10: 71-102.

⁹Souza, C.M.M., Pestana, M.H.D.; Lacerda, L.D. 1986. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three along the Rio de Janeiro coast (Brazil). Sci. Tot. Environm., 58: 63-72.

Os elementos Cd e Pb, tiveram suas concentrações muito baixas, não se conseguindo resultados numéricos efetivos face à sensibilidade do aparelho; portanto, não se aparecem na Tabela de resultados.

4.2.2.3. Extração e determinação de metais pesados (fase total)

Para a determinação do conteúdo total foi pesada uma alíquota de 0,5g da amostra. As amostras, também, foram digeridas em duplicatas para verificar a reprodutibilidade das análises. Em seguida, foram processadas de acordo com o protocolo analítico modificado de Förstner & Wittmann (1983), adicionando-se ácidos fortes ($\text{HF}:\text{HClO}_4$). Esse é um método de solubilização que extrai quase completamente o teor de traços metálicos incorporados às estruturas cristalinas dos minerais. As amostras foram analisadas via espectrofotometria da absorção atômica para os elementos Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Cd e Pb.

Os metais pesados contidos nos sedimentos foram analisados segundo a espectrometria de absorção atômica, que é uma importante técnica para a determinação de metais pesados, em águas, sedimentos e outros tipos de matrizes, em geral. Este método envolve atomização das amostras, por uma chama ou uma fonte térmica e absorção, pelo elemento a ser dosado (Jeffery, 1975).

Os metais analisados neste trabalho foram cromo, ferro, titânio, manganês, zinco, níquel, chumbo, cobre, cádmio e cobalto. As determinações foram feitas por aspiração direta das soluções obtidas na extração da fração total em chama de ar/acetileno e acetileno/óxido nitroso.

As aparelhagens utilizadas, assim como as condições instrumentais estão listadas na Tabela A.7 (apêndice A).

4.2.2.4. Determinação de carbono orgânico e nitrogênio orgânico

O carbono orgânico foi analisado de acordo com Gaudette *et al.* (1974). Através desse método, 0,2 a 0,5 g de sedimentos secos e peneirados, são misturados com 10mL de solução de dicromato de potássio 1N e 20mL de ácido sulfúrico concentrado, em um frasco de Erlenmeyer de aproximadamente 500mL. Após um período de 30 minutos, a solução é diluída para volume de 200mL de água destilada, adicionando-se em seguida 10mL de ácido fosfórico 85%, 0,2g de fluoreto de sódio e 15 gotas de indicador difenilamina. A solução é titulada com solução de sulfato ferroso amôniaal 0,5N, resultando em uma cor verde amarronzada que progride para uma cor mais esverdeada e finalmente cinza-azulado. Neste ponto, a adição de 10 a 20 gotas de solução ferrosa muda a cor para um verde brilhante, e atingindo o ponto de virada. A equação 4.2 apresenta o cálculo utilizado para a obtenção da porcentagem do carbono orgânico (Gaudette *et al.*, 1979).

sendo

V_1 – volume da solução de sulfato ferroso
gasto na titulação da amostra;

V_2 - volume da solução de sulfato ferroso
gasto na padronização; (4.2)

0,003 – 12/4,000 (meq de carbono em
massa);

1.0N – normalidade de $K_2Cr_2O_7$ em mL;

m – massa da amostra em gramas.

Para a obtenção dos teores de matéria orgânica recorreu-se a equação numérica de ampla aceitação na literatura (EMBRAPA, 1997):

$$\%MO = \%C_{org} \times 1,724 \quad (4.3)$$

O N_{org} foi analisado pelo método de Kjeldahl, que é baseado na digestão com uma mistura de reagentes (H_2SO_4 , $CuSO_4$ e Na_2SO_4). O material orgânico é destruído e as demais formas de nitrogênio são convertidas em amônia. Quando a mistura digestora é feita em meio alcalino, a amônia é liberada (Aiken *et al.*, 1985). A amônia é removida por arraste, absorvida em solução e submetida a destilação por volumetria de neutralização. As reações envolvidas no processo são representadas na equação 4.3 (Vogel, 1992; Ohlweiller, 1974):

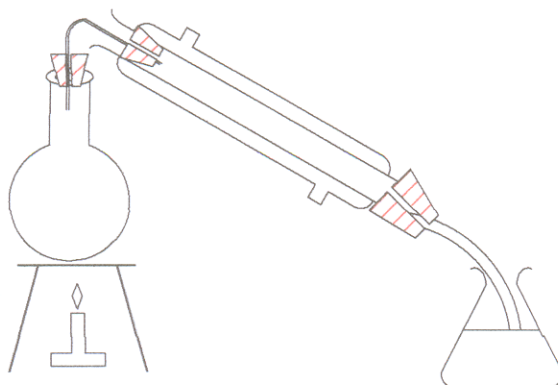
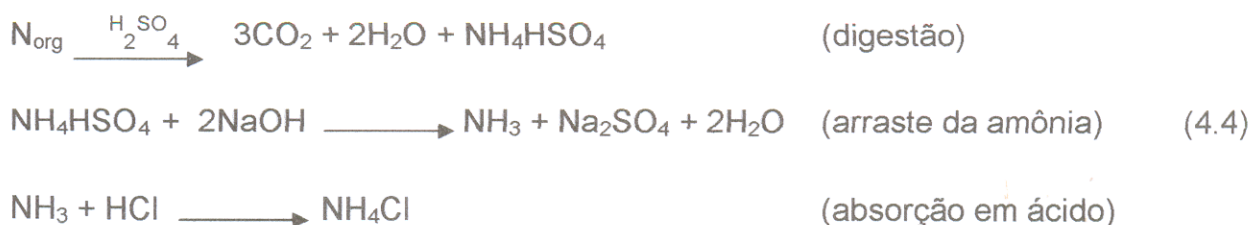


Figura 4.6: Esquema de análise utilizando a metodologia de Kjeldahl.

O cálculo utilizado para a determinação do N_{org} está representado pela formula matemática seguinte (EMBRAPA, 1979):

$$\%N_{org} = \frac{(V_A - V_B) \times f_A \times F \times 0,14}{P}$$

sendo

V_A - o volume da solução de NaOH gasto para titular a amostra;

V_B - o volume gasto para padronizar a solução branco;

f_A - o fator de correção;

F - o fator de correspondência N/proteína;

P - a massa da amostra em gramas.

4.2.2.5. Caracterização química da matéria orgânica e de carbonatos por espectroscopia de absorção no infravermelho

A caracterização da matéria orgânica está sendo aplicada pela técnica de espectroscopia no infravermelho que se baseia nos movimentos de torção, deformação, rotação e estiramento das ligações nas moléculas. Por interação da amostra com a radiação infravermelha, uma parte da radiação incidente é absorvida em determinadas frequências de vibração. A multiplicidade de vibrações que ocorrem simultaneamente origina um espectro de absorção complexo, característico dos grupos funcionais (orgânicos e inorgânicos) constituintes nas moléculas das substâncias químicas presentes nas amostras (Marel & Beutlspacher, 1976).

Foi utilizado 0,2 g de KBr e 0,0013 g da amostra pulverizada, confeccionou-se uma partilha pelo método de prensagem com 7 toneladas de pressão à vácuo, objetivando a remoção da umidade e auxiliando a prensagem; o aparelho utilizado foi de marca Perkin Elmer, modelo FT-IR 1760 X. Esse procedimento é descrito por Poppi & Talamoni (1992).

4.2.3. Procedimentos em mineralogia

Os minerais foram identificados por meio da difratometria de raios-X, com o uso do equipamento da marca Philips PW1050, controlado por um sistema PW3710, utilizando-se lâminas delgadas segundo o método do pó e a Tabela de Thorez (1976). Em resumo o método consiste em: desagregar as amostras de sedimentos de fundo em aparelho de ultrassom; peneirar as amostras com malhas de abertura 42 mesh; eliminar a matéria orgânica com H_2O_2 ; lavar com água destilada para evitar a interferência da H_2O_2 na análise; separar a fração argilosa, por centrifugação e então secar a 50°C; identificar os minerais argilosos contidos nas amostras através de suspensões que foram preparadas na razão de 2mg/L, em balão volumétrico; pipetou-se cerca de 2mL da solução sobre uma lâmina de vidro, onde o material que aderiu à lâmina foi submetido a difração de raios-X.

Na análise dos resultados, foram utilizados os programas de computador Diffac, Minerva, APD. No laboratório de raios-X pertencente ao CG-UFPA, efetuou-se as análises sob as seguintes condições de varredura: passo de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$; constante de tempo: 0,5s; sensibilidade: 1000 imp/seg; intensidade: 2×10^3 ; tubo anodo de cobre com $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54060$; monocromador: YES (grafite).

Os difratogramas são apresentados de acordo com o tipo de tratamento recebido, sendo orientada (OR), glicolada (GL) e aquecida (AQ)

Para a análise em forma glicolada (GL), deixou-se durante um período de 24h em dissecador contendo etilenoglicol e, após o contato, foi submetido à difração novamente. Segundo Brown (1972) e Thorez (1976), essa forma de tratamento da amostra leva a uma melhor detecção quantitativa e qualitativa dos minerais, servindo para observar a presença de minerais expansivos.

Para a obtenção em forma aquecida (AQ), as amostras, depois de analisadas na forma glicolada, foram submetidas a um aquecimento durante 3h a uma temperatura de 500°C (Brown *op cit*).

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PARÂMETROS FÍSICOS E FÍSICO-QUÍMICOS DAS ÁGUAS COSTEIRAS ADJACENTES À FOZ DO RIO AMAZONAS

A tabela 5.1 apresenta o tratamento estatístico para os parâmetros ambientais (T, S, OD, pH, material em suspensão e saturação OD) obtidos durante as operações.

A distribuição da temperatura na coluna de água variou na faixa de 26,13 a 28,9°C com valores relativamente elevados na superfície e apresentado um pequeno decréscimo com um aumento da profundidade. Em relação à distribuição vertical, as temperaturas diminuíram da superfície às camadas mais profundas sendo caracterizada com uma distribuição típica de baixas latitudes.

Flores Montes (1996) relata que a temperatura nas regiões tropicais apresenta valores elevados e grande estabilidade durante o ciclo sazonal, uma vez que depende grandemente do período e grau de insolação, variações meteorológicas, sendo estas condicionadas por períodos de maior ou menor nebulosidade.

Ryther *et al.* (1967) relataram que a temperatura superficial da água é quase constante durante o ano e provavelmente tem pequeno efeito na taxa de crescimento das diatomáceas.

A distribuição superficial da salinidade apresenta um gradiente próximo à costa, mostrando que a água fluvial é transportada até distâncias consideravelmente grandes da desembocadura no sentido NW, mesmo durante o período de descarga mínima do rio. Podendo-se notar ainda a influência da Corrente Norte Brasileira que transporta a massa de água proveniente do rio em direção NW. A distribuição vertical da salinidade na área costeira, apresentou águas menos salinas com uma menor densidade, acima das águas mais salinas e mais densas. Estando de acordo com Limerburner & Beardsley (1991),¹⁰ *apud* Geyer & Kineke (1995) que encontraram durante este período, valores de salinidade na plataforma continental interna de 24 e um aumento em direção ao mar aberto de 36.

¹⁰ Limerburner, R. & Beardsley, 1991. CCTD observations on the North Brazil shelf during a AMASSEDs, WHOI Tech. Rep., WHOI-91-11, 343pp., Wood Hole Oceanogr. Inst., Woods Hole, Mass.

Flores Montes (1996) descreve o oxigênio dissolvido como um componente químico de grande importância para os processos bioquímicos e biológicos, além de um importante indicador de áreas poluídas.

Ao se analisar o conteúdo de oxigênio dissolvido na coluna d'água, observa-se que na área costeira houve uma elevada variação, o que pode ser atribuído ao caráter não conservativo e/ou interativo do oxigênio dissolvido, decorrente da intensa participação deste gás nos processos físico-químicos da água e principalmente bioquímicos, resultantes da atividade metabólicas dos organismos (Moreira, 1994).

No meio ambiente marinho a camada superficial é geralmente saturada de oxigênio dissolvido, um fenômeno normal, em vista das águas superficiais estarem em contato direto com a atmosfera, podendo inclusive, ser encontrado um estado de supersaturação em virtude do processo fotossintético. No presente trabalho, o teor de oxigênio dissolvido e sua taxa de saturação na camada superficial, indicam que a área em estudo pode ser considerada como um ambiente de baixa saturação a supersaturação, de acordo com a classificação descrita em Macêdo & Costa (1978).

O pH está intimamente relacionado com o complexo de dióxido de carbono, este combina-se quimicamente com a água para formar H_2CO_3 , o qual por sua vez, reage para formar carbonatos e bicarbonatos. Estes compostos, agem como tampão, fazendo com que o pH varie entre 7,5 e 8,4 no meio ambiente marinho. Os valores encontrados na área costeira, apresentaram-se sempre alcalino, ficando os valores registrados dentro dos limites considerados por Angeli (1979)¹¹ *apud* Moreira (1994) como favoráveis à vida aquática.

A quantidade de material em suspensão variou de um mínimo de 0 g/L, sendo característico de área oceânica, e um máximo de 220 mg/L representativo das áreas mais costeiras influenciado pela descarga sedimentar ao longo da PCA. Esse material em suspensão (MÊS) favorece o aumento da massa sedimentar de fundo através dos fenômenos de floculação e deposição.

¹¹ Angeli, N. 1979. Influência de la polucion del agua sobre los elementos del plancton. In: PERSON, P. (Ed.). *La Contaminacion de las Aguas Continentales*. Madrid: Mundi-Prensa, 1979. p. 115-157

Tabela 5.1: Tratamento estatístico dos parâmetros ambientais coletados.

	T (°C)	S (ups)	pH	OD (mL/L)	MES mg/L	Saturação OD (%)
Mínimo	26,13	4,85	7,83	2,05	0,00	44,66
Máximo	28,90	36,55	8,41	5,92	220	118,88
Média	27,85	30,04	8,09	4,31	65,83	89,59
D. Média	0,54	6,59	0,11	0,67	74,44	12,90
D. Padrão	0,68	8,57	0,13	0,92	90,20	17,99

Obs. (1) D. Média (desvio da média); D. Padrão (desvio padrão).

5.2. ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SISTEMA ÁGUA-SEDIMENTO

5.2.1. Troca iônica e adsorção

Um grande número de materiais com uma ampla área superficial, particularmente os argilominerais, hidróxidos de ferro, bem como substâncias orgânicas, são capazes de sorver os cátions em solução e liberar uma quantidade equivalente de outros cátions para as soluções. Os mecanismos que resultam em troca iônica são baseados nas propriedades sorptivas de sítios catiônicos carregados positivamente (SiOH^+ , AlOH_2) e grupos AlOH em argilominerais, grupos FeOH em hidróxidos de ferro, carboxilas e grupos fenólicos em substâncias orgânicas, em cátions carregados positivamente (Förstner & Wittmann, 1983).

O total de cátions trocáveis (incluindo H^+) constitui a capacidade de troca iônica (CTC), expressa em miliequivalentes (meq) por 100g de material. Quanto maior for a área específica, mais elevada será a CTC do material considerado. Assim, por exemplo, a caulinita, de menor área específica, apresenta CTC variando da ordem de 3 a 15 meq/100g, enquanto que a montmorillonita, de maior área específica, exibe uma maior CTC, de 80 a 120 meq/100g. valores intermediários aparecem para a illita (10-40 meq/100g) e clorita (20-50 meq/100g) (Förstner & Wittmann, 1983).

A CTC de uma substância orgânica é particularmente alta, especialmente em ácidos húmicos (Forstner & Wittman, 1983).

As afinidades dos cátions para as suas trocas aumenta dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e atinge máximos para os metais pesados (Forstner & Wittman, 1983).

Jenne (1976)¹² apud Förstner & Wittmann (1983) propôs que o mais significativo papel dos argilominerais em adsorver metais traços em sedimentos está no fato de ter um substrato mecânico para a precipitação e floculação de minerais orgânicos e secundários. Entre os grupos de substâncias os óxidos/hidróxidos de ferro e manganês mostram, particularmente, uma forte afinidade com os metais traços, onde essa afinidade envolve mecanismos de adsorção e coprecipitação.

Neste trabalho serão discutidos oportunamente (na abordagem sobre correlações lineares) aspectos relacionados com a troca iônica e adsorção envolvendo argilominerais, oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn e matéria orgânica associada aos sedimentos pelíticos coletados na plataforma continental do Amazonas.

5.2.2. Adsorção e coprecipitação em óxido/hidróxidos de ferro e manganês

Os óxidos/hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, particularmente sob condições redox sensíveis de ferro e hidróxidos de manganês e sob condições oxidantes, constituem significantes fontes de metais pesados para ambientes aquáticos. Esses óxidos/hidróxidos facilmente adsorvem ou coprecipitam cátions e ânions; até mesmo uma baixa percentagem de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e MnO_2 influencia o controle da distribuição dos metais pesados em ambientes aquáticos. Sob condições redox, os metais pesados são facilmente mobilizados, a acumulação dos óxidos/hidróxidos de Fe e Mn pode atuar como fonte de metais dissolvidos em águas naturais.

Segundo Förstner & Wittmann (1983), os mecanismos de sorção dos óxidos/hidróxidos de metais pesados tem sido bastante observados, tal como, na interação do Pb com hidróxidos de Fe. O Pb é incorporado nas camadas mais externas na estrutura dos hidróxidos e os íons hidrogênio são trocados, dessa forma, o Pb exibe uma forte afinidade com os grupos hidroxilas de cristais FeOOH .

Considerando os resultados analíticos para os sedimentos pelíticos coletados para este trabalho, serão considerados esses aspectos na discussão envolvendo

¹² Jenne. E.A. 1976. Trace element adsorption by sediments and soil-sites and processes. Symposium on molybdenum, New York. 2: 425-553.

correlações entre os diversos componentes (metais pesados e ocorrência apreciável de Fe e Mn).

5.3. COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS COLETADOS

O alto conteúdo de silte é característico da maioria das amostras, sendo que os pontos NII 74 e NIII 01 (Figuras C.10 e C.1 – apêndice C) apresentaram as maiores percentagens 91 e 89,29% respectivamente. Os pontos NII 78 e NIII 01, 17 e 32 apresentaram percentagens de areia iguais ou muito próximos a 0% (0, 0,79, 0,22 e 0,56, respectivamente) indicando locais de baixa energia, onde os processos de sedimentação foram favorecidos, principalmente na região costeira. O ponto NII 97 (Figura C.7 – apêndice C) exibiu as maiores quantidades de areia (superiores a 90%), demonstrando um empobrecimento de sedimentos fluviais nestes locais, com uma menor influência das águas provenientes do rio Amazonas e seus tributários. A Tabela 5.2 mostra a somatória silte+argila (representando o material mais fino) para as amostras analisadas. As amostras localizadas a NW do rio Amazonas demonstraram ser dominadas por uma sedimentação silto-argilosa, onde a concentração de areia não ultrapassa 10%, sendo a única exceção a amostra NIII 37 (34,53%) (Figura C.6 – apêndice C).

As amostras localizadas na foz do rio Amazonas são caracterizadas por um material mais grosseiro, onde geralmente apresentam um teor de areia mais elevado, com teores de silte/argila que não ultrapassando 10% .

Os resultados obtidos na análise da composição sedimentológica das amostras, demonstram que a classe textural exerce uma influência direta nos níveis de concentrações dos metais de transição estudados, visto que a composição argilosa presente na maioria das amostras tende a adsorver os metais estudados como íons positivos, devido às argilas apresentarem uma maior área superficial, proporcionando os fenômenos de adsorção, enquanto na composição arenosa, os metais tendem à lixiviação, através de percolação de fluidos ou de outros fatores produzidos pelo intemperismo atuante no continente. Os resultados estão demonstrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Composição granulométricas realizadas das amostras brutas.

AMOSTRAS	Prof. (m)	% Areia	Silte+Argila	CaCO₃
NIII 01	14	0,79	93,09	0,68
NIII 17	10	0,22	83,58	2,75
NIII 19	14	8,4	91,6	2,32
NIII 31	31	7,7	92,2	1,26
NIII 32	45	0,56	78,5	2,23
NIII 37	36	34,53	63,26	1,79
NIII 51	21	10,3	80,69	4,91
NII 57	13	22	78	3,45
NII 60	22	46	54	2,5
NII 74	37	2	98	2,43
NII 78	26	0	100	2,57
NII 79	22	3	97	2,75
NII 80	37	4	96	2,82
NII 97	16	63	34	7,14
NII 98	22	67,71	38,39	2,80
NII 99	21	46	54	2,59

Neste trabalho, com relação ao compartimento de fundo, constatou-se que os sedimentos superficiais coletados em parte dessa plataforma continental podem ser considerados como sítio de ocorrência natural de metais pesados possivelmente em virtude de uma grande quantidade de sedimentos finos, que se depositam em áreas de menor profundidades e vários processos geoquímicos, que ocorrem nesta porção sedimentar. Esses sedimentos são transportados e depositados pelo sistema de dispersão amazônico, e são distribuídos e retrabalhados em função dos vários parâmetros oceanográficos que ocorrem nessa plataforma continental, tais como o regime do rio Amazonas (cheia e vazante), ventos, correntes das guianas, correntes geostróficas, correntes de maré e Corrente Costeira Norte, que provavelmente provocam uma distribuição diferenciada de sedimentos em parte dessa plataforma continental (Kuehl *et al.*, 1996).

Os sedimentos de fundo coletados para a região de estudo indicaram a dominância de sedimentos litoclásticos, que segundo Larssoneuar *et al.* (1982) têm valores menores que 30% de CaCO_3 .

Segundo Silva (1993), os sedimentos arenosos superficiais da PCA (foz do Amazonas) entre o rio Pará e o cabo Cassiporé, são constituídos por areias siliciclásticas a carbonáticas, sendo esta última constituída por uma mistura de fragmentos de echinodermas, brachiópodes, moluscos, foraminíferos e espículas.

Nas áreas de baixa acumulação de carbonatos, os sedimentos não-esqueletal são encontrados. Milliman & Meade (1983) advogam que os componentes que contribuem para os carbonatos na PCA são uma função da textura sedimentar e conteúdo de carbonatos. Ainda para esses autores, na plataforma continental interna, há presença de lama com baixos teores de carbonatos, contendo bivalves associados com uma menor quantidade de foraminíferos bentônicos. Já para os sedimentos da plataforma continental externa, existe uma maior quantidade de organismos bentônicos, elevando o conteúdo deste carbonato. As condições da águas turvas, com forte predominância de material em suspensão, causadas pelos rios Amazonas e Pará, além da forte deriva da Corrente Costeira Norte do Brasil para noroeste, constituem uma importante barreira para sedimentação biogênica na PCA.

5.4. IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Os difratogramas mostram que há uma homogeneidade qualitativa em todas as amostras, ou seja, os minerais se comportam de forma similar, podendo notar-se também uma variação na intensidade dos picos de quartzo, ou seja, amostras com uma maior porcentagem de sílica possuem picos mais intensos. Isso pode ser verificado nas Figuras A1-A16 (apêndice A) que representam os difratogramas em suas várias formas de análise.

Para a identificação dos argilominerais, procedeu-se análises em diferentes condições, sendo orientada (OR), tratada com etilenoglicol (EG) e sob aquecimento (AQ) na tentativa de esclarecer a ocorrência na fração inferior a 2 micra.

Nesses sedimentos de fundo aqui estudados, observou-se uma predominância dos minerais caulinita (K) e illita (I) com esmectita (S) em menor teor, além de picos de quartzo (Q) e traços de clorita (C), além das reflexões referentes a calcita.

Nas lâminas orientadas foram observados picos a 7 Å e 3,6 Å que são características de caulinita; 15,3 Å, que é característico de esmectita; picos a 10 Å, 5 Å e 3,3 Å, que são característicos de illita; e também picos de 3,34 Å e 4,26 Å, que são característicos de quartzo.

Nas lâminas tratadas com etilenoglicol foi observado o deslocamento dos picos de 15 Å para aproximadamente 18 Å, característico de minerais expansivos, no caso esmectitas. Sob essa condição os demais minerais não sofreram variação estrutural.

As lâminas aquecidas tiveram comportamentos bastantes expressivos. Os picos de caulinita desapareceram e os de esmectitas sofreram processos de desidratação, retrocedendo para aproximadamente 14 Å, confirmando as análises prévias.

Esse fenômeno observado em relação ao pico de 14 Å é comum entre os minerais interestratificados, tal como illita/esmectita.

Nas regiões tropicais com estações secas e úmidas alternadas, a hidrólise é acentuada e os minerais primários libertam determinados elementos químicos, como K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si com mobilidade diferenciada que em certas circunstâncias podem recombinar-se a formar minerais argilosos de neoformação (casos da caulinita e esmectita) (Gomes, 1988).

Gomes (*op cit.*) ressalta que a illita pode formar-se a partir da combinação de íons em solução resultante da meteorização ou da ação hidrotermal sobre os aluminossilicatos quer sejam filossilicatos (micas, cloritas, esmectitas ou caulinitas) ou não (feldspatos, piroxênios, anfibólios, etc.). Esse grupo também pode ser herdado por processo de liberação de micas pré-existentes, como ainda formar-se por transformações diagenéticas que implica, na reconstituição da sua estrutura própria, através da fixação de K na estrutura de outros minerais argilosos.

As esmectitas desenvolvem-se bem nos produtos de meteorização de rochas básicas (basaltos, dioritos, anortositos, gabros), e ainda neoformadas em bacias sedimentares de zonas aplainadas, a partir de soluções alcalinas arrancadas de rochas como resultado da lixiviação (Gomes, *op cit.*).

As cloritas podem ser originadas pela divisão mecânica de cloritas pré-existentes em xistos cloríticos ou de micas cloritizadas fazendo parte de rochas ígneas. A clorita pode também resultar da transformação diagenética de minerais argilosos com estruturas expansivas, tais como, esmectitas (não vermiculita), como também pode ser resultado da ação meteórica da illita (Gomes, *op cit*).

Rios tributários em áreas tropicais de baixa elevação carregam predominantemente caulinita; neste caso grandes quantidades dos sedimentos suspensos possuem um diâmetro de $<2\mu$. Por outro lado, os tributários derivados de regiões montanhosas carregam material mais variado, de área granulométrica maior, correspondendo à fração silte-argila.

Segundo Gibbs (1967) a composição dos sedimentos em suspensão do rio Amazonas é dominado por minerais derivados de rochas e solos de origem da cadeia montanhosa dos Andes.

5.5. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS

5.5.1. Elementos maiores e menores

Os teores dos elementos maiores e menores expressos em termos de seus óxidos podem ser observados na Tabela 5.3 onde são mostrados também os dados estatísticos básicos para as análises.

As condições instrumentais de análise, bem como, os procedimentos analíticos e as referências podem ser observados na Tabela A.7 (apêndice A).

- Silício (em termos de SiO_2)

As concentrações de silício variaram de um máximo de 79,51% a um mínimo de 49,26% para as amostras NII 98 e NIII 51, respectivamente, tendo em média 60,37%. Essas concentrações de silício são partemente derivadas dos argilominerais presentes, da sílica na forma de quartzo onde foi detectado pelos difratogramas e da sílica amorfa não identificada pelos difratogramas, mas inferidas nas análises químicas. As Figuras de B.1 a B.16 (apêndices) mostram os difratogramas com as reflexões características.

- Alumínio (em termos de Al_2O_3)

As concentrações de Al variaram de um mínimo de 7,79% até um máximo de 23,45% nas estações NII 98 e NIII 01 respectivamente, tendo uma média igual a 17,36%. Em tese esses valores são devido a presença de argilominerais, principalmente a caulinita, que é o principal contribuinte de Al para os sedimentos.

Em sedimentos marinhos, o Al dissolvido pode reagir com os oxi-hidróxidos de Fe e pode ser também complexado pela matéria orgânica (Mackin & Aller, 1986). As relações de concentração de Al e Si são encontrados em sedimentos costeiros e águas com baixos conteúdos de Fe dissolvido (Mackin & Aller, *op cit*).

O Al é o constituinte maior e não reativo dos argilominerais, que constituem a maior parte do material em suspensão e sedimentos, e este elemento na forma de taxa de elemento/taxa de Al, por comparação, torna-se possível a determinação de que se os processos estuarinos causam o enriquecimento de certos elementos terrígenos relativos ao material em suspensão (Sholkovitz & Price, 1980).

O Al em solução pode ser parcialmente estabilizado em complexos orgânicos, podendo precipitar no forma de óxidos hidratados, particularmente em ambiente estuarino de alto pH ou poderá reagir com o silício para formar aluminosilicatos hidratados. As razões elemento/Al podem delimitar a influência da descarga fluvial no mar devido as concentrações de Al particulado nas águas dos rios serem muito superiores as da água do mar (Coutinho, 1979).

As distribuição das concentrações de Al e K estão relacionadas com o intemperismo das rochas ricas em feldspatos.

- Titânio (em termos de TiO_2)

O Ti apresentou-se em pequenas concentrações com um mínimo de 0,41% e um máximo de 1,23% nas estações NII 97 e NIII 01, respectivamente, apresentado uma média de 0,96%.

Parte desse Ti pode estar incorporado na matriz mineralógica dos argilominerais, principalmente devido ao seu raio iônico ser aproximadamente igual ao

do Mg, facilitando os processos de troca iônica entre o Ti e o Mg das esmectitas, onde teoricamente o Ti poderia tomar o lugar do Mg na camada octaédrica.

O Ti pode ser também incorporado aos sedimentos em minerais, tais como, ilmenita, rutílo, anatásio, esfero, biotita, anfibólios e piroxênios. Sua maior presença nos sedimentos pelíticos é explicada pela interação da argila com amorfos, bem como pela possibilidade de serem incorporados dióxidos de Ti em formas finamente disseminadas durante o intemperismo (Andrade & Patchineelam, 1999).

- Magnésio (em termos de MgO)

O Mg teve seus limites de máximo igual a 0,13% nas estações NIII 17, 19 e NII 60 e mínimo igual a 0,05% na estação NII 97, tendo um valor médio de 0,09% (tabela 5.3). O Mg teve boas correlação todos os metais pesados estudados e com o potássio, não tendo boas correlações com o sódio e cálcio.

- Potássio (em termos de K₂O)

O K teve seus limites de máximo igual a 3,54% nas estações NII 79 e mínimo igual a 1,04% na estação NII 97, tendo um valor médio de 2,49% (tabela 5.3).

Assim como o Al, o potássio é derivado do intemperismo das rochas constituídas principalmente por feldspatos.

- Cálcio (em termos de CaO)

O Ca apresentou concentrações de 0,36% a 4,0% nas estações NIII 31 e NII 97, respectivamente, onde teve como valor médio 0,97%.

Esse Ca pode estar associado, também, aos argilominerais ilíticos e pela calcita que foram identificados pelos difratogramas de raios-X.

A calcita, precipita-se por mudanças físico-químicas ou por processos vitais dos organismos, sendo que a aragonita se converte em calcita, que é a forma mais estável (Andrade *et al.*, 1979).

Segundo Song & Muller (1999) a mineralização da matéria orgânica libera o CO₂ e NH₃ da água intersticial dos sedimentos. Esse processo pode mudar o equilíbrio

químico (adsorção/desorção de Ca e Mg) e conseqüentemente controlar a distribuição dos elementos entre a água e o sedimento.

A tabela 5.3 mostra os resultados analíticos dos elementos maiores e menores para as amostras em estudo. Para as amostras NIII 01 e 51 os percentuais de CaO foram obtidos por diferença devido a perda de material na hora do processamento.

Tabela 5.3: Percentual dos elementos maiores e menores em termos de seus óxidos nas amostras em estudo.

Amostras	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%MnO	%CaO	%MgO	%Na ₂ O	%K ₂ O	P.F.	Total
NIII 01	51,8	23,45	7,65	1,23	0,08	0,14	0,38	0,10	2,18	2,9	10,09	100
NIII 17	52,68	20,62	8,33	1,13	0,02	0,13	1,54	0,13	1,31	3,48	9,44	98,81
NIII 19	54,01	19,15	7,52	1,11	0,05	0,13	1,3	0,13	2,41	2,83	9,65	98,29
NIII 31	54,63	20,96	7,5	1,08	0,03	0,11	0,71	0,08	2,75	2,4	8,25	98,5
NIII 32	55,74	18,9	7,47	1,14	0,05	0,1	1,32	0,11	2,07	3,17	7,8	97,87
NIII 37	63,17	17,1	5,42	1,04	0,05	0,08	1,8	0,09	2,17	2,63	7,2	100,75
NIII 51	49,26	22,7	9,25	0,67	0,12	0,06	2,75	0,09	2,31	3,2	10,2	100,61
NII 57	69,11	13,75	4,44	0,8	0,01	0,05	1,93	0,06	2,69	1,22	6,42	100,48
NII 60	65,35	13,28	4,84	1,13	>0,01	0,12	1,4	0,13	3	3,24	7,5	99,99
NII 74	56,42	19,92	6,8	1,17	0,06	0,09	1,35	0,09	2,17	2,75	9,2	100,02
NII 78	57,83	18,68	6,55	1,08	0,03	0,09	1,42	0,09	2,72	2,9	8,81	100,2
NII 79	56,39	19,84	7,11	1,08	0,05	0,09	1,54	0,10	2,83	3,54	8,63	101,2
NII 80	53,5	21,19	7,42	1,02	0,03	0,07	1,58	0,10	2,36	3,18	9,52	99,97
NII 97	74,03	8,76	3,13	0,41	0,01	0,03	4	0,05	1	1,04	7,50	99,96
NII 98	79,51	7,79	3,55	0,51	>0,01	0,04	1,58	0,07	1,08	1,12	4,72	99,97
NII 99	72,42	11,64	5,18	0,74	0,01	0,06	1,45	0,06	2,87	1,3	5,52	101,25
Média	60,37	17,36	6,39	0,96	0,04	0,09	1,63	0,09	2,25	2,49	8,15	-
D. Médio	7,67	3,98	1,47	0,21	0,02	0,03	0,50	0,02	0,52	0,76	1,30	-
Mínimo	49,26	7,79	3,13	0,41	0,01	0,03	0,38	0,05	1	1,04	4,72	-
Máximo	79,51	23,45	9,25	1,23	0,12	0,14	4	0,13	3	3,54	10,2	-
D.Padrão	9,103	4,843	1,757	0,251	0,030	0,03	0,81	0,027	0,671	0,919	1,61	-

Obs: P.F. (perda ao fogo)

5.5.2. Metais pesados

- Ferro

As concentrações de Fe em seus limites mínimo e máximo (em termos de seus óxidos), determinados foram de 3,13 a 9,25% nas estações NII 97 e NIII 51 (Tabela 5.3), respectivamente, o valor médio para essa fração foi de 6,39%.

Na fração geoquímica móvel, os valores variaram de um mínimo 0,18% a um máximo de 1,23%, nas estações NIII 51 e NIII 17 respectivamente, com média foi de 0,55% (Tabela 5.4).

O percentual médio obtido do Fe (em termos elementar) nas amostras de sedimentos com relação ao conteúdo total foi de 16,26%, apresentando um máximo de 39,05% e mínimo de 6,11%, o que revela a característica natural deste metal neste sedimento. O comportamento do ferro em suas frações pode ser verificado através da Figura D.4 (apêndice D).

O valor médio obtido de Fe na fração total (Tabela 5.4), está de acordo com o teor médio determinado por Andrade & Patchineelam (2000), de $4,52 \pm 0,31\%$, em estudos realizados na costa amapaense. Verificou-se que o teor médio determinado está dentro do intervalo de 2,85 a 4,58%, obtido por Gonçalves (1997) em sedimentos provenientes do rio Amapari, (Serra do Navio/AP), e também ficou próximo do valor médio determinado por Siqueira & Braga (1999) de 3,22% em sedimentos da foz do rio Amazonas.

A concentração desse elemento encontrado nos sedimentos superficiais da plataforma continental pode estar associada ao transporte de partículas muito finas que escapam a partir da área de influência do rio Amazonas, Pará e outros rios, sendo posteriormente depositadas pelos processos de adsorção e/ou co-precipitação, associadas com minerais de argila e/ou transportadas na forma de complexos orgânicos de origem planctônica ou terrígena para a plataforma continental.

Uma maior concentração de Fe verificada na fração total, com relação a fração móvel nos sedimentos amostrados, indica que o transporte deste elemento ocorre agregado às partículas cristalinas dos sedimentos. Este fato está de acordo com estudos de Gibbs (1977b), onde com qual advoga que o Fe é transportado pelo rio

Amazonas nas fases de partículas cristalinas e camadas de óxido/hidróxido de metal, nos materiais particulados e em suspensão.

Segundo Aller *et al.* (1986) e Patchineelam *et al.* (1991), a distribuição do Fe na PCA, pode estar relacionada com sua presença em minerais autigênicos, como a siderita (FeCO_3), este fato é corroborado com citação clássica de Krauskopf (1971), que parte do Fe carregado para o mar é precipitado em águas rasas, sob forma de óxido de Fe, onde a água é oxidante, ou, sob a forma de siderita ou pirita, nas águas mais redutoras dos sedimentos de fundo ou próximo ao fundo.

Para Andrade & Patchineelam (1999), a bacia Amazônica sofre intenso processo de intemperismo, havendo formação de laterítas. O processo laterítico produz na bacia Amazônica camadas de oxi-hidróxidos de Fe e argilas pobres em cátions (Rude & Aller, 1989). O rio Amazonas acaba por transportar 82% desse Fe total das lateritas em suspensão, carreando inúmeros elementos-traço a elas associadas (Melfi & Carvalho, 1983).

De acordo com Patchineelam *et al.* (1991), a interface água doce/água salgada na PCA, a formação de partículas autigênicas sobre os minerais detríticos é um fenômeno importante; o Fe na zona de mistura pode ser precipitado como hidróxido nas superfícies das partículas ou estar complexado a MO. A formação de grandes quantidades de crosta ferruginosas e lateríticas, como também de jazidas de Mn no subsolo da região Amazônica foi sugerido por Ottmann (1959), para explicar a grande quantidade de Fe/Mn, que forma uma película marron, sobre uma certa quantidade de areia em sedimentos de fundo coletados pelo NOc "Almirante Saldanha" na região da desembocadura da PCA.

Na extração geoquímica do Fe nos sedimentos amostrados, houve um predomínio da fração total sobre a fração móvel, provavelmente devido a baixa mobilidade deste elemento neste ecossistema.

O pH alcalino, determinado na coluna de água, principalmente adjacente às coletas de sedimentos, esteve acima do pH de hidrólise desse metal, o que indica que o Fe é provavelmente precipitado quando no estado de oxidação Fe^{3+} , dando origem aos óxidos amorfos e hidratados, predominantemente a goetita. Para Förstner & Wittmann,

(1983), o Fe é considerado moderadamente móvel como Fe^{2+} , pouco móvel como Fe^{3+} , ainda precipita como oxi-hidróxidos em pH acima de 3.

- Manganês

As concentrações mínima e máxima determinadas na fração mobilizável, foram de 97 a 733 ppm, nas estações NII 97 e NIII 17, respectivamente (Tabela 5.4), com média de 360,75 ppm. Para a fração geoquímica total, os valores mínimo e máximo, foram de 198 a 939 ppm, nas estações NII 97 e NIII 19, respectivamente, com média de 612,281 ppm (Tabela 5.4). O comportamento do Mn em suas frações nos sedimentos da área de estudo pode ser verificado através da Figura D.6 (apêndice D).

Com relação ao percentual médio biodisponível foi de 56,7 %, com mínimo de 20,75 % e máximo de 82,64%, respectivamente (Tabela 5.4). Isso mostra que o elemento é bastante biodisponível para a biota marinha.

Com relação ao Mn, o valor médio na fração móvel foi de $360,75\mu\text{g.g}^{-1}$ (ver Tabela 5.4). Este valor relativamente alto para fração móvel, sugere que este metal assume grande mobilidade no seu transporte. Teores de Mn determinados por Santos & Faria Jr (1991), em sedimentos costeiros na fração móvel na costa do Estado do Amapá, (média de $436,25\mu\text{g.g}^{-1}$, mínimo e máximo de 60 e $896\mu\text{g.g}^{-1}$), percebe-se que o valor médio determinado por esses autores é bastante próximo ao determinado neste trabalho nesta fração.

O fato é que o Mn é um elemento que assume uma grande mobilidade em ambiente supergênico, devido a sua dinâmica de oxi-redução. Segundo Solomons & Forstner (1984), o Mn tende a precipitar como óxido hidratado sob condições oxidantes. Estudos realizados por Barcellos *et al.* (1991), no Saco de Engenho, no litoral do Estado do Rio de Janeiro; Fernandes *et al.* (1987), no rio Arroio Pavuna, no Estado do Rio de Janeiro; De Paula & Lacerda (1991), no rio Madeira no Estado de Rondônia e Cavalcante (1991), na PCA, encontraram também um percentual elevado do Mn na fração móvel.

O valor médio de Mn na fração total foi de $612,28 \pm 199,246\mu\text{g.g}^{-1}$ (ver Tabela 5.4). Em sedimentos provenientes do rio Madeira, analisados por De Paula & Lacerda (1991), foram encontrados valores de Mn variando de 401 a $2.640\mu\text{g.g}^{-1}$. Já os

sedimentos analisados por Gonçalves (1997), provenientes do rio Amapari, na Serra do Navio (AP), foram obtidos valores no intervalo de 544 a $1.377\mu\text{g.g}^{-1}$. O valor médio determinado neste trabalho encontra-se dentro do intervalo dos teores determinados pelos autores citados. Entretanto, o valor médio obtido encontra-se acima do teor determinado por Siqueira & Braga (1999), de $460,08\mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos provenientes da foz do rio Amazonas e abaixo do valor citado por Förstner & Muller (1974)¹³ *apud* Solomons & Förstner (1984), para sedimentos do rio Reno (Alemanha), a qual obteve teor na ordem de $960\mu\text{g.g}^{-1}$. Quando se compara com valor de referência de folhelho padrão de $850\mu\text{g.g}^{-1}$, segundo Turekian & Wedephol (1961), o resultado médio encontrado ficou abaixo do valor citado por este autor.

O Mn apresentou um comportamento bastante similar ao de Fe na sua distribuição, em termos de percentual de biodisponibilidade para biota, entretanto, o Mn por ser um elemento muito sensível às condições redox, apresentando uma elevada mobilidade na fração geoquímica móvel (biodisponível), para assimilação pela cadeia trófica neste compartimento amostrado. Segundo Gibbs & Konwar (1986), existe um padrão de comportamento para explicar o enriquecimento de sedimentos pelágicos em Mn, em comparação com os níveis do metal em rochas continentais ou sedimentos estuarinos. Este padrão de comportamento pode ser entendido pela redução do Mn^{4+} a Mn^{2+} e do Fe^{3+} a Fe^{2+} , em sedimentos com características redutoras, sendo o processo mais eficiente para Mn do que para o Fe, estas espécies, ao serem reduzidas migram no sedimento através da água intersticial, retornando ao meio aquático. Caso as condições no meio aquático sejam redutoras, os metais permanecem em solução, caso contrário, tornam a se oxidar, reprecipitando na camada superior do sedimento, ou permanecem em suspensão associados a partículas, principalmente nas frações correspondentes ao oxi-hidróxidos de Fe e Mn (Gibbs & Konwar, 1986).

¹³ Forstner, U & Muller, G. 1974. Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Springer Berlin Heidelberg. New York, 255p.

Tanto o Fe como o Mn cumprem um importante papel nos processos de adsorção (sorção física), precipitação e co-precipitação da maioria dos metais pesados. Os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn podem estar presentes nos sedimentos na forma de material amorfo ou cristalino, e estes oxi-hidróxidos de Fe e Mn apresentam grande umidade, são muito reativos, tendo uma tendência a ocorrer como membrana revestindo os sedimentos. Segundo Araújo *et al.* (1999), a fixação de metais por oxi-hidróxidos de Fe e Mn, pode ser desestabilizada por modificações envolvendo reações de pH e Eh, favorecendo a liberação desses metais nocivos para coluna de água e conseqüentemente para biota associada. De acordo com Patchineelam (1999), os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são carregadores importantes de numerosos elementos menores e traços, uma vez que seus ciclos podem influenciar decisivamente a química da sedimentação marinha durante os processos diagenéticos. Para este autor o rio Amazonas descarrega anualmente cerca de um bilhão de toneladas de sedimentos no oceano Atlântico e uma porção desta descarga sedimentar encontra-se altamente intemperizada, contendo grandes quantidades de óxidos reativos com os de Fe e Mn, além de outros metais pesados associados a estes óxidos.

O Mn encontra-se, muitas vezes, incorporado em certos minerais, tais como biotita e hornblenda, nas posições de outros elementos de mesma carga e de tamanho semelhante (p. ex. Fe). O Mn mostra a maior variedade de estados de oxidação de todos os elementos, indo do (3+) a (7+). O estado (7+) é o mais estável e mais comum. Segundo Lacerda (1983), as principais formas do Mn são os óxidos; é solúvel em ácidos minerais e em soluções aquosas de sódio e bicarbonato de potássio. Krauskopf (1971) advoga que o comportamento sedimentar do Mn é análogo ao do Fe, o metal é dissolvido a partir de seus compostos em rochas ígneas, sob a forma de Mn^{2+} e persiste nesta forma, enquanto a solução for ligeiramente ácida e não tão oxidante. A precipitação pode ocorrer sempre que o pH aumenta, desde que o carbonato ou silicato presentes esteja em concentrações suficientemente altas. Pode também ocorrer a formação de sulfetos ou hidróxidos se o Eh for muito baixo (Krauskopf, *op. cit.*).

- Crômio Total

As concentrações mínima e máxima determinadas na fração móvel, foram de 0,4 e 3 ppm, nas estações NII 60 e NII 97, respectivamente (tabela 5.4). O valor médio

para a fração móvel, foi de 1,15 ppm. Na fração geoquímica total, o valor de mínimo e de máximo, foi de 25 e 79 ppm, nas estações NII 98 e NIII 01 respectivamente. O valor médio para esta fração total, foi de 54,94 ppm. A Figura D.5 (apêndice D) mostra o gráfico de distribuição do Cr em suas fases nas amostras de estudo.

De forma genérica, o Cr apresentou um baixo percentual biodisponível para biota e valores relativamente iguais na fração geoquímica móvel, com média de 2,48%, com 0 e 11,54% de mínimo e máximo respectivamente (Tabela 5.4). Há uma diminuição nos teores de Cr, tanto na fração móvel e total, nos sedimentos analisados, quando ocorre um afastamento das áreas fontes (sistema fluvial do Amazonas). Para o metal Cr, o teor médio determinado de 4,3 ppm na fase móvel (Tabela 5.4), ficaram abaixo das concentrações de mínimo, máximo e a média determinada por Santos & Faria Jr. (1991), na fase móvel em sedimentos costeiros do Estado do Amapá (8; 17 e $12\mu\text{g.g}^{-1}$).

Comparando a média de Cr na fração geoquímica total avaliada neste estudo ($54.94 \pm 14,20$ ppm), com o teor médio determinado por De Paula & Lacerda (1991), em sedimentos fluviais do rio Madeira ($52\mu\text{g.g}^{-1}$), nota-se que a média de Cr determinado foi superior aos estudos daqueles autores. Nos estudos feitos por Gonçalves (1997), em sedimentos do rio Amapari (Serra do Navio/AP), para este mesmo metal, os autores obtiveram valores no intervalo de 131 a $168\mu\text{g.g}^{-1}$. Observa-se que a concentração média determinada neste estudo na fração geoquímica total encontra-se dentro do intervalo de teor citado por estes autores acima. Já os valores de mínimo e máximo obtidos por Siqueira et al., (1999) variaram de 23,90 e $32,45\mu\text{g.g}^{-1}$, em sedimentos da foz do rio Amazonas, o valor médio encontrado neste estudo está acima do intervalo citado por esses autores. Finalmente, o valor médio encontrado ficou próximo do teor médio determinado por Andrade e Patchineelam (2000), de $59,00 \pm 7,07\mu\text{g.g}^{-1}$ em estudos realizados na costa amapaense.

De acordo com Wedepohl (1995), o Cr pode alcançar um valor médio de $126\mu\text{g.g}^{-1}$ na crosta da Terra. O Cr não detritível é transportado aos sedimentos de fundo pela matéria orgânica, especialmente de origem terrestre e pelo recobrimento dos grãos por oxi-hidróxidos de Fe e Mn. O Cr^{VI} tende a ser reduzido a Cr^{III} , amortecendo o impacto deste metal pesado sobre o ambiente (Moore & Ramamoorthy, 1984). Segundo Lacerda (1983), a principal via de acesso do Cr ao ambiente marinho é através dos rios,

apresentando sua contaminação um caráter local. Entre os derivados do Cr, os únicos tóxicos são os cromatos e os bicromatos (Ossanai, 1980).

- Cobre

A concentração mínima e máxima determinada na fração geoquímica móvel, foi de 1 e 20 ppm, nas estações NII 97 e NIII 01, respectivamente (Tabela 5.4). O valor médio para esta fração, foi de 8,5 ppm. Os valores de mínimo e de máximo na fração geoquímica total, foram de 11 e 75 ppm, nas estações NII 98 e NII 60, respectivamente (Tabela 5.4). A Figura D.1 (apêndice D) mostra o gráfico de distribuição do Cu em suas fases nos sedimentos estudados. O valor médio obtido para fração total do metal Cu ($31,625 \pm 10,25 \mu\text{g.g}^{-1}$), aproxima-se do valor médio determinado por Andrade & Patchineelam (2000), de $38,30 \pm 8,90 \mu\text{g.g}^{-1}$ em estudos realizados na costa amapaense. Análises de De Paula & Lacerda (1991), em sedimentos do rio Madeira, para este metal, obtiveram os teores na faixa entre 13 a $95 \mu\text{g.g}^{-1}$ e média de $33 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu total. Os intervalos de concentrações de Cu obtidas por Siqueira *et al.* (1999), foi de 19,57 e $33,86 \mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos da foz do rio Amazonas. Percebe-se que o valor médio total obtido neste trabalho, ainda esta dentro dos intervalos determinados por estes autores citados acima.

Comparando-se todos os valores obtidos deste metal (Tabela 5.4), com teor de Cu de $86 \mu\text{g.g}^{-1}$, determinados em sedimentos do rio Reno (Alemanha), que segundo Malm *et al.* (1989) que é considerado como rio moderadamente poluído por este metal, nota-se que os teores determinados neste trabalho está bem abaixo da concentração encontrado por aqueles autores.

Quando se compara o valor de mínimo, máximo e a média, para o metal Cu (Tabela 5.4) com as concentrações determinadas por Santos & Faria Jr. (1991), na fração mobilizável, em sedimentos costeiros do Estado do Amapá (12,00; 43,00 e $20,45 \mu\text{g.g}^{-1}$), nota-se, que os teores obtidos neste trabalho, estão abaixo dos teores encontrados por esses autores.

O Cu é um dos principais metais de transição presente no corpo humano; este metal é encontrado em carnes, organismos marinhos, em muitos vegetais, cereais e nozes; estima-se que na dieta humana são necessários de 2 a 3 mg de Cu por dia

(Sargentelli *et al.*, 1996). Segundo Siqueira *et al.* (1999), de um modo geral, a bioacumulação do Cu sem função positiva nos organismos vivos promove efeitos deletérios, e adquire uma dimensão maior nos problemas ambientais. De acordo com Silva *et al.* (1999), a biodisponibilidade do Cu é influenciada pelas características físico-químicas das formas e fisiológicas do organismo. Förstner & Wittmann (1983) citam que o Cu é menos solúvel em ambientes redutores do que em ambientes oxidantes, com isso uma pequena variação no pH e a presença de sulfato fazem com que este metal seja depositado no sedimento. De acordo com Moore & Ramamoorthy (1984), o Cu é um elemento rapidamente adsorvido e absorvido pelos sedimentos.

Em geral, a maior fração do Cu foi encontrada como não biodisponível, isto é, associada à fração geoquímica total. Entretanto, este metal teve um valor médio de 31,625 ppm, com relação ao conteúdo total nos sedimentos amostrados. A concentração do Cu nos sedimentos a NW da PCA, mostra uma distribuição decrescente em direção ao mar aberto, tanto na fração móvel como na total. O gradiente deste metal pode ser observado na tabela 5.4, onde mostra a sua distribuição na fração móvel e total, com os seus respectivos percentuais mobilizáveis para biota local.

- Zinco

A concentração máxima e mínima determinada na fração geoquímica móvel, foi de 34 e 9 ppm, nas estações NIII 01 e NII 97, respectivamente (tabela 5.4). O valor médio para esta fração, foi de 112,44 ppm. Os valores de mínimo e de máximo na fração geoquímica total, foram de 40 e 153 ppm, nas estações NII 97 e NIII 19, respectivamente (tabela 5.4). O percentual biodisponível médio determinado foi de 18,62%, com relação ao conteúdo total. De uma maneira geral, os resultados mostram que o Zn encontra-se em maior proporção ligado a fração móvel e menor escala a estrutura de minerais resistentes (silicatos e outros minerais refratários) indicando assim, que esse elemento sofre ação dos fenômenos de adsorção e precipitam nas formas convencionais de oxi-hidróxidos de Fe e Mn.

Os valores mais elevados para Zn encontrados na área de estudo, estão localizados na costa do Amapá, sendo caracterizada por uma área de sedimentação de material mais fino. Observa-se que a medida em que as amostras são afastadas da foz

do rio Amazonas, ocorre um aumento na concentração de Zn, ou seja, quanto maior o afastamento da zona de sedimentação de material mais grosseiro mais facilmente o metal é adsorvido. A Figura D.3 (apêndice D) mostra a distribuição do Zn nas suas fases estudadas.

Segundo Moore & Ramamoorthy (1984), os ácidos húmicos de origem marinha ligam fortemente os metais traços com ácidos húmicos terrestres. Entretanto, a complexação de Zn e outros metais traços por material húmico nas concentrações presentes no oceano é insignificante. Em águas estuarinas, os ácidos húmicos têm uma significativa contribuição devido a baixa concentração da competição de cátions, tais como Ca e Mg.

Os óxidos de Fe e Mn tendem a adsorver o Zn da solução, o enriquecimento de Zn em ácidos húmicos e fúlvicos comparados com os sedimentos associados é muito menor do que com os de Cu, Pb, Ni e Cr (Forstner & Wittmann, 1983).

- Níquel

A concentração determinada na fração geoquímica móvel não foi suficientemente alta para alcançar o limite de detecção para a maioria das amostras, com exceção das amostras NIII 01 e NIII 17 com valores de 10 e 9 ppm, respectivamente (Tabela 5.4). Os valores de máximo e mínimo para a fração geoquímica total foi de 79 e 30 para as amostras NIII 01 e NII 97, respectivamente (Tabela 5.4). O valor médio para esta fração, foi de 57,31 ppm.

Para a fase geoquímica móvel os valores de Ni não se reproduziram bem até mesmo pelo fato do Ni não ser um metal tão comum e, também, pelo fato da área de estudo não ser impactada. Os valores mais representativos foram para as amostras NIII 01 e 17 com teores de 10 e 9 respectivamente. O mesmo acontece com o percentual biodisponível com valores de 12,6 e 15%, respectivamente. Pode-se notar que o níquel está relacionado somente com a fase total, ou seja, o níquel está ligado somente a estrutura mineralógica do sedimento, muito provavelmente a Ilita que de acordo com as análises está presente em concentração bem pequena. A Figura D.7 (apêndice D) mostra a distribuição do Ni nas amostras estudadas.

Tabela 5.4: Concentração dos metais pesados nas fases total e móvel e % biodisponível.

Amost.	Fe total (ppm)	Fe móvel (ppm)	% Biod.	Ni total (ppm)	Ni móvel (ppm)	% Biod	Zn total (ppm)	Zn móvel (ppm)	% Biod	Cu (ppm)	Cu móvel (ppm)	% Biod	Co (ppm)	Co móvel (ppm)	% Bios	Cr (ppm)	Cr móvel (ppm)	% Biod	Mn total (ppm)	Mn móvel (ppm)	% Biod
NIII 01	50583	7406	14,64	79	10	12,66	151	34	22,52	46	20	43,48	65	7	10,77	79	2	2,53	862,5	551	63,88
NIII 17	45517	12328	27,08	60	9	15	117	26	22,22	36	11	30,56	49	8	16,33	66	1	1,52	887	733	82,64
NIII 19	48362	5424	11,22	66	ND	-	153	21	13,73	40	10	25,00	57	6	10,53	70	1	1,43	939	591	62,94
NIII 31	48138	6479	13,46	67	ND	-	137	22	16,06	36	12	33,33	57	6	10,53	67	1	1,49	839	544	64,84
NIII 32	45858	4179	9,11	59	ND	-	123	24,5	19,92	36	13	36,11	42	6	14,29	67	1	1,49	778	556	71,47
NIII 37	24799	4337	17,49	52	ND	-	120	18	15,00	31	7	22,58	43	5	11,63	49	1	2,04	553	273	49,37
NIII 51	29476	1801	6,11	43	ND	-	68	21	30,88	19	16	84,21	28	5	17,86	38	ND	-	382	202	52,88
NII 57	28750	5610	19,51	45	ND	-	106	18	16,98	20	4	20,00	33	5	15,15	40	1	2,50	387	154	39,79
NII 60	53030	4720	8,90	58	ND	-	167	14	8,38	75	4	5,33	56	4	7,14	60	0,403	0,67	771	160	20,75
NII 74	40060	5549	13,85	72	ND	-	105	21	20,00	33	8	24,24	44	5	11,36	61	1	1,64	641	432	67,39
NII 78	41379	5667	13,70	68	ND	-	105	19	18,10	31	7	22,58	53	5	9,43	62	1	1,61	671	398	59,31
NII 79	43311	5110	11,80	68	ND	-	135	19	14,07	31	8	25,81	50	5	10,00	67	1	1,49	716	461	64,39
NII 80	42512	6998	16,46	65	ND	-	135	21	15,56	33	9	27,27	52	6	11,54	64	2	3,13	502	295	58,76
NII 97	15811	3143	19,88	30	ND	-	40	9	22,50	12	1	8,33	20	5	25,00	26	3	11,54	198	97	48,99
NII 98	20709	3712	17,92	33	ND	-	61	12	19,67	11	2	18,18	23	5	21,74	25	1	4,00	248	137	55,24
NII 99	13226	5165	39,05	52	ND	-	76	17	22,37	16	4	25,00	37	5	13,51	38	1	2,63	422	188	44,55
Média	36970,0	5476,75	16,26	57,31	1,19	1,73	112,4	19,78	18,62	31,63	8,50	28,25	44,31	5,50	13,55	54,94	1,15	2,48	612,28	360,75	56,70
Mínimo	13226,0	1801,00	6,11	30,00	0	0	40,00	9,00	8,38	11,00	1,00	5,33	20,00	4,00	7,14	25,00	0,00	0,00	198,00	97,00	20,75
Máximo	53030,0	12328,0	39,05	79,00	10,00	15,00	167,0	34,00	30,88	75,00	20,00	84,21	65,00	8,00	25,00	79,00	3,00	11,54	939,00	733,00	82,64
D. Médio	11131,2	1462,47	5,45	11,11	2,08	3,03	28,26	4,03	3,89	10,25	3,94	10,80	10,56	0,75	3,63	14,20	0,44	1,43	199,25	172,50	10,67
D. Padrão	12903,4	2307,98	7,92	13,91	3,25	4,74	35,84	5,77	5,12	15,43	5,13	17,62	13,10	0,97	4,74	16,58	0,68	2,59	234,37	197,61	14,35

OBS: (1) Amost. (amostras); (2) Biod (biodisponível); (3) ND (não detectado); (4) D. Médio (desvio médio);

(5) D. Padrão (desvio padrão)

5.6. CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL NO SEDIMENTO

5.6.1. Índice de geoacumulação (I_{geo})

Segundo Muller (1979)¹⁵ *apud* Forstner (1983) uma medida quantitativa da poluição de metais pesados em sedimentos aquáticos pode ser determinada pelo índice de geoacumulação (I_{geo}), que reflete o enriquecimento relativo de um dado metal em um determinado sistema ou sub-sistema. Esse índice pode ser calculado pela seguinte equação matemática:

(5.1)
13

$$I_{Geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n}$$

sendo

C_n - representa a concentração média do elemento n na fração fina do sedimento;

B_n - background geoquímico do elemento n em sedimentos argilo-siltosos;

1,5 - fator de correção dos efeitos litogênicos.

A Tabela 5.6 mostra os resultados dos cálculos matemáticos para o índice de geoacumulação para os elementos analisados para a região de estudo. Os valores de background foram retirados dos trabalhos de Turekian & Wedepohl (1961) relativos aos valores de referência dos folhelhos e Wedepohl (1995) relativo aos valores de referência da crosta terrestre (Tabelas 4 - apêndices). A Tabela 3 (Apêndices) mostra a classificação I_{geo} nos sedimentos por ordem de poluição.

Tabela 5.5: Resultados para a classificação I_{geo} nos sedimentos estudados.

Elementos	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Ni
Classificação	Classe 0	Classe 0	Classe 0	Classe 1	Classe 0	Classe 0	Classe 0
I_{geo}	(Ausente)	(Ausente)	(Ausente)	(Moderada)	(Ausente)	(Ausente)	(Ausente)

De acordo com a Tabela acima pode-se observar que os metais estão presentes dentro em seus níveis basais, não tendo, ainda, uma contribuição antropogênica expressiva. O único metal que diferenciou-se dos demais foi o cobalto que obteve para o I_{geo} uma classificação moderada (classe 1), e também está relacionado com alguns

¹⁵ Muller, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins- Veränderungen seit 1971. Umschau, 79: 778-783.

minerais presentes na plataforma e que possui esse elemento em sua matriz, mas considera-se que, mesmo com esse pequeno desvio em relação aos demais, está em seu nível de background.

5.6.2. Fator de enriquecimento (ξ)

Para verificar regiões anômalas foi aplicado o cálculo do Fator de Enriquecimento (ξ) utilizando a equação 5.2 modificada de Kim *et al.* (1998). Para Belkin & Sparck, (1993)¹⁶ *apud* Gonçalves (1997), quando o $\xi = 1$, a principal fonte do metal é considerada como sendo a crosta da Terra; se $\xi > 1$, então existem fontes adicionais, além da entrada natural, e se $\xi < 1$, a fonte local pode ter sido diluída por algum tipo de material, como carbonatos por exemplo. Como amostras de referência foram utilizados dados de Turekian & Wedepohl (1961) e Wedepohl (1995).

$$(5.2.) \quad \xi = a.b$$

sendo,

a - relação metal/alumínio na amostra analisada;

b - relação metal/alumínio no material de referência.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados dos cálculos para as análises de fator de enriquecimento para os metais estudados na região da PCA.

Tabela 5.6: Resultado para a classificação Fator de enriquecimento para os sedimentos estudados.

Elementos	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Ni
ξ	<1	<1	<1	>1	<1	<1	<1

¹⁶ Belkin, H.E. & Sparck, H.M.. 1993. Mercury, arsenic, antimony and selenium contents of sediments from the Kuskokivin River, Bethel, Alaska, USA. *Environmen Geology*, n. 22, p. 106-110.

Os resultados apresentados mostram, também, uma homogeneidade para o fator de enriquecimento para os metais pesados analisados, comprovando através desse método que os metais estão presentes em seus níveis basais. A única exceção, também, é para o cobalto que apresentou um $\xi > 1$ que, teoricamente é devido a algum tipo de fonte adicional, mas da mesma forma para o I_{geo} é derivado de minerais presentes.

5.7. ELABORAÇÃO DE TABELA DE COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS ARGILOMINERAIS NOS SEDIMENTOS

Com base nos difratogramas e nos resultados das análises químicas elaborou-se uma tabela com a composição centesimal dos argilominerais identificados (Tabela 5.4).

Para o uso dos cálculos estequiométricos utilizou-se as composições mineralógicas utilizadas por Grim (1968) e outros autores, onde se relacionou o conteúdo de clorita pela fórmula química $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$ e caulinita pela fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Para os cálculos dos teores de ilita utilizou-se a fórmula apresentada por Weaver & Pollard (1973) $K_{0,07}Na_{0,03}Ca_{0,10}Mg_{0,34}Fe_{0,88}Al_{1,22}Si_{3,54}O_{10}(OH)_2$. Admitiu-se que o potássio está associado somente a ilita e o magnésio associado somente a clorita. O cálcio (CaO) está associado somente com o carbonato presente nas amostras. O alumínio está associado parte com a ilita e o restante com a caulinita; o silício presente está associado com os argilominerais e quartzo, estando o restante de SiO_2 na forma mais amorfa; os teores de ferro que restam são descritos na sua forma coloidal ($Fe(OH)_3$), assim como o titânio ($Ti(OH)_4$).

Tabela 5.7.: Composição centesimal dos argilominerais e outros componentes nas amostras em estudo.

Amostras	Caulinita	Ilita	Clorita	Sílica	Fe(OH) ₃	Carbonatos	Total
NIII 01	51,35	25,61	0,31	14,38	5,96	0,68	98,29
NIII 17	42,62	30,74	0,41	16,61	3,69	2,75	96,82
NIII 19	40,69	22,5	0,41	22,06	7,34	2,32	95,32
NIII 31	46,44	21,2	0,25	22,05	0,89	1,26	92,09
NIII 32	39,13	28	0,34	23,16	0,38	2,23	93,24
NIII 37	36,04	23,23	0,28	34,37	1,47	1,79	97,18
NIII 51	48,67	28,26	0,28	12,01	0,07	4,91	94,2
NII 57	31,44	10,78	0,19	48,87	0,16	3,45	94,89
NII 60	24,71	28,62	0,41	38,98	6,7	2,5	101,92
NII 74	42,85	24,29	0,28	23,91	0,1	2,43	93,86
NII 78	37,56	31,27	0,28	24,21	4,27	2,57	100,16
NII 79	40,5	31,27	0,31	21,37	1,72	2,75	97,92
NII 80	44,9	28,09	0,31	18,08	3,11	2,82	97,31
NII 97	19,31	9,19	0,16	60,25	5,16	7,14	101,21
NII 98	16,64	9,89	0,22	66,58	2,89	2,80	99,02
NII 99	25,88	11,48	0,19	54,4	0,25	2,59	94,79
Mínimo	16,64	9,19	0,16	12,01	0,07	0,68	-
Máximo	51,35	31,27	0,41	66,58	7,34	7,14	-
D. Médio	8,34	6,45	0,06	14,43	2,13	0,88	-
D. Padrão	10,40	8,01	0,08	17,29	2,52	1,47	-

Obs:

- (1) Ilita (interestratificados ilita-esmectita, com ilita predominante);
- (2) Sílica (saldo de SiO₂, incluindo quartzo cristalino e sílica amorfa),
- (3) Colóides, expressos como Fe(OH)₃ (predominante);
- (4) D. Médio (desvio médio);
- (5) D. Padrão (desvio padrão).

Os teores de clorita variaram de um mínimo de 0,16% para a amostra NII 97 a um máximo de 0,41% para a amostra NII 60 mantendo-se em uma média de 0,29% (Tabela 5.7). Esses baixos valores são explicados pelo fato de que a clorita não é um mineral comum em regiões tropicais, embora se encontre cloritas em regiões tropicais, como material primário e também como secundário, insignificantes quantidades são removidas devido sofrer fácil intemperismo químico favorecidos pelos processos autóctones.

Destacaram-se com os maiores percentuais de carbonato (expressos em termos de CaCO_3) as estações NII 97 com 7,14% e estação NIII 51 com 4,91% característicos da sedimentação biogênica. A Tabela 5.7 apresenta os valores obtidos da determinação do carbonato biodetrítico.

Os colóides (no caso representados pelos de ferro) tiveram um mínimo de 0,07% para a amostra NIII 51 e um máximo de 7,34% para a amostra NIII 19 tendo em média 2,76% para os sedimentos em estudo (Tabela 5.7). Segundo Aller *et al.* (1986), esses colóides formam uma espécie de película superficial no sedimento que são derivados de aluminossilicatos ricos em ferro e também indicam alteração diagenética no material laterítico resultando na formação de camadas de silicatos aluminosos ricos em ferro.

Os conteúdos de CaCO_3 encontrados em parte da PCA estudada foram baixos, apresentando o menor teor de 0,68% na estação NIII 01, que coincide bastante com a zona de ocorrência de sedimentos lamosos (silte/argila), na plataforma continental interna. A questão da profundidade implica no conteúdo total de carbonato pelo fato de existir uma zona de afloramento de carbonatos biogênico na plataforma continental externa e que de acordo com a as correntes de maré parte do carbonato é transferido para áreas mais próximo à costa (no caso plataforma interna e média).

Pode-se observar na Tabela 5.7 que os argilominerais dominantes são a caulinita com máximo em 51,35% e mínimo em 16,64%, a illita, com máximo em 31,27% e mínimo em 9,19% e o quartzo, cujos percentuais incluem sílica amorfa, não detectada nos difratogramas mas inferida por análise química.

Estes resultados corroboram com os de Gibbs (1977b), que constataram para os sedimentos finos do rio Amazonas os argilominerais (caulinita, illita, montmorilonitas), feldspatos e quartzo.

A distribuição dos argilominerais na plataforma é controlada por uma ordenação física de partículas argilosas conforme a área, alteração química ou floculação (Gibbs, 1977b).

Gibbs (1977b), em estudos realizados em laboratórios, constatou que em um sistema com interações água rio/mar a tendência é que primeiramente floculam-se os argilominerais caulinita e illita devido à influência da salinidade, explicando o maior teor desses dois argilominerais nos sedimentos estudados.

5.8. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E DE CARBONATOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

5.8.1. Matéria orgânica

Com relação aos teores de C_{org} , N_{org} , M.O. e razão C/N (Tabela 5.8), os gradientes entre os valores foram fracamente acentuados, revelando uma maior homogeneidade entre os pontos para essas variáveis. Os valores mais altos para nitrogênio foram 0,21 e 0,18% referente as amostras NIII 17 e NIII 51 (Tabela 5.8). Os valores mais altos encontrados para o C_{org} foram 0,35 e 0,33%, e para MO 0,61 e 0,57%, referentes as estações NIII 31 e NII 80, respectivamente (Tabela 5.8). Os valores mais baixos foram 0,14 e 0,06% para o C_{org} , 0,24 e 0,11% para a MO nas estações NIII 37 e NII 60, respectivamente (Tabela 5.8). A Figura 40 (apêndices) mostra o gráfico de distribuição da matéria orgânica (N_{org} e C_{org}) nos sedimentos estudados.

Os valores obtidos neste estudo estão de acordo com os feitos por Zhu *et al.* (2002), utilizando datação por Pb^{210} com o qual observaram que a %CO variou de 0,45 a 0,65 % na área costeira do Amapá.

Os teores encontrados de matéria orgânica em parte dessa plataforma assumiram um padrão bastante homogêneo. Estes valores podem estar associados à penetração da água marinha (empobrecida em carbono orgânico dissolvido) pelo fundo da plataforma continental em relação a água predominantemente de origem fluvial, principalmente pelo sistema de dispersão do Amazonas (enriquecida em carbono

orgânico dissolvido). De acordo com os espectros de IV nota-se que essa MO é formada por substância húmicas (SH) que são os constituintes orgânicos mais abundante em sedimentos. Estas SH podem ser originadas por organismos que vivem na coluna de água (p. ex. plâncton), quanto também da MO que entra no sistema através dos rios (p. ex. rio Amazonas) e do intemperismo dos solos adjacentes. Pereira (2000) identificou material húmico na MO transportada para o oceano e associou esse material com material húmico presente na matéria orgânica oriunda de lixiviações e drenagem de solos amazônicos típicos, tais como podzólicos e latossólicos na PCA. Leenheer (1980), observou a predominância desses tipos de solos em áreas da floresta amazônica (equatorial, quente, úmida) ao longo das margens do curso do Amazonas; pela notável presença de material húmico nessas águas fluviais.

Segundo Patchineelam (1999), a MO terrestre associada aos sedimentos transportados pelo rio Amazonas é biologicamente refratária. Para o autor ainda, as partículas sedimentares após entrar na plataforma continental, se misturam com a matéria orgânica lábil e são depositadas no fundo, onde uma variedade de reações geoquímicas acontece.

Para Siqueira & Braga (2000), na PCA há uma associação de sedimentos finos com a MO, que provavelmente funciona com uma barreira, retendo os metais provenientes do fluxo fluvial do rio Amazonas e seus tributários na costa amapaense em direção ao mar e vice-versa. A princípio, a MO nesta área é mantida uma parte em suspensão pelo Corrente Costeira Norte do Brasil (CCNB), sendo assim dificultada a sua sedimentação.

Os sedimentos marinhos geralmente têm um baixo conteúdo de matéria orgânica, além disso, as partículas orgânicas lábeis no fundo do oceano são parcialmente oxidadas por O_2 na água do mar antes de serem agrupadas a superfície dos sedimentos (Song & Muller, 1999). Em tese, isso justifica os baixos valores encontrados para esse parâmetro nessa região.

O desenvolvimento de ácidos húmicos contribui para uma diminuição do nível de oxigênio dissolvido no compartimento de fundo. As medidas de OD nas águas de fundo deste setores confirmam uma diminuição gradativa de *C-org* neste setores.

É interessante citar que, no geral, os comportamentos em termos de concentrações de C_{org} e N_{total} não são diferentes entre as estações. Provavelmente, ocorre um intercâmbio entre as fontes da matéria orgânica de origem terrestre e marinha, antes de sua deposição final ocasionado por parâmetros hidrodinâmicos.

O nitrogênio está ligado ao sedimento originariamente de 3 formas: N_2 dissolvido, NO_3^- dissolvido e nitrogênio ligado a compostos orgânicos. Na ausência de MO, o NO_3^- e o N_2 acompanham pequenas cadeias e não interagem com os minerais existentes. Na presença de MO, o NO_3^- pode ser reduzido por ação das bactérias para N_2 ou amônia. Portanto, o N_{org} usualmente domina a química do nitrogênio durante a sua diagênese devido ser muito mais abundante que a forma NO_3^- original (Berner, 1971).

Com os resultados de carbono e nitrogênio, foi calculada a relação C/N. Essa razão é bastante usada como indicadora da origem e tipo da MO, basicamente pela grande facilidade de determinação do carbono e nitrogênio nos sedimentos. Essa razão pode fornecer importantes informações sobre a predominância de contribuição continental ou marinha na MO presente nos sedimentos (Barcellos, 2000).

Tabela 5.8: Resultados de carbono e nitrogênio na forma orgânica, matéria orgânica e razão C/N nas estações de amostragem.

Amostras	Prof. (m)	%CO	%MO	%NO	Razão C/N
NIII 01	14	0,11	0,20	0,05	2,2
NIII 17	10	0,23	0,40	0,21	1,09
NIII 19	14	0,22	0,38	0,13	1,69
NIII 31	31	0,35	0,61	0,13	2,69
NIII 32	45	0,28	0,49	0,11	2,54
NIII 37	36	0,12	0,21	0,06	2,0
NIII 51	21	0,3	0,51	0,18	1,67
NII 57	13	0,15	0,26	0,06	2,5
NII 60	22	0,14	0,24	0,05	2,8
NII 74	37	0,16	0,28	0,10	1,6
NII 78	26	0,18	0,31	0,10	1,8
NII 79	22	0,23	0,4	0,09	2,55
NII 80	37	0,33	0,57	0,11	3,0
NII 97	16	0,27	0,47	0,07	3,86
NII 98	22	0,27	0,47	0,05	5,4
NII 99	21	0,15	0,26	0,05	3,0
Média	-	0,22	0,38	0,10	2,53
Min.	-	0,11	0,20	0,05	1,09
Max.	-	0,35	0,61	0,21	5,40
D. Médio	-	0,065	0,111	0,037	0,706
D. Padrão	-	0,076	0,132	0,048	1,027

OBS. CO (carbono orgânico); MO (matéria orgânica); NO (nitrogênio orgânico)

A matéria orgânica influencia as propriedades físicas, químicas e biológicas de solos e sedimentos, sendo um dos componentes mais importantes, responsável pela agregação, complexação de íons, porosidade e capacidade de retenção de água e nutrientes (Aiken *et al.*, 1985).

A matéria orgânica presente em solos e sedimentos possui distintas regiões espectrais devido suas absorvâncias serem relativamente fortes e de implicações dos

modos de combinação relativo de vários grupos funcionais, como C—H (alifático), C—H (aromático), C—O (carboxílico), O—H (hidroxílico) e N—H (amina e amida), que normalmente estão presentes nas combinações orgânicas (Fidêncio *et al.*, 2002).

Comumente a matéria orgânica em sedimentos é formada principalmente por substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) que tem como uma de suas características uma grande capacidade em adsorver e/ou complexar metais pesados e poluentes químicos.

Janos (2002, *in press*) realizou uma série de experimentos baseados no método de Schubert's e verificou que existe uma constante de estabilidade condicional de os ácidos fúlvicos formarem complexos seguindo a seguinte ordem $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ca(II)}$ (a pH=6 e força iônica de 0,1). Em condições semelhantes são conduzidos os processos de complexação e adsorção na região estudada, cabendo ser analogamente comparado os resultados com os mesmos estudos.

Segundo Coutinho (1979), a determinação da composição e origem da matéria orgânica nos sedimentos pode ser inferida pela razão C/N. Os valores da razão C/N nas amostras coletadas, variaram de 1,10 a 5,4 com teor médio 2,43. A estação NII 97, 98 e 99 foram os que apresentaram uma maior relação C/N com valores de 3,86, 5,4 e 3, respectivamente. Estes pontos estão localizados bem próximos à foz do rio Pará, recebendo sedimentação direta desse rio sofrendo uma maior influência de material terrígeno originado do intemperismo. Os resultados são apresentados na Tabela 5.8.

A Figura 5.1 mostra os espectros de IV na tentativa de caracterização da matéria orgânica associada ligada aos sedimentos. Os espectros foram selecionados de acordo com os maiores teores de matéria orgânica e de carbonato.

Dominam, nos espectros, as bandas de absorção relativas aos argilominerais. A nítida e intensa banda no intervalo de 4000 a 3400cm^{-1} é relativa à ligação O-H de grupos hidroxila. Também a banda as proximidades de 1637cm^{-1} se refere à ligação O-H. As diversas bandas às proximidades de 1034cm^{-1} , 914cm^{-1} , 798cm^{-1} , 779cm^{-1} , 695cm^{-1} , 535cm^{-1} e 470cm^{-1} estão relacionadas às ligações Si-O e Al-OH de argilominerais (Olphen & Fripiat, 1979; Gadsden, 1975, entre outros).

As bandas fracas e nem sempre nítidas às proximidades de 2925 - 2850cm^{-1} referem-se aos grupos metil ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2-$) de cadeias alifáticas (Stevenson,

1974) que são característicos de material húmico e, portanto, dizem respeito a matéria orgânica presente no sedimento. A banda localizada próximo a 1630cm^{-1} estão relacionadas as ligações duplas de alcenos conjugados e a ligação $\text{C}=\text{O}$ de quinonas, mas podendo deslocar-se com frequências menores devido as pontes de hidrogênio (Poppi & Talamoni, 1992).

5.8.2. Carbonatos

Embora com registros entre $852\text{-}835\text{ cm}^{-1}$ e um registro em 874 cm^{-1} relativos ao íon carbonato, destaca-se, nessa Figura, as bandas registradas mais ou menos intensamente (conforme o teor de carbonato presente na amostra de sedimento) em $1430\text{-}1402\text{ cm}^{-1}$, que são bem representativas da ocorrência de carbonatos (Marel & Beutelspacher, 1976; Gadsden, 1975).

Observa-se que, embora com teores pouco pronunciados, sempre é possível o registro da banda, intensificando-se na ordem das amostras NII 80, NIII 32, NIII 31, NIII 51, NIII 19, NII 97.

A identificação do íon carbonato nessas amostras ratifica os ensaios para sedimentológicos preliminares já comentados.

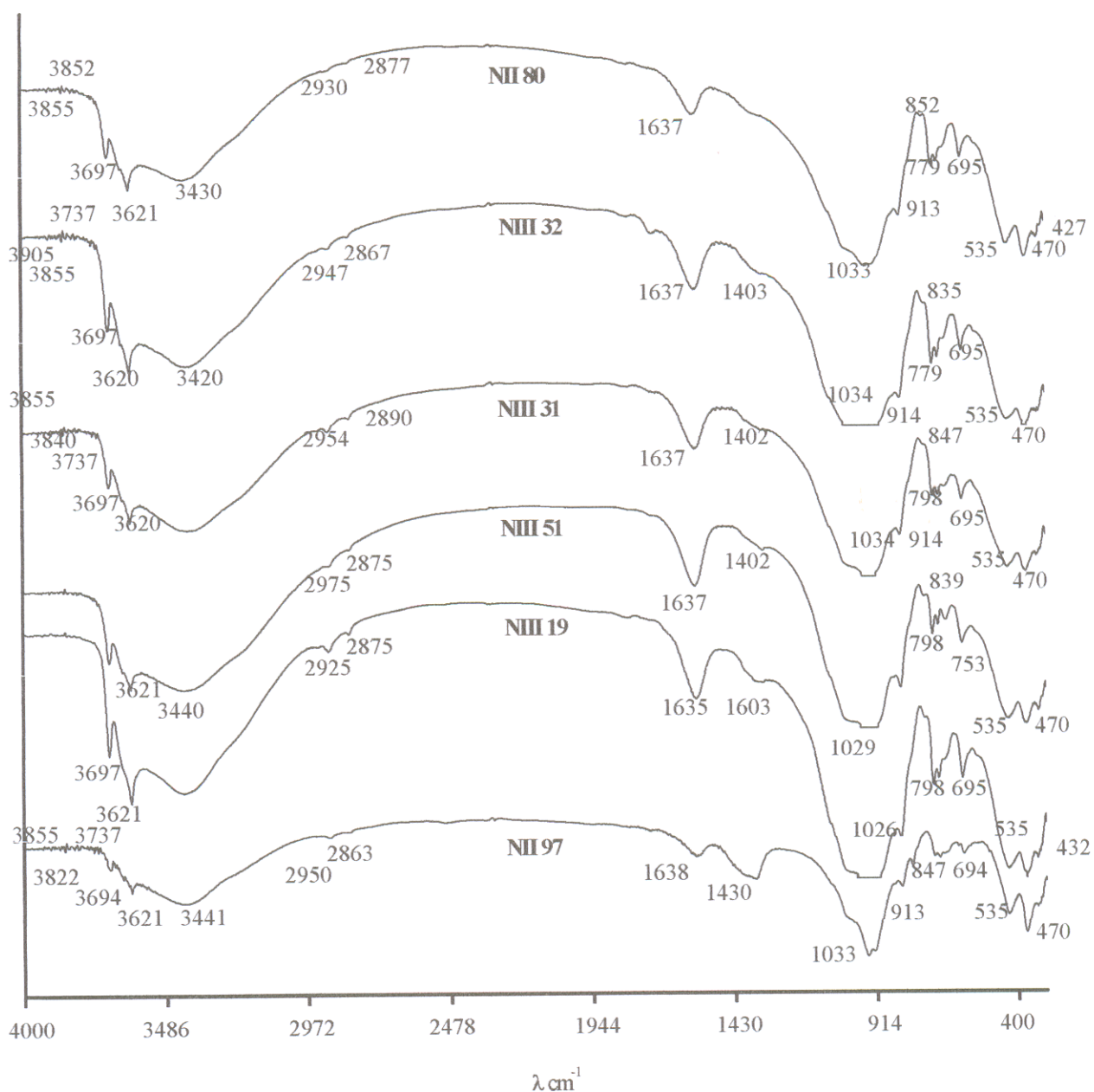


Figura 5.1: Espectros da absorção IV para a caracterização das substâncias húmicas e para ratificação dos ensaios de carbonatos.

5.9. ESTUDO DAS CORRELAÇÕES LINEARES

A Tabela 5.9, refere-se aos valores numéricos obtidos por tratamento estatístico, utilizando o software Statistica version 5, envolvendo 18 parâmetros, aí incluídos os resultados analíticos para os teores de carbonato (expresso em CaCO_3), C orgânico, N orgânico, componentes maiores e menores de rochas (Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Mn, Ti, P), elementos traços (Cr, Co, Ni, Zn) e as frações areia e silte+argila, visando o estudo das correlações lineares.

Considerando a mineralogia dominante nesses sedimentos (caulinita e illita) é de se esperar baixos valores de correlação para aos pares Al-areia (-0,92) e Mg-areia (-0,51), enquanto que para a fração silte+argila as correlações são significativa para o Al (0,88) e menos significativa para o Mg (0,43).

Acompanham o Al, o Fe (correlação Al-Fe 0,94), o Ti (Al-Ti 0,71), o P (Al-P 0,71) e o Mn (Al-Mn 0,63) considerando associações entre elementos maiores e menores e o Al (um dos componentes maiores na mineralogia). As associações entre Al e P e Fe e P sugerem a ocorrência dos fosfatos de Al e Fe; por sua vez, a ocorrência de fosfato de cálcio fica descartada considerando o valor numérico negativo (-0,07) para a correlação entre Ca e P.

Considerando as correlações negativas entre Ca e Al (-0,46) e Ca e P (-0,07), espera-se que todo o Ca esteja associado ao carbonato; por sua vez, os valores de correlação entre o Ca-areia (0,48) e CaCO_3 – areia (0,44) sugerem maiores associações entre os carbonatos e a fração areia, já que os valores das correlações entre Ca-silte+argila (-0,54) e CaCO_3 – silte+argila (-0,48) são indicativas de não associações entre os carbonatos e a fração silte+argila.

Correlações mais ou menos significativas aparecem entre Al e os elementos traços: 0,78 (Al-Cr), 0,76 (Al-Ni), 0,65 (Al-Co) e 0,55 (Al-Zn). Tais valores sugerem que esses metais se encontram associados aos argilominerais e/ou minerais primários resistatos. Por sua vez, valores mais ou menos significativos para as correlações com o Fe (0,68 para o Cr, 0,63 para o Ni e 0,53 para o Co) sugerem associações mais ou menos pronunciadas com os oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe.

No que diz respeito a matéria orgânica, não aparecem valores numéricos mais significativos entre os demais parâmetros. Chama atenção, porém, o valor para a

correlação entre o C orgânico e o N orgânico (0,52) e N orgânico e a fração silte+argila (0,46). Tais resultados indicam duas origens para a matéria orgânica: uma, constituída de menor conteúdo de compostos orgânicos nitrogenados, e outra rica em compostos orgânicos nitrogenados. Por sua vez, o valor da correlação 0,46 revela alguma associação entre a matéria orgânica e a fração silte+argila.

Na Tabela 5.9 apresentada pode-se observar uma forte correlação entre o alumínio e os demais elementos levando a confirmação da presença dos aluminossilicatos (ilita e caulinita) e também da existência de resíduos de minerais pesados que possuem os outros metais em sua estrutura.

Observa-se, também, boas correlações entre alguns elementos como Cu, Ni, Cr, Zn e Co com o alumínio indicando a afinidade mineralógica com as assembléias de minerais existentes na plataforma, onde segundo Ivo & Figueiredo (1995), encontram-se minerais opacos (magnetita, ilmenita, óxidos hidratados), hornblenda, hiperstênio, augita entre outros que são minerais facilmente intemperizados pelos processos físicos intensos na região. Milliman *et al.* (1972) relataram que os sedimentos mais grosseiros do rio Amazonas são caracterizados por serem imaturos, subarcóicos e que possuem um alto teor de minerais pesados instáveis (1-8%).

Estudos realizados por Landim *et al.* (1983), no leito do rio Amazonas, constataram que grande parte desses minerais pesados são derivados de áreas constituídas por rochas básicas e ultrabásicas (minerais primários) e rochas ácidas de origem andina e dos escudos pré-cambrianos a norte e a sul do rio Amazonas, e concluíram que na foz do Amazonas também ocorre a presença desses minerais andinos, além de observarem que alguns minerais instáveis como hiperstênio, augita e anfibólio apresentam-se idiomórficos mesmo junto à foz. Milliman & Meade (1983) encontraram limonita presumidamente de origem autigênica nos sedimentos do Amazonas. As Tabelas A.1 e A.5 (apêndice A) mostra a relação existente entre os metais pesados mais comuns e os minerais primários.

Tabela 5.9: Matriz de correlações dos elementos analisados nos sedimentos da PCA (N=16, $p<0,05$).

	CaCO ₃	C _{org}	N _{org}	Al	Mg	Ca	Na	K	Fe	Mn	Ti	P	Cr	Co	Ni	Zn	Areia	S+A
CaCO ₃	1																	
C _{org}	0,30	1																
N _{org}	0,11	0,52	1															
Al	-0,44	0,12	0,59	1														
Mg	-0,43	-0,05	0,45	0,54	1													
Ca	0,97	0,23	0,06	-0,46	-0,44	1												
Na	-0,43	-0,26	-0,16	0,32	0,17	-0,45	1											
K	-0,38	0,06	0,54	0,80	0,84	-0,38	0,31	1										
Fe	-0,35	0,27	0,76	0,94	0,58	-0,39	0,24	0,79	1									
Mn	-0,68	-0,22	0,30	0,63	0,82	-0,71	0,29	0,70	0,60	1								
Ti	-0,76	-0,28	0,20	0,71	0,74	-0,76	0,47	0,76	0,59	0,87	1							
P	-0,09	0,05	0,37	0,71	0,24	-0,07	0,10	0,52	0,71	0,24	0,23	1						
Cr	-0,69	-0,09	0,28	0,78	0,73	-0,72	0,40	0,78	0,68	0,90	0,95	0,28	1					
Co	-0,75	-0,22	0,11	0,65	0,67	-0,78	0,53	0,66	0,53	0,89	0,90	0,14	0,93	1				
Ni	-0,73	-0,21	0,16	0,76	0,56	-0,77	0,51	0,68	0,63	0,80	0,92	0,30	0,94	0,92	1			
Zn	-0,72	-0,21	0,03	0,55	0,75	-0,72	0,56	0,66	0,42	0,83	0,88	0,09	0,87	0,91	0,78	1		
Areia	0,44	-0,10	-0,58	-0,92	-0,51	0,48	-0,35	-0,74	-0,87	-0,60	-0,75	-0,52	-0,81	-0,64	-0,79	-0,54	1	
S+A	-0,48	0,06	0,46	0,88	0,43	-0,54	0,46	0,67	0,79	0,56	0,74	0,47	0,79	0,68	0,83	0,56	-0,96	1

OBS: S+A, silte+argila

6. CONCLUSÕES

1. Os parâmetros físicos e físico-químicos das águas costeiras adjacentes à foz do Amazonas guardam variações sazonais, que estão relacionadas com o período chuvoso (domínio de pH e salinidade mais baixos), que se manifesta notadamente de janeiro a junho, e que corresponde às vazões mais elevadas para o rio Amazonas, acarretando maior aporte de sedimentos para a plataforma continental; e com o período menos chuvoso, que se estende de julho a dezembro, caracterizado por um transporte de sedimentos menos pronunciado.
2. Registrou-se, neste estudo, domínio de silte+argila nesses sedimentos (percentuais acima de 60% para a maioria das amostras coletadas), levando a conclusão de que, mesmo com a apreciável carga sedimentar depositada na foz do rio Amazonas, esse material tende a não permanecer estático, devido às fortes interações com os parâmetros oceanográficos, conduzindo parte dessa carga (certamente a mais fina) para noroeste (costa do Amapá), observação esta que se encontra em conformidade com registros de literatura científica.
3. A identificação de minerais por difratometria de raios-X associada à análise química de elementos maiores e menores possibilitou a elaboração de uma tabela de composição centesimal de argilominerais e outros componentes associados ocorrentes nos sedimentos coletados, resultados esses que mostram o domínio de caulinita e illita sobre os demais argilominerais (mais de 60% para a maioria das amostras) e percentuais de sílica (principalmente quartzo) variando de 12,01 a 66,58, ratificando resultados oriundos dos procedimentos sedimentológicos.
4. A elaboração dessa tabela de composição mineralógica centesimal permitiu também quantificar percentuais de carbonato variando de 0,68 a 7,14 e percentuais de 0,07 a 6,7 de hidróxido de ferro (III) predominando entre os colóides (aí incluídos óxidos hidratados e hidróxidos de Ti e Mn).
5. As análises dos metais nas fases potencialmente móvel e total revelam que apenas uma fração dos metais estão ligados aos oxi/hidróxidos de Fe e Mn, ou seja, possui alguma mobilidade, e que a maior parte está inserida na matriz mineralógica do sedimento.

6. As análises químicas das fases móvel e total dos elementos mostram um caráter conservativo dos metais, pois mesmo com diferença entre as descargas máxima e mínima observa-se uma concentração constante em toda a PCA.
7. As análises químicas e os cálculos matemáticos indicam que o Mn é o elemento de maior potencial biodisponível para o ambiente podendo ser assimilado pela cadeia trófica, tendo em média 56,7% de concentração biodisponível.
8. De acordo com os critérios de avaliação ambiental utilizados, o elemento Co foi o que mais chamou atenção pelo fato de ter tido uma classificação moderada e tendo efeito de fonte adicional para a região ($\xi > 1$ e $I_{geo} = 1$), mas ficou caracterizado que, não só o Co mas todos os outros metais, estão totalmente relacionados aos seus estados naturais, ou seja, ligados aos seus respectivos minerais.
9. As correlações estatísticas levam a concluir que os metais Cr, Ni, Co e Zn, que possuem boas correlações com o Al (maiores que 0,5), estão partemente associados aos argilominerais e minerais resistentes presentes nos sedimentos.
10. As correlações confirmam, também, as conclusões de que outra parte dos metais estão associados aos oxi/hidróxidos de Fe e Mn devido as boas correlações (acima de 0,5 para o Fe e acima de 0,8 para o Mn).
11. De acordo com os espectros de IV, a matéria orgânica associada aos sedimentos é caracterizada pela ocorrência de substâncias húmicas, tendo as bandas de absorção mais nítidas no intervalo de $2925-2850\text{cm}^{-1}$ e que se referem aos grupos metil e metileno que são bastante característicos.
12. O baixo teor de matéria orgânica encontrado para os sedimentos se deve ao fato de que essa MO sofre intenso processo de mineralização que ocorre devido a uma razoável taxa de oxigênio dissolvido no ambiente.
13. Essa mesma matéria orgânica, de origem terrígena, mostra ter um caráter refratário, ou seja, não contribui com a formação dos complexos/quelatos metálicos já conhecidos, podendo ser observado pelas fracas correlações entre os metais e o carbono orgânico (correlação menor que 0,3).
14. A correlação entre o N_{org} - C_{org} (0,52) revela que parte desse nitrogênio está associado as substâncias húmicas identificadas e outra parte associadas à microorganismos que possam existir nos sedimentos da PCA.

15. Os espectros também apresentaram nítidas bandas na região $1430\text{-}1402\text{cm}^{-1}$ que ratificaram as análises químicas para os carbonatos. Esse registro se deve à presença do mineral calcita presente nos sedimentos e identificada por DR-X.
16. Os teores de carbonatos encontrados em parte da PCA são derivados dos processos físicos relacionados com as correntes de maré, que atuam como agente de transporte do material, localizados nas plataformas externa e intermediária, que são conduzidos para a plataforma mais interna.
17. Os resultados analíticos para os metais mostram que os mesmos estão associados com as assembléias mineralógicas que foram descritas em outros trabalhos, onde estão presentes minerais como augita, anfibólio, ilmenita, entre outros, que possuem grande parte dos metais-traço aqui estudados em sua estrutura.
18. Os resultados desse trabalho estão de acordo com todos os trabalhos já realizados na plataforma, evidenciando e valorizando os métodos e procedimentos analíticos descritos e desenvolvidos.
19. As modificações nas condições físico-químicas na PCA contribuem para os fenômenos de adsorção aos argilominerais e oxi/hidróxidos de Fe e Mn inferidos a partir da interpretação das análises químicas realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN, G. R.; MCNIGHT, D.; WERSHAW, R. L.; MARCCARHY. 1985. *Humic substances in soil, sediments and water: geochemistry, isolation and characterization*. New York, John Willey & Sons. 691p. (Wiley-intersciencepublication)
- ALLER, R.C., MACKIN J.E.; COX JR., R.T. 1986. Diagenesis of Fe e S in Amazon inner Shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstones. *Continental Shelf Research*. 6: 263-289.
- ALLOWAY, B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. London, Blackie Academic & Professional, 368p.
- ANDRADE, R. C. B. & PATCHINEELAM, S.R. 1999. Distribuição de metais-traço carregados pelo rio Amazonas: costa norte amapaense. *REM: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, 52(4):263-267.
- ANDRADE, R. C. B. & PATCHINEELAM, S.R. 2000. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. *Rev. Química Nova*, 23(6):733-736.
- ARAÚJO, R. R. N.; QUEIROZ, A.F.S.; SANTOS, J.J.; NANO, R.M.W.; CARVALHO, I.G.; FILHO, E.F. OLIVEIRA, O.M.C. 1999. Diagnóstico geoquímico de zonas de manguezal do estuário do rio Itanhém, Alcobaça-BA: Avaliação de metais em sedimentos. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 5 & CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7; Porto Seguro/Ba. *Anais*, p:20-23.
- BARCELLOS, C.; PFEIFFER, W.C.; REZENDE, C.E. 1991. Distribuição de metais pesados em sedimentos costeiros contaminados por rejeitos de uma indústria de Zn e Cd na Baía de Sepetiba. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 3º & CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1º. Porto Seguro/Bahia. *Anais*, p:5-8.

- BARCELLOS, R. L., 2000. *Processo sedimentar atual e a distribuição da matéria orgânica sedimentar (C,N e S) do Canal de São Sebastião (SP) e Plataforma Continental Adjacente*. São Paulo, Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico. 187p. (Dissertação de Mestrado).
- BARRICA, S., 1987. Water quality problems associated with high review. *Wat. Qual. Bull*, 12 (3).
- BEARDSLEY, R.C.; CANDELA, R. LIMEBURRNER; GEYER, W.R.; LENTA, S.J.; CASTRO, B.M.; CACCHIONE; CARNEIRO, N. 1995. The M₂ tide on the Amazon shelf. *Journal of Geophysical Research*. 100. 2283-2345.
- BERNER, R.A. 1971. *Principles of chemical sedimentology*. New York, McGraw Hill.
- BOWEN, H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. London Academic Press. 333p.
- BROWN, G. 1972. *The X-ray identification and crystal structures clay minerals mineralogical*. London, Society Clay Mineralogical. London, Society Clay Mineral Groups. 544p.
- CARVALHO, N. O. & CUNHA, S.B. 1999. Estimativa da carga sólida do rio Amazonas e seus principais tributários para a foz e Oceano: Uma retrospectiva. *A Água em Revista. Revista Técnica e Informativa da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais*, 10:44-58.
- CASTRO FILHO, B. M. & MIRANDA, L.B. 1998. Physical Oceanography of the western Atlantic Continental Shelf located between 4°N and 34°S. *The Sea: John Wiley*, 11:209-251.
- CAVALCANTE, P. R. S., 1991. *Partição de metais pesados na foz do rio Amazonas*. UFF, Rio de Janeiro/RJ. 150p. (Dissertação de Mestrado)
- CAVALCANTE, P. R. S.; MADDOCK, J. E. L.; DAMASCENO, R. N., 1991. Comportamento geoquímica do cobre na foz do rio Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3º e CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 1º. *Anais*, São Paulo/SP, v. 1: 314-317.
- COUTINHO, P. N., 1979. Geoquímica dos sedimentos superficiais da Plataforma Continental Alagoas-Sergipe. *Anais Hidrográfico*. 36 (19):115-152.

- CURTIN, T.B. 1986. Physical observations in the plume region of the Amazon river during peak discharge-II. Water Masses. *Continental Shelf Research*, 6 (½): 53-71.
- CURTIN, T.B. & LEHECKIS, R.V. 1986. Physical Observations in the plume region of the Amazon river during peak discharge-I. Surface variability. *Continental Shelf Research*, 6 (½): 31-51.
- CURTIN, T.B.; MEADE, R.H.; NORDIN, C.F.; PRICE, N.B.; SHOLKOVITZ, T. 1979. non-uniform vertical distribution of fine sediments in the Amazon river. *Nature*, 280: 381-383.
- DEGENS, E.T.; KEMPE, S.; RICHEY, J. E. 1991. *Biogeochemistry of the major world river*. JOHN WILEY & SONS. 356p. (SCOPE 42)
- DeMASTER, D.J.; KUHEL, S.A.; NITTROUER, C.A. 1986. Effects of suspended sediments on geochemical processes near the mouth of the Amazon river: examination of biological silica uptake and the fate of particulate-reactive elements. *Continental Shelf Research*, 6 (½): 107-125.
- DE PAULA, F. C. & L. D. LACERDA. 1991. Geoquímica de sedimentos de fundo da bacia do rio Madeira no Estado de Rondônia e sua relação com as classes de rios da Amazônia. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3, Belém/Pa. *Anais*. p: 527-540.
- DIÉGUES, F. M. F., 1973. Introdução a oceanografia do Estuário Amazônico. *Anais Hidrográfico*. 29:129-157.
- DUNNE, T.; MEADE, R.H.; RICHEY, J.E.; MERTES, L. 1989. *Sediment transport in Amazon river: annual fluxes, aggradation and hydraulics*.
- EISMA, D. & VAN DER MARE, H.W. 1971. Marine muds along the Guiane Coast and the origin from the Amazon basin. *Contrib. Mineral Petrol*. 31: 321-334.
- EL-ROBRINI, M. & SOUZA FILHO, P.W.M. 1993. Evidence of quaternary sea levels on the Northern Continental Shelf. In: SIMPÓSIO AMASSEDs, Niterói. *Resumos*. P. 16.
- EL-ROBRINI, M.; SOUZA FILHO, P.W.M.; SILVA, C.A.; SILVEIRA, O.F.M.; FARIA JR., L.E.C.; MENDES, A.C. 1992. Registros das oscilações do nível do mar na

- Plataforma Continental Norte do Brasil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DO QUATERNÁRIO DA AMAZÔNIA, Manaus, Resumos., PICG: 83-86.
- EMBRAPA, 1979. *Manual de Análise de Solo*. Rio de Janeiro. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. 119p.
- ESTEVES, F.A., 1988. *Fundamentos da limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência/FINEP: 575p.
- FERNANDES, H.M.; AZEVEDO, H.L.P.; BARCELLOS NETO, C.C. 1987. Investigação da poluição do Arroio Pavuna, Rio de Janeiro, por metais pesados, através do uso de sedimentos como parâmetro geoquímico. In: CONG. BRAS. GEOQ., 1, Porto Alegre. *Anais. SBGQ*. V. 2. p: 171-183.
- FIDÊNCIO, P.H.; POPPI, R.J.; ANDRADE, J.C. 2002. Determination of organic matter in soils using radial basis function networks and near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, (453): 125–134.
- FIGUEIREDO, A. G. & NITTROUER, C.A. 1992. Distribuição de caráter de eco de 3,5 kHz na Plataforma Continental do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 17. SBG/SP. *Anais*. p:201-202.
- FISCH, G.; MARENGO, J. A.; NOBRE, C.A. 1998. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. *Acta Amazônica*, 28(2):101-126.
- FLAGG, C.N.; GORDON, R.L.; McDOWELL, S. 1986. Hydrographic and current observations on the continental slope and shelf in the Western Equatorial Atlantic. *Journal of Physical Oceanography*. 16. 1412-1229.
- FLORES MONTES, M.J. 1996. *Variação nictemeral do fitoplâncton e parâmetros hidrológicos no Canal de Santa Cruz, Itamaracá, PE..* Recife, 174 p. (Dissertação de Mestrado).
- FÖRSTNER, U. 1983, Assessment of metal pollution in rivers and estuaries, In: THORNTON, I., (Ed.), *Applied Environmental Geochemistry*. p: 395-423.
- FÖRSTNER, U. 1989. Contaminated Sediments. In: BHATTACHARJI, S.; FRIEDMAN, G.M.; NEUGBAUER, H.J.; SEILACHER, A., eds. *Lecture notes in earth Sciences..* Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. v. 21

- FÖRSTNER, U & MÜLLER, G. 1981. The Concentration of Trace Metals and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in River Sediments: Geochemical Background. Man's Influence and Environmental Impact. *Geojournal*, 5: 417-432.
- FÖRSTNER, U & SALOMONS, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, 1: 494-505.
- FÖRSTNER, U & WITTMANN, G.T.W. 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin, Springer-Verlag, 486p.
- FRANZINELLI, E. & POTTER, P.E. 1983. Petrology, chemistry and texture of modern river sands, Amazon river system. *Journal of geology*, 91: 23-29.
- GADSDEN, J.A. 1975. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Butterworths, Chinchester. 277p.
- GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T. 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. Norton. Norton, New York. p:397.
- GAUDETTE, H. E.; FLIGHT, W. R.; TONER, L; FOLGER, D. W. 1974. An un expensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44(1):249-253.
- GEYER, R.W. & KINEKE, G.C. 1995. Observations of currents and water properties in the Amazon frontal zone. *J. Geophys. Res.* 100: 2321-2339.
- GEYER, R. W.; BEARDSLEY, R. C.; LENTZ, S. J.; CANDELA, J.; LIMEBURNER, R.; JOHNS, E. W.; CASTRO, M. B.; SOARES, D. I., 1996. Physical oceanography of the Amazon shelf. *Continental Shelf Research*, 16 (5/7): 575-616.
- GIBBS, R.J. 1965. *The geochemistry of the Amazon river basin*. San Diego, University of California. 95p. (Tese de Doutorado).
- GIBBS, R.J. 1967. The geochemistry of the Amazon River system. Part I. The factor that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geol. Soc. Am. Bull.* 8: 1203-1232.
- GIBBS, R.J., 1970. Circulation in the Amazon River Estuary and Adjacent Atlantic Ocean. *Journal of Marine Research*, 28: 113-123.
- GIBBS, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in river. *Science*, 180:71-73.

- GIBBS, R.J. 1976. Amazon river sediment transport in the ocean Atlantic. *Journal of marine research*, 28: 113-123.
- GIBBS, R.J. 1977a. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon river. *Geol. Soc. Am. Bull.* 88: 829-843.
- GIBBS, R.J. 1977b. Clay mineral segregation in the marine environment. *Jour. Sed. Petrology*. 47: 237-243.
- GIBBS, R.J. 1982. currents on the shelf of north-eastern south America, *Estuarine Coastal Shelf Science*. 14: 283-299.
- GIBBS, R.J. & KONWAR, L. 1986. Coagulation and settling of Amazon river suspended sediment. *Continental Shelf Research*, 6 (1/2): 127-149.
- GOMES, C.F. 1988. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Golbekian. 457p.
- GONÇALVES, C., 1997. *Aplicação do método de ativação neutrônica à determinação de mercúrio total e outros elementos de interesse em amostras de solo e sedimento da Serra do Navio e bacia do rio Vila Nova, Estado do Amapá*. São Paulo. IPEN-USP. 166p. (Dissertação de Mestrado)
- GRIM, R.E. 1968. *Clay mineralogy*. 2º ed. Mcgraw-Hill. 596p.
- GROSS, M.G. 1990. *Oceanography: a view of the earth*. New Jersey, Prentice-Hall: 406p.
- HATJE, V. 1996. *Contaminação por metais pesados no rio dos Sinos-RS: Uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massa*. Rio de Janeiro/RJ, UFF. 110p. (Dissertação de Mestrado)
- INPE. 2002. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Disponível em: <http://www.inpe.br>. Acesso em: 20 out. 2002.
- IRON, G. 1976. Quaternary sediments of the upper Amazon lowlands. *Biogeographica*, 7, 163-167.
- IVO, J. M. F. & A. G. FIQUEIREDO JR. 1995. Textura e concentração de minerais pesados dos sedimentos da Plataforma Continental do Amazonas. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO, 5; e SIMPÓSIO DE SEDIMENTOLOGIA COSTEIRA, 11; Niterói/Rio de Janeiro. *Anais*. p:241-247

- IVO, J. M. F. & FIGUEIREDO Jr, A.G. 1996. Concentrações de minerais pesados associados à morfologia da Plataforma Continental do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39; *Anais*. p:440-442
- JAEGER, J.M. & NITTROUER, C.A. 1995. Tidal controls on the formation of fine-scale sedimentary strata near the Amazon river mouth. *Marine Geology*. 125 (3/4): 259-282.
- JANOS, P. 2002. Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography*. (no prelo).
- JEFFERY, P.G. 1975. *Chemical methods of rock analysis*. 2º ed. Pergamon Press. 525p.
- JORDÃO, G. P.; PEREIRA, L.C.; GOUVEIA, L.C.; BRUNE, W. 1990. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. *Geochem. Brasil*. 4:9-15.
- JORGENSEN, B.B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulfate reduction. *Nature*, 296: 643-645.
- KALAS, F. A.; CARREIRA, R.; WAGENER, A.L.R. 1998. Utilização de ácidos húmicos na compreensão da diagênese Inicial da matéria orgânica – Baía de Guanabara, RJ. SEMANA NACIONAL DE OCEANOGRAFIA, 11. Rio Grande do Sul. *Anais*. p: 550-552.
- KIM, G.; YANG, H. S.; KODAMA, Y. 1998. Distributions of transition elements in the surface of the Yellow Sea. *Cont. Shelf Res.*, 18:1531-1542.
- KINEKE, G.C. & STERNBERG, R.W., 1995. Distribution of Fluids Muds on the Amazon Continental Shelf. *Marine Geology*, 125 (314).
- KINEKE, G. C.; R. W. STERNBERG.; J. H. TROWBRIDGE.; W. R. GEYER. 1996. Fluid – mud processes on the Amazon continental shelf. *Cont. Shelf. Res.*, 16 : 667-669.
- KOWSMAN, R.O. & COSTA, N.P. de A. 1979. *Sedimentação quaternária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes*. Rio de Janeiro. PETROBRÁS, CENPES/DINTEP. 50p.
- KRAUSKOPF, K. B., 1971. *Introdução à Geoquímica*. São Paulo, Editora Polígono da Universidade de São Paulo, 294 p.

- KUEHL, S.A.; DEMASTER, D.J.; NITTROUER, C.A. 1986. Nature of sediment a on the Amazon. *Continental Shelf Research*, 6: 209-225.
- KUEHL, S.A.; NITTROUER, C.A.; ALLISON, M.A.; FARIA, L.E.C.; DUKAT, D.A.; JAEGER, J.M.; PACIONI, T.A.; FIGUEIREDO, A.G.; UNDERKOFFLER, E.C. 1996. Sediment deposition, accumulation and seabed dynamics in an energetic fine-grained coastal environment. *Continental Shelf Research*. 16 (nº 5/6): 787-815.
- KUEHL, S.A.; NITTROUER, C.A.; DeMASTER, D.J. 1982. Modern sediment accumulation and strata formation on the Amazon continental shelf. *Marine Geology*. 49: 279-300.
- LACERDA, L. D. 1983. *Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba*. Rio de Janeiro, Instituto de Biofísica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 121 p. (Tese de Doutorado).
- LANDIM, P.M.B; BÓRIO, N.J.; WU, F.T.; CASTRO, P.R.M. 1983. Minerais pesados provenientes do leito do rio Amazonas. *Acta da Amazônica*, 13(1): 51-72.
- LARSSONEUR, C.; BOUYASSE, P; AUFRET, J. P. 1982. The superficial sediments of English charnnel and its western approach. *Sedimentology*, 29(60):851-864.
- LEENHEER, J. A. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. *Acta Amazônica*, 10(3): 513-526.
- LIMA, W.N. & SANTOS, M.T.P. 2001. Avaliação geoquímica ambiental de águas residuárias e de matéria orgânica degradada de canais de drenagem urbana (Belém, Pa). *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, ser. Ciências da Terra*, 13: 1-40.
- LORING, D. H & RANTALA, R. T. T. 1992. Manual for the geochemical of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, Amsterdam, 32: 235 – 283.
- MACÊDO, S.J. & COSTA, K.M.P. 1978. Estudos ecológicos da região de Itamaracá. Pernambuco- Brasil. Condições Hidrológicas do Estuário do Rio Botafogo. *Ciência e Cultura*, São Paulo, 30(7): 346- 368.

- MACKIN, J.E. & ALLER, R. C. 1986. The effects of clay mineral reactions on dissolved aluminium distributions in sediments and waters of the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*, 6: 245-262.
- MALM, O.; PFEIFFER, W. C.; BASTOS, W. R.; SOUZA, C.M.M. 1989. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Rev. Ciência e Cultura*, 41(1):88-92.
- MAREL, H. V. DER & BEUTELSPACHER, H. 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam, Elsevier. 209p.
- MARTINELLI, L.A.; DEVOL, A.H.; FORSBERG, B.R.; VICTORIA, R.L.; RICHEY, J.E.; RIBEIRO, M.N. 1989. Descarga de sólidos dissolvidos totais do rio Amazonas e seus principais tributários. *Geochim. Brasil.*, 3(2): 141-148.
- MARTINS, L.R. & COUTINHO, P.N. 1981. The Brazilian continental margin. *Earth Science Reviews*. 17: 87-107.
- MCKEE, B.A.; DeMASTER, D.J.; NITTROUER, C.A. 1986. Temporal variability in the partitioning of thorium between dissolved and particulate phases on the Amazon shelf: implications for the scavenging of particle-reactive species. *Continental Shelf Research.*, 6: 87-106.
- MEADE, R. H.; DUNNE, T.; RICHEY, U.M.S.; SALATI, E.. 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon river of Brazil. *Science*, 228:488-490.
- MEADE, R. H.; NORDIN, C.F.; CURTINS, W.F.; RODRIGUES, F.M.C.; VALE, C.M. do; EDMOND, J.M. 1979a. Sediments load in the Amazon river. *Nature*, 178:161-163.
- MEADE, R. H.; NORDIN, C. F.; CURTIN, W. F.; RODRIQUES, F. M. C.; VALE, C. M. J.; EDMOND, M. 1979b. Transporte de sedimentos do rio Amazonas. *Acta Amazônica*, 9(3):543-547.
- MELFI, A.J. & CARVALHO, A. 1983. Soil, sediment, major formation of the continental biosphere. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 66(1): 195-203.
- MENDES, A.C., 1994. *Estudo sedimentológico e estratigráfico dos sedimentos holocênicos da costa do Amapá-setor entre a Ilha de Maracá e o Cabo Orange*. Belém. UFPA. Centro de Geociências. 247 p. (Dissertação de Mestrado)

- MILLIMAN, J.D. & MEADE, R.H. 1983. World-wide delivery of river sediments to the ocean. *Journal of Geology*, 100, 525-544.
- MILLIMAN, J.D.; BARRETO, H.T.; BARRETO, L.A.; COSTA, M.P.A.; FRANCISCONI, O. 1972. Superficial sediment of the Brazilian continental margin. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26, *Anais*. V.2. p. 29-44.
- MILLIMAN, J.D.; SUMMERRHAYES; BARRETO, H.T. 1974. Contribuição ao estudo do material em suspensão da Plataforma Continental do Amazonas. In: CONG. BRAS. GEOL., 27, *Anais*. SBG, V.3. p. 263-282.
- MILLIMAN, J.D. SUMMERRHAYES & BARRETO, H.T. 1975. Quaternary sedimentation on the Amazon Continental margin: a model. *Geological Society of America Bulletin*, 86: 610-614.
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. 1984. *Heavy Metals in Natural Waters*. Springer-Verlag, 268 p.
- MOREIRA, M.O.P. 1994. *Produção do fitoplâncton em um ecossistema estuarino tropical (estuário do rio Cocó, Fortaleza, Ceará)*. Recife, 338 p. (Dissertação de Mestrado).
- MOURA, R.T. 1992. *Biomassa, Produção Primária do Fitoplâncton e alguns fatores ambientais de Baía de Tamandaré, Rio Formosos, Pernambuco, Brasil*. Recife, UFPE.: 290 p. (Dissertação de Mestrado)
- MULLER-KARGER, F.E.; MCCLAIN, C.R.; RICHARDSON, P.L. 1986. The dispersal of the Amazon's water. *Nature*. 333: 56-69.
- NITTROUER, C.A. & DEMASTER, D.J., 1986. Sedimentary processes on the Amazon Continental processes on the Amazon Continental shelf: past, present and future research. *Continental Shelf Research*. 6 (1/2): 5- 30.
- NITTROUER, C.A. & DeMASTER, D.J., 1996. The Amazon shelf setting – tropical, ergetic and influenced by a large river. *Continental Shelf Research*, 16: 553-573.
- NITTROUER, C.A. & KUEHL, S.A. 1995. Geological significance of sediment transport and accumulation on the Amazon Continental Shelf. *Marine Geology*, 125: 373-392.

- NITTROUER, C.A.; DEMASTER, D.J.; FIGUEIREDO, A.G.; RINE, J.M. 1991. AMASSEDs: An Interdisciplinary Investigation of a Complex Coastal Environment. *Oceanography*, v. 4. nº 1: 3-7.
- NITTROUER, C.A.; KUEHL, S.A.; DeMASTER, D.J.; KOWSMANN, R.O. 1986. The deltaic nature of Amazon shelf sedimentation. *Geological Society of American Bull.* 444-458.
- NITTROUER, C.A.; KUEHL, S.A.; STERNBERG, R.W.; FIGUEIREDO JR, A.G.; FARIA JR, L.E.C. 1995. An introduction to the geological significance of sediment transport and accumulation on the Amazon continental shelf. *Marine Geology*, 125 (¾):175-176.
- NITTROUER, C.A.; SHARARA, M.T.; DEMASTER, D.J. 1983. Variations of sediments texture on the Amazon Continental Shelf. *J. Sediment. Petrol*, 53: 179-191.
- NOLTING, R.F, DALEN, M.V., HELDER, W. 1996. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry*, 53: 285-299.
- NORDIN, C.F., JR. & MEADE, R.H. 1985. the Amazon and Orinoco. In: *McGraw-Hill yearbook of science and technology*. (McGraw-Hill, New York), 385-390.
- NOVELLI, Y.S. & MOLLERO, G.C., 1988. *Expedição nacional aos Manguezais do Amapá – Ilha de Maracá*. São Paulo, IO/USP: 99p. (Relatório Técnico).
- OHLWEILLER, O.A. 1974. *Química analítica quantitativa*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v. 2. p: 317-643.
- OLPHEN, H.V. & FRIPIAT, J.J. 1979. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Oxford, Pergamon Press. 346p.
- OLTMAN, R. E. 1968. *Reconnaissance investigations of the discharge and water quality of the the Amazon*. (Technical Report Circular, 552).
- OSSANAI, J. 1980. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: SEMINÁRIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS, 1; Brasília/Brasil, p:103–128.
- OTTMANN, F., 1959. Estudo das amostras do fundo recolhidas pelo NOc. “Almirante Saldanha”, na região da embocadura do rio Amazonas. *Rev. Universidade Rural de Pernambuco*, 1(1):77-106

- PALMA, J.J.C., 1979. Geomorfologia da Plataforma Continental Norte Brasileira. Geomorfologia da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes: *Projeto REMAC*: 29- 51.
- PATCHINEELAM, S. R. 1999. Especiação de elementos-traço, fósforo e piritização nos sedimentos a noroeste da Plataforma Continental Amazônica. In: SIMPÓSIO DA GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6; Manaus, *Anais. Manaus, SBG/NO.* :72-73.
- PATCHINEELAM, S. R.; SOUZA QUEIROZ, A. F.; SILVA FILHO E. V. 1991. Geoquímica de metais traços nos sedimentos costeiros e ao largo do Amazonas, resultados preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUIMICA, 3., São Paulo. *Anais*, p:318-321.
- PEREIRA, S.B. 2000. *Aspectos geoquímicos do material particulado da pluma estuarina do rio Amazonas*: Fatores que controlam as interações com as águas oceânicas. Belém, UFPA. Centro de Geociências. 130p. (Dissertação de Mestrado).
- PHILANDER, S. G. H. & PACANOWSKI, R.C. 1986. The mass and heat budget in a model of the tropical Atlantic Ocean. *Journal of geophysical research.* 91 (14): 212-220.
- PINHEIRO, R.V.L. 1987. *Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário guajará-Belém (Pa)*. Belém, UFPA. Centro de Geociências. 164p. (Dissertação de Mestrado).
- POPPI, N.R. & TALAMONI, J. 1992. Estudo dos ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. *Química Nova*, 15(4): 281-285.
- PROST, M.T., 1991. *As costas da Guiana Francesa e do norte do Brasil*: semelhanças e diferenças. Caiena, ORSTOM: 59 (Geomorfologia e sedimentologia- Rel. Int.).
- REMAC, 1979. *Geomorfologia da margem continental brasileira e áreas oceânicas adjacentes*. Rio de Janeiro, CENPES/DINTEP. p: 53-88.
- RICHEY, J.E.; MEADE, R.H.; SALATI, E.; DEVOL, A.H.; NORDIN, C.F. dos SANTOS, U. 1986. Water discharge and suspended sediment concentration in the Amazon river: 1982-1984. *Water Resouce Research.* 22: 756-764.
- RICHEY, J.M. & VICTORIA, R.L. 1993. C, N and P export dynamics in the Amazon river. *Mar. Geol.*: 123-140.

- RINE, J.M. 1980. *Depositional environment and holocene reconstruction of an argilloceous mud belt – Suriname, South America*. Florida, University of Miami. 222p. (Thesis)
- RUDE, P.D. & ALLER, R.C. 1989. Early diagenetic alteration of lateritic particle coatings in Amazon continental shelf sediment. *Journal of sedimentary petrology*, 59 (5).
- RYTHER, J.H.; MENZEL, D.W.; NATHANIEK, C. 1967. Influence of the Amazon River outflow on the Ecology of the Western Tropical Atlantic I. Hydrography and Nutrient Chemistry. *J. Mar. Res.* 25:69-83.
- SALATI, E. 1986. Climatology and hydrology of Amazonia. In: PRANCE, G.T. & LOVEJOY, G.T. *Amazônia*. 1986. Oxford, Pergamon Press. P. 267-276.
- SANTOS, M.E.C.A. 1972. Paleografia do quaternário superior na Plataforma Continental Norte Brasileira. In: CONG. BRAS. GEOL., Belém. *Anais*. Belém, SBG, V.2. P:103-159.
- SANTOS, R. N. E. S. 1993. *Estudos sedimentológico e geoquímico ambiental de metais pesados nos sedimentos holocênicos da costa do Estado do Amapá*. Belém, UFPA. Centro de Geociências. 73p. (Trabalho de Conclusão de Curso).
- SANTOS, R. N. E. S. & L. E. C. FARIA JR. 1991. Determinação de elementos traços em sedimentos subsuperficiais na região da Ilha de Maracá. Uma visão ambiental (Costa do Amapá). In: Seminário de Iniciação Científica, 1. UFPA,PA, *Anais*. 40p.
- SANTOS, V. F., 1996. *“Estratigrafia Holocênica e Morfodinâmica Atual da Planície Costeira da Ilha de Algodoal e Marudá”*. Belém, Universidade Federal do Pará: 139p. (Trabalho de Conclusão de Curso).
- SARGENTELLI, V.; MAURO, A.E.; MASSABNI, A.C. 1996. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. *Rev. Química Nova*, 19(3):290-293.
- SHOLKOVITZ, E.R. & PRICE, N.B. 1980. The major-element of suspended matter in the Amazon estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 44: 163:171.
- SILVA, C. R. S.; FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, V.L.C.S. 1999. Geoquímica do cobre na coluna de água de uma região oceânica na zona econômica exclusiva brasileira. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 5 & CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7. Porto Seguro/Bahia–Brasil. *Anais*. p:173-175.

- SILVA, M. S. 1993. *Estudo mineralógico dos sedimentos de fundo da PCA*. Belém, UFPA. Centro de Geociências. 65p. (Trabalho de Conclusão de Curso)
- SILVEIRA, O.F.M. 1998. *A planície costeira do Amapá. Dinâmica de ambiente costeiro influenciado por grandes fontes fluviais quaternárias*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 215p. (Tese de Doutorado).
- SIOLI, H. 1957. valores de pH de águas amazônicas. *Bol. Mus. Paraense Emílio Goeldi. Série avulsa, Belém (1)*: 27-41.
- SIOLI, H. 1968. Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazon region. *Amazoniana*, 1: 267-277.
- SIQUEIRA, G.W. 2003. *Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos de interesse em sedimentos superficiais da Baixada Santista (São Paulo) e da plataforma continental do Amazonas (Norte do Brasil)*. São Paulo, USP. Instituto Oceanográfico. (Tese de Doutorado).
- SIQUEIRA, G. W. & BRAGA, E.S.B.G. 2000. Avaliação da dinâmica e da biodisponibilidade de Zn, Ni, Co e Pb para a biota a partir de sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, nordeste da Amazônia. In: ESPÍNDOLAS, E. L. G.; PASCHOAL, C. M. B.; ROCHA, O.; BOHRER, M. B. C.; OLIVEIRA NETO, A. L., eds. *Ecotoxicologia Perspectivas para o Século XXI*. 2000:241-265.
- SIQUEIRA, G. W. & SARAIVA, E.S.B.G. 1999. Availability of Fe, Mn, Cr and Zn in the muddy sediments on the Amazonian Continental Shelf. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO SOBRE CIENCIA DEL MAR, 8; Trujillo/Peru. *Anais*. p:825-826.
- SIQUEIRA, G. W.; SARAIVA, E.S.B.G.; EL-ROBRINI, M. 1999. Transporte de chumbo em sedimentos da Plataforma Continental do estado do Amapá, entre os cabos Orange e Norte. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6. *Anais*, p:343-346. Manaus, SBG/NO.
- SOLOMONS, W & FORSTNER, V. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin Springer – Verlag: 340p.
- SONG, Y. & MÜLLER, G. 1999. *Sediment-Water interactions in anoxic Freshwater sediments*. Berlin Heildeberg, Springer-Verlag. 111p.
- SOUZA FILHO, P.W.M., 1993. *Oscilações do Nível do Mar na Plataforma Continental do Amazonas*. Belém, UFPA, Centro de Geociências. 60p. (TCC).

- STALLARD, R.F. & EDMOND, J.M. 1983. Geochemistry of the Amazon: 2- The influence of geology and weathering on the dissolved load. *Journal of Geoph. Res.*, 88: 9671-9988.
- STEVENSON, 1974. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, Wiley-Interscience.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1972. *A practical handbook of sea water analysis*. Bulletin Fisheries Research Board of Canada. Ottawa, 167: 311 p.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York, John Wiley & Sons. 780p. (Wiley-Interscience Publications).
- SZEFER, P.; GLASBY, G.P.; PENPKOWIAK, J.; KALISZAN, R. 1995. Extraction Studies of Heavy-Metal Pollutants in Superficial Sediments from the Southern Baltic Sea of Poland. *Chem. Geol.* 120:111-126.
- TESSIER, A.; P. G. C. CAMPBELL; M. BRISSON. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851.
- THOREZ, J. 1976. *Practical identification of clay minerals*. Belgica, G. Lelote. 90p.
- TROWBRIDGE, J.H. & KINEKE, G.C. 1994. Structure and dynamics of fluids muds over the Amazon Continental Shelf. *J. Geophys. Res.*, 99: 865-874.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72:175-192.
- UNESCO. 1973. *International oceanographic table*. Oport Britain Wormly, 2, 141 p.
- VELDE, B. 1995. *Origin and mineralogy of clay*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag. 334p.
- VOGEL, A. 1992. *Análise Química Quantitativa*. 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 712p.
- WEAVER, C.E. & POLLARD, L.D. 1973. *The chemistry of clay minerals*. Elsevier. 213p. (Development in the sedimentology, 15).
- WEDEPOHL, K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochemica e Cosmochimica ACTA*, 59(7): 1277-1232.
- ZEMBRUSKI, S.G.; BARRETO, H.T; PALMA, J.J.C.; MILLIMAN, J.C. 1972. Estudos preliminares das provincias geomorfológicas da margem continental Brasileira. In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26; Belém, *Anais*. Belém, SBG. V. 2.: 198-209.

ZHU, Z.; ALLER, R.C.; MAK, J. 2002. Stable carbon isotope cycling in mobile coastal muds of Amapá, Brazil. *Continental Shelf Research*, 22: 2065 –2079.

APÊNDICES

APÊNDICE A: TABELAS

Tabela A.1: Composição química dos metais pesados em minerais comuns, modificado de Alloway (1995).

Mineral Pesado	Metais Pesados Constituintes	Susceptibilidade ao Intemperismo
Olivina	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Facilmente intemperizado
Hornblenda	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Cu, Ga	
Augita	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga	
Biotita	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga	
Apatita	Terras Raras, Pb, Sr	Moderadamente estável
Anortita	Sr, Cu, Ga, Mn	
Andesina	Sr, Cu, Ga, Mn	
Oligoclásio	Cu, Ga	
Albita	Cu, Ga	
Granada	Mn, Cr, Ga	
Ortoclásio	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga	
Muscovita	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V	
Titanita	Terras Raras, V, Sn	
Ilmenita	Co, Ni, Cr, V	
Magnetita	Zn, Co, Ni, Cr, V	
Turmalina	Li, F, Ga	Muito resistente ao intemperismo
Zircão	Hf, V	
Quartzo	-----	

Tabela A.2: Linhas espectrais, na forma orientada, de algumas amostras que apresentam a calcita (d= 3.0355, arquivo JCPDS).

NII 80		NIII 32		NIII 31		NIII 51		NIII 19		NII 97	
Ângulo		Ângulo		Ângulo		Ângulo		Ângulo		Ângulo	
(2 Θ)	d (Å)	(2 Θ)	d (Å)	(2 Θ)	d (Å)	(2 Θ)	d (Å)	(2 Θ)	d (Å)	(2 Θ)	d (Å)
3.115	28.3405	5.785	15.264	5.915	14.966	5.830	15.147	5.510	16.026	5.580	15.825
6.215	14.2097	8.905	9.9224	8.770	10.078	6.650	13.281	6.120	14.430	8.885	9.9447
6.730	13.1234	12.410	7.1267	12.350	7.1612	8.890	9.9391	8.850	9.9839	12.430	7.1153
8.745	10.1036	14.565	6.0768	17.770	4.9873	12.380	7.1439	12.375	7.1468	17.770	4.9873
12.395	7.1353	17.780	4.9845	18.745	4.7300	13.230	6.6868	17.795	4.9804	21.005	4.2260
17.770	4.9873	18.730	7.7338	21.275	4.1729	17.775	4.9859	18.720	4.7363	24.925	3.5695
18.700	4.7413	20.850	4.2570	24.830	3.5829	18.740	4.7317	20.860	4.2550	26.690	3.3373
20.800	4.2671	24.880	3.5759	26.655	3.3416	19.895	4.4592	24.895	3.5737	29.440	3.0315
24.905	3.5723	26.610	3.3472	29.065	3.0698	20.905	4.2459	26.645	3.3429	-	-
26.685	3.3379	-	-	31.430	2.8440	24.900	3.5730	31.425	2.8444	-	-
31.340	2.8519	-	-	33.375	2.6826	26.650	3.3422	33.175	2.6983	-	-
-	-	-	-	34.880	2.5702	35.010	2.5609	-	-	-	-

Tabela A.3: Formas de associação dos metais em sedimentos. Modificado de Forstner & Wittmann (1983).

Componentes dos sedimentos	Fontes do metal	Mecanismos de perda do metal
Fragmentos de rochas (mineral) Tamanho variados (cascalho, areia, e silte)	Rede cristalina Metais ligados predominantemente em posições inertes	Completa destruição da rede cristalina
Fragmentos de conchas (ex: CaCO_3)	Ligados fisicamente (sorção) carbonatos co-precipitados	Diminuição do pH e mudanças no pCO_2
Orgânica (ex: substâncias húmicas, lipídios, resíduos orgânicos)	Ligados fisicamente (sorção) complexos metálicos ligados por sorção química	Dependente do pH e da destruição da fração orgânica
Compostos precipitados (ex: íons hidróxidos, carbonatos e sulfetos)	Espécies solúveis na fase aquosa	Processos que aumentam a solubilidade (ex: diminuição do pH)
Hidróxidos e óxidos de Fe e Mn	Co-precipitados de hidróxidos metálicos, sorção física e química	Dissolução parcial em ácido, redução do Fe e do Mn a um menor valência
Sulfeto	Co-precipitados	Oxidação do enxofre
Carbonato	Ligados fisicamente (sorção) carbonato, co-precipitados	Dissolução em meio ácido fraco
Ácidos orgânicos	Sais metálicos, parcialmente solúveis	Variação de pH e destruição da matéria orgânica

Tabela A.4: Classificação de sedimentos pelo grau de poluição (Müller, 1979¹⁷ apud Förstner (1983)).

ACUMULAÇÃO NO SEDIMENTO (I_{GEO})	CLASSE (I_{GEO})	INTENSIDADE DE POLUIÇÃO
> 5	6	muito forte
> 4-5	5	forte e muito forte
> 3-4	4	forte
> 2-3	3	moderadamente forte
> 1-2	2	moderada
> 0-1	1	ausente e moderado
< 0	0	ausente

¹⁷ Muller, G. 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins- Veränderungen seit 1971. Umschau, 79: 778-783.

Tabela A.5: Valores referência de folhelhos de alguns elementos estudados
Turekian & Wedepohl (1961).

METAIS	NÍVEL BASE ($\mu\text{G/G}$)
Cu	45
Ni	68
Zn	95
Mn	850
Cr	90
Co	19
Cd	0,3

Tabela A.6: Minerais mais comuns formados na cristalização magmática e seus elementos co-cristalizados (Bowen, 1979).

Estágio de cristalização co-cristalizado	Mineral	Fórmula	Elementos
1	Olivina	Mg_2SiO_4	Fe(II)
2	Pirita	FeS_2	Ag, As, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, P, Pd, Sn, Te
3	Pirrotita	FeS	-
2	Magnetita	Fe_3O_4	-
2	Cromita	FeCr_2O_4	-
2	Ilmenita	FeTiO_3	-
3	Feldspato	MgSi_3O_8	Ba, Ca, K, Na, Rb, Sr
3	Amphibólio	$\text{L}_{14}\text{Si}_{16}\text{O}_4(\text{OH})_4$	Ca, F, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti
3	Piroxênio	L_2SiO_6	K, Li, Mn, Na, Ti
3	Mica	$\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$	Ba, F, Fe, Li, Mn
3	Quartzo	SiO_2	-
3	Apatita	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	As, F, Pb, Se, V
3	Fluorita	CaF_2	-
3	Monazita	CePO_4	La-Eu, Th
3	Titanita	$\text{CaSiTiO}_6\text{H}_2$	F
3	Xenotime	YPO_4	Gd-Lu
3	Zircão	ZrSiO_4	Hf
4	Miscelaneos		Au, Be, Cs, Hf, La-Lu, Li, Nb, Sn, Ta
	Pegmatitos		U, W, Y, Zr
5	Volatios		Ar, C, H, He, Hg, N, O

Tabela A.7: Aparelhagens e condições experimentais de análises.

Compon.	Métodos/Procedimentos	Cond. operacionais	Aparelhagem	Referência
%SiO ₂	gravimetria	digestão ácida	Balança analítica	[Jeffery, 1975]
%Al ₂ O ₃	complexometria/EDTA	titulação	-	[Jeffery, 1975]
%Fe ₂ O ₃	Complexometria/ Ortofenantrolina	$\lambda = 510.0\text{nm}$	Espectrofotômetro	[Jeffery, 1975]
%P ₂ O ₅	Complexometria/ Azul de molibidênio	$\lambda = 830.0\text{nm}$	Espectrofotômetro	[Jeffery, 1975]
%TiO ₂	Complexometria/ Peróxido de hidrogênio	$\lambda = 380.0\text{nm}$	Espectrofotômetro	[Jeffery, 1975]
%MnO	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 403.1\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
%MgO	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 540.0\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
%CaO	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 852.1\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
%Na ₂ O	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 589.0\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
%K ₂ O	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 766.5\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
Fe	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 392.0\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
Ni	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 232.4\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
Zn	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 427.7\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
Cu	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 327.4\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
Co	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 475.0\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]
Cr	Chama oxidativa Ar/Acetileno	Digestão ácida	Absorção Atômica ($\lambda = 357.9\text{nm}$)	[Jeffery, 1975]

Obs: (1) Compon. (componentes); Cond. Operacionais (condições operacionais).

APÊNDICE B : GRÁFICOS DR-X PARA AS AMOSTRAS

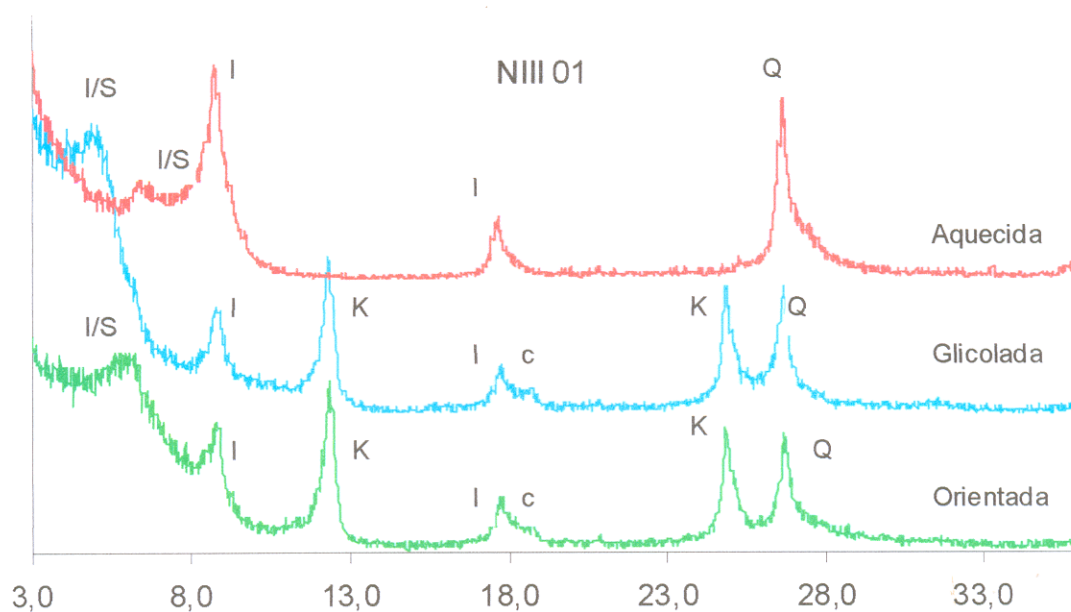


Figura B.1: DR-X para a amostra NIII 01.

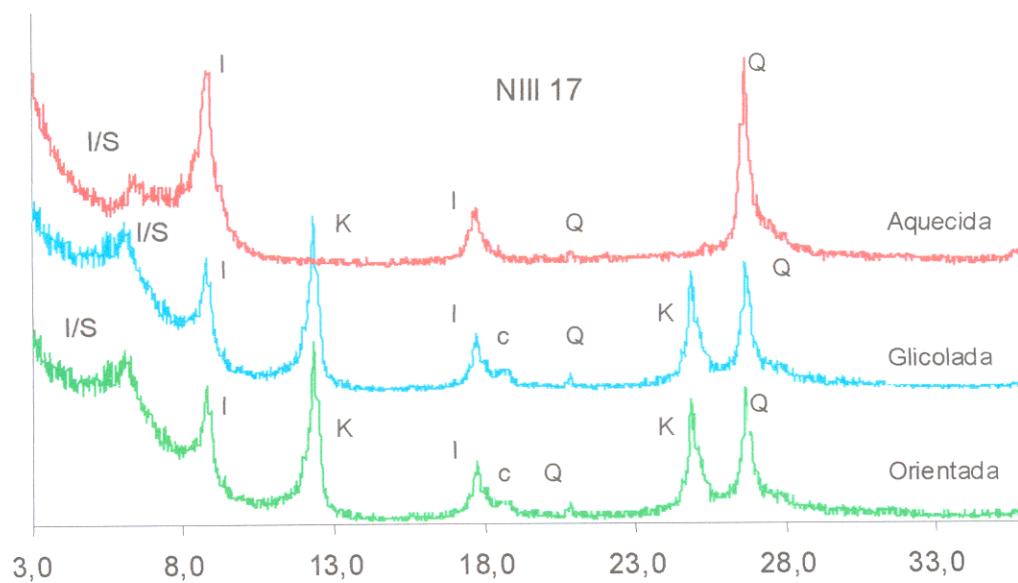


Figura B.2: DR-X para a amostra NIII 17.

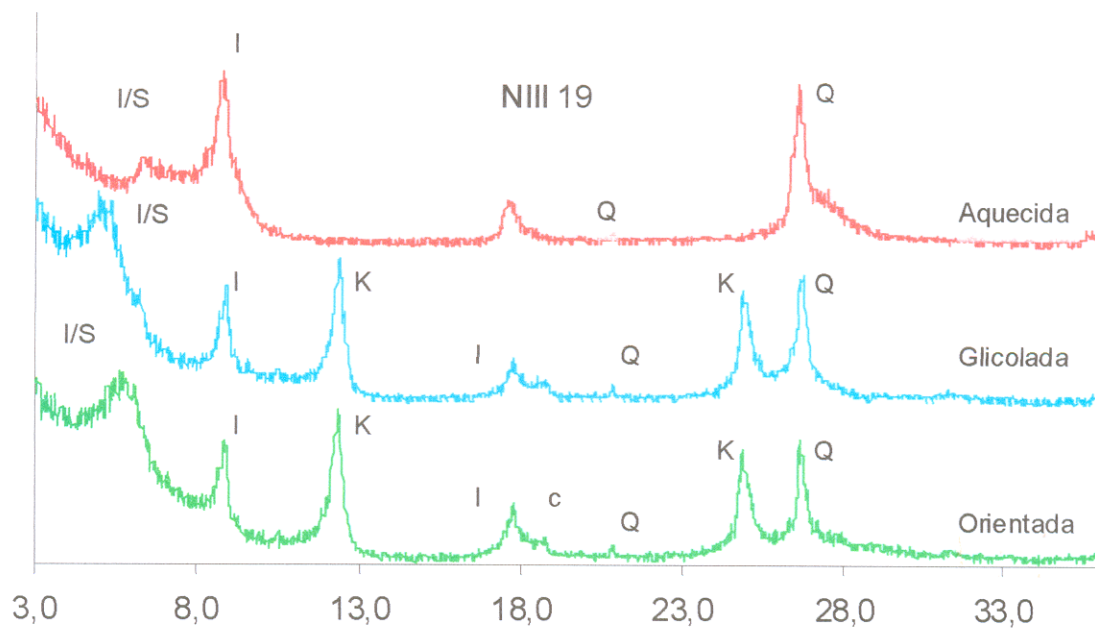


Figura B.3: DR-X para a amostra NIII 19

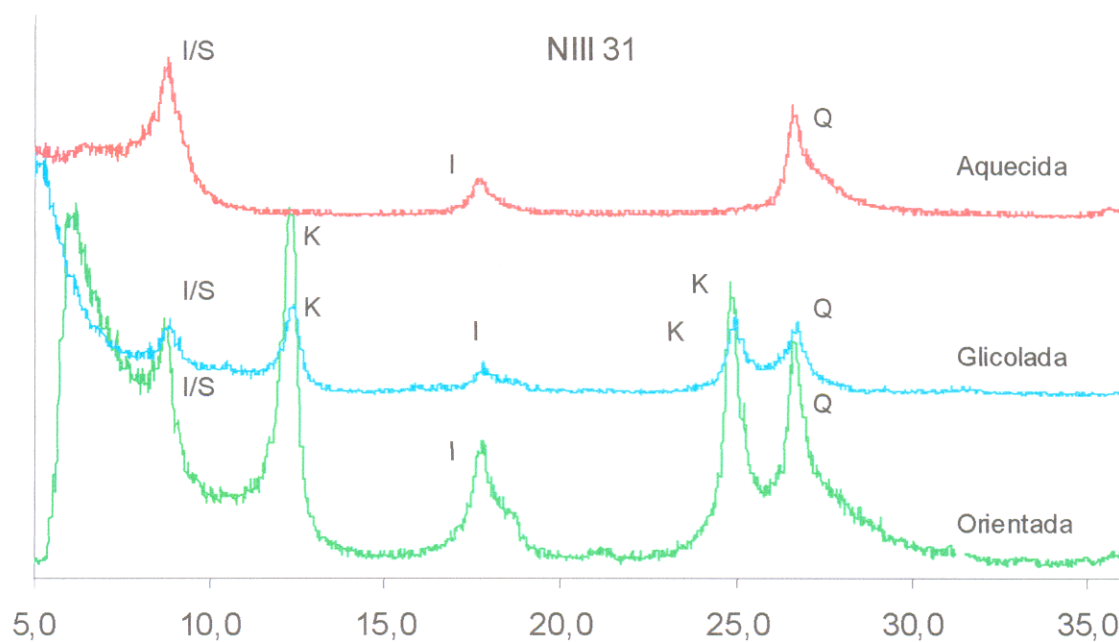


Figura B.4:DR-X para a amostra NIII 31.

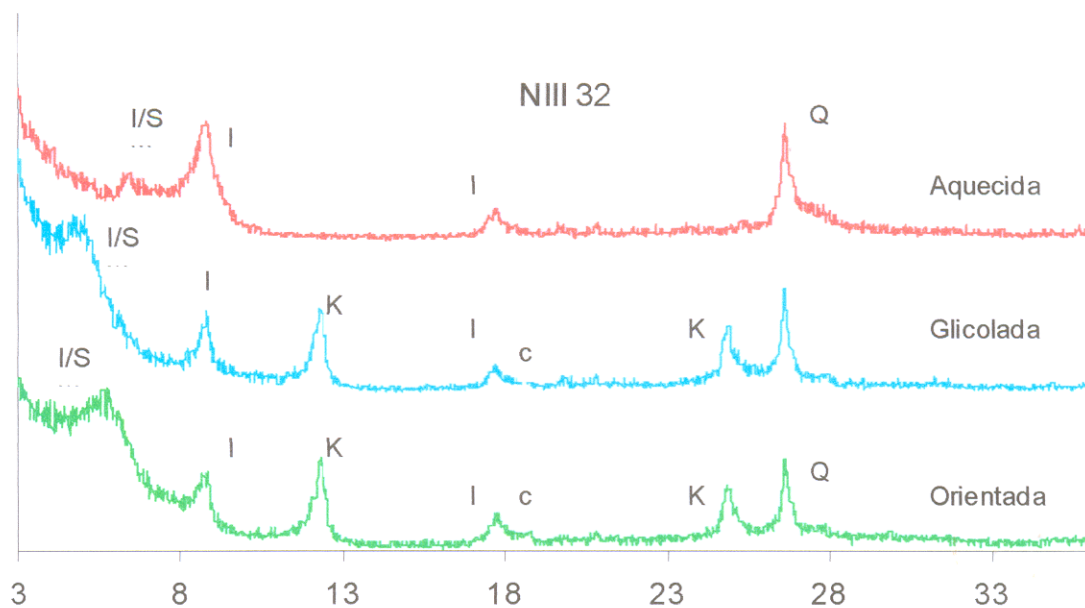


Figura B.5: DR-X para a amostra NIII 32.

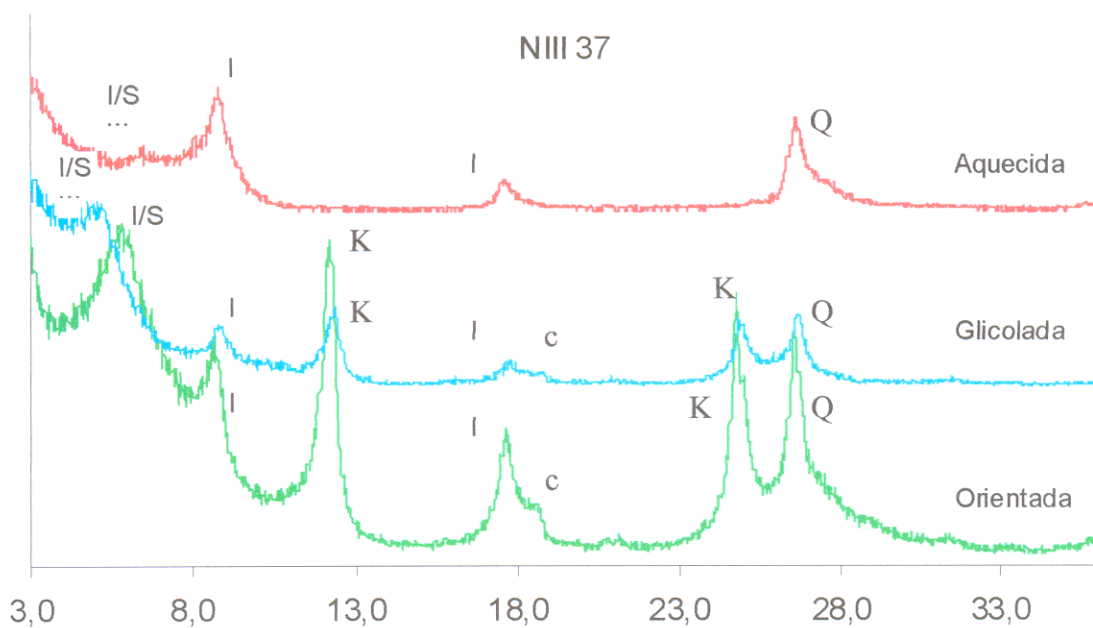


Figura B.6: DR-X da amostra NIII 37.

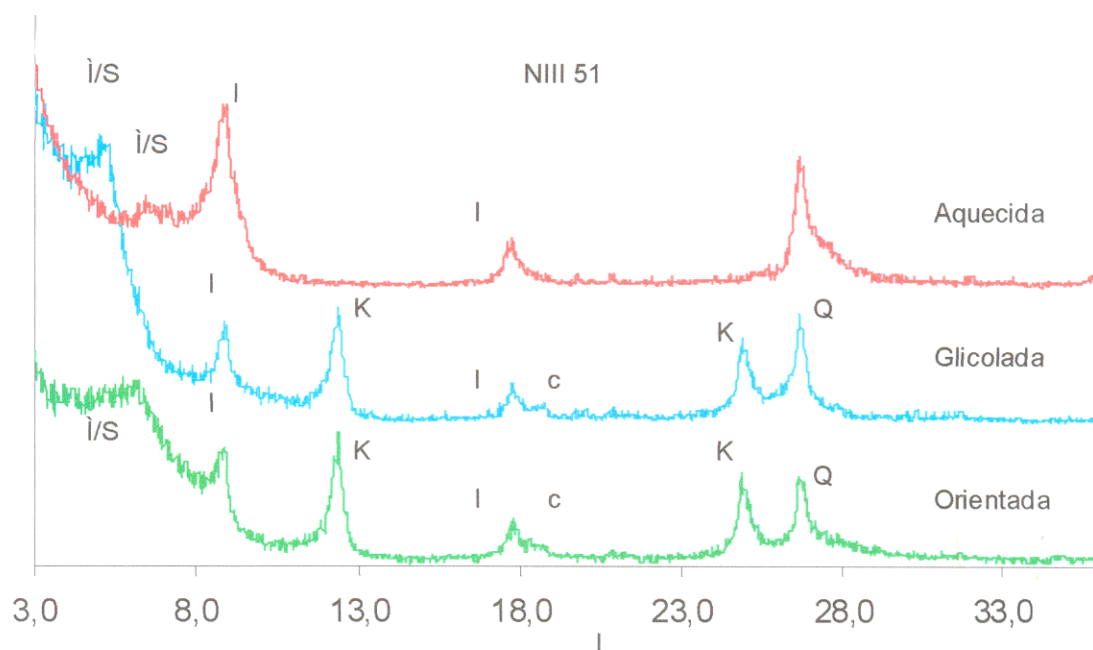


Figura B.7: DR-X da amostra NIII 51

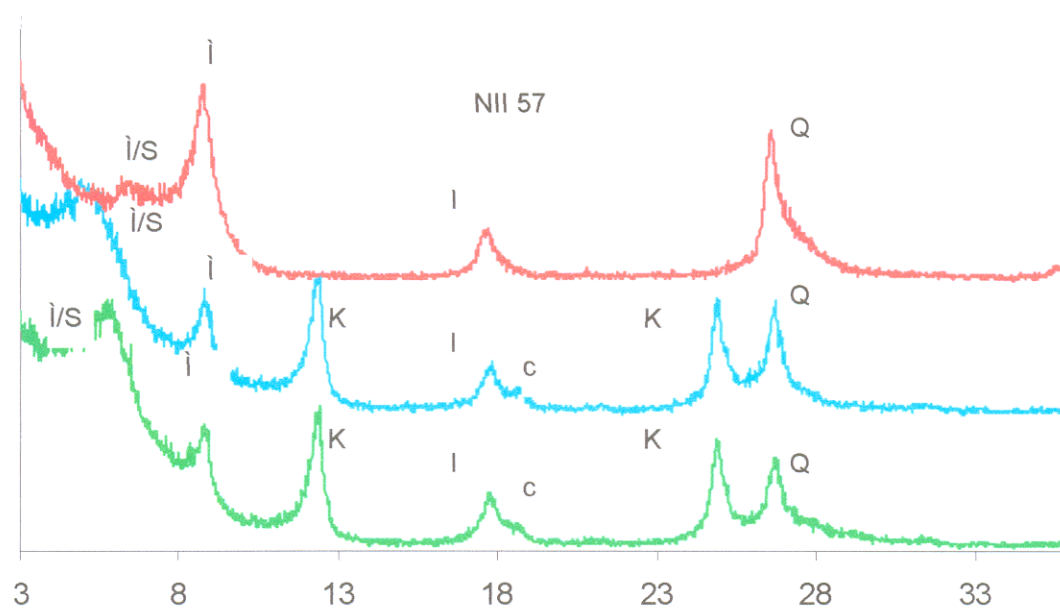


Figura B.8: DR-X para a amostra NII 57.

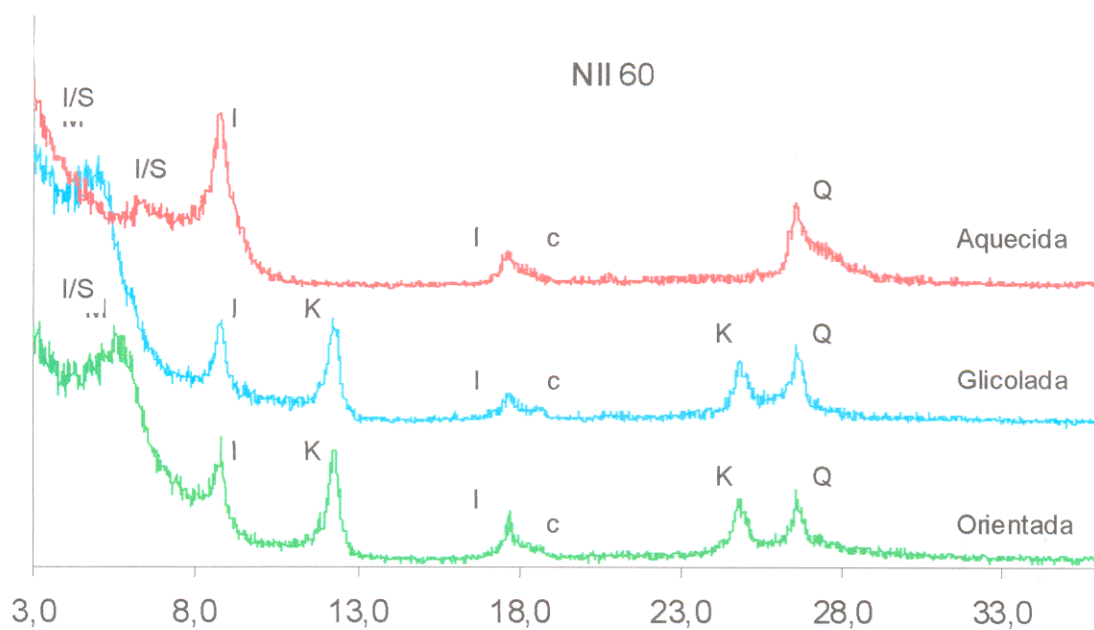


Figura B.9: DR-X para a amostra NII 60.

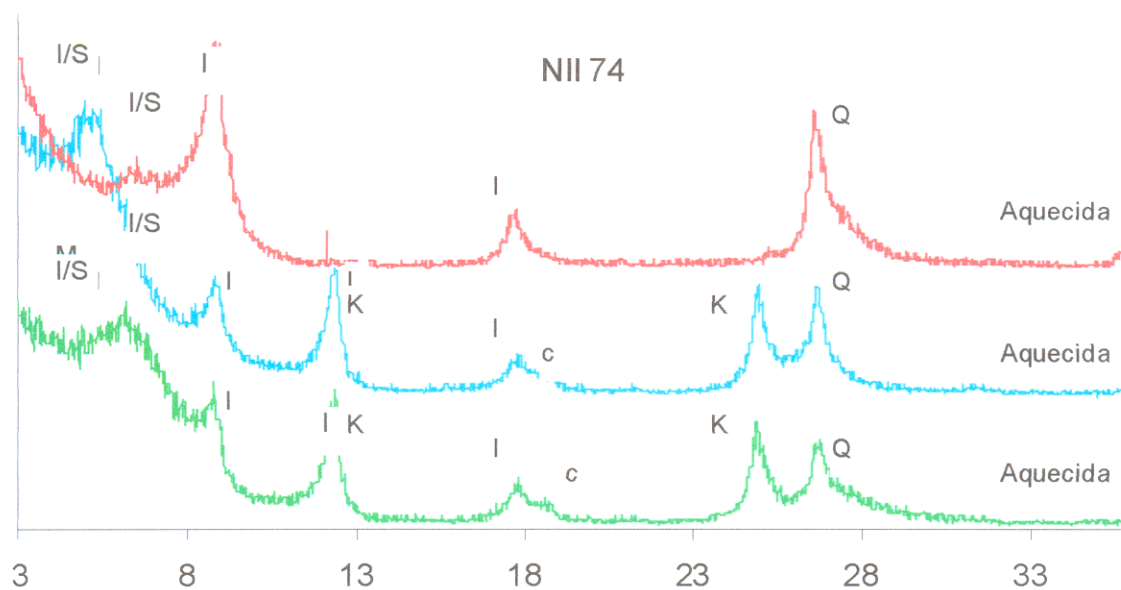


Figura B.10: DR-X para a amostra NII 74.

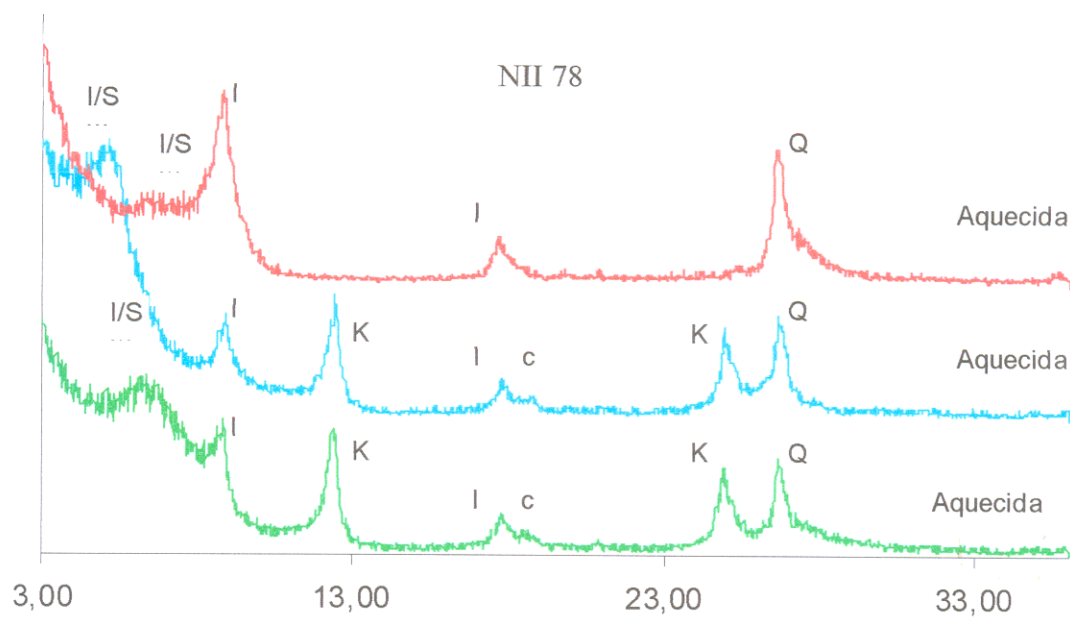


Figura B.11: DR-X para a amostra NII 78.

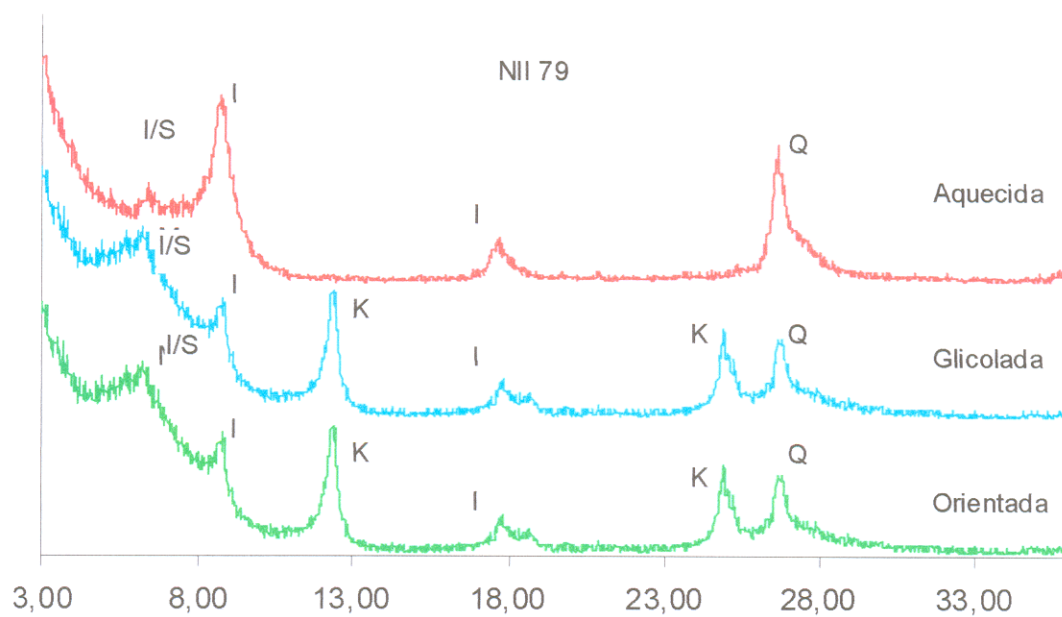


Figura B.12: DR-X para a amostra NII 79.

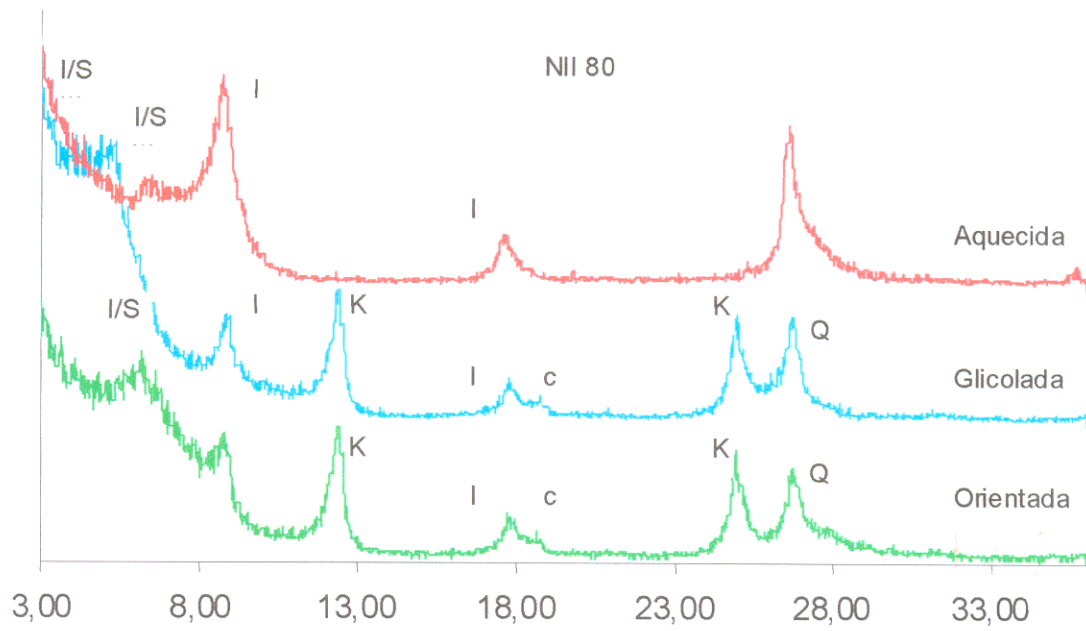


Figura B.13: DR-X para a amostra NII 80.

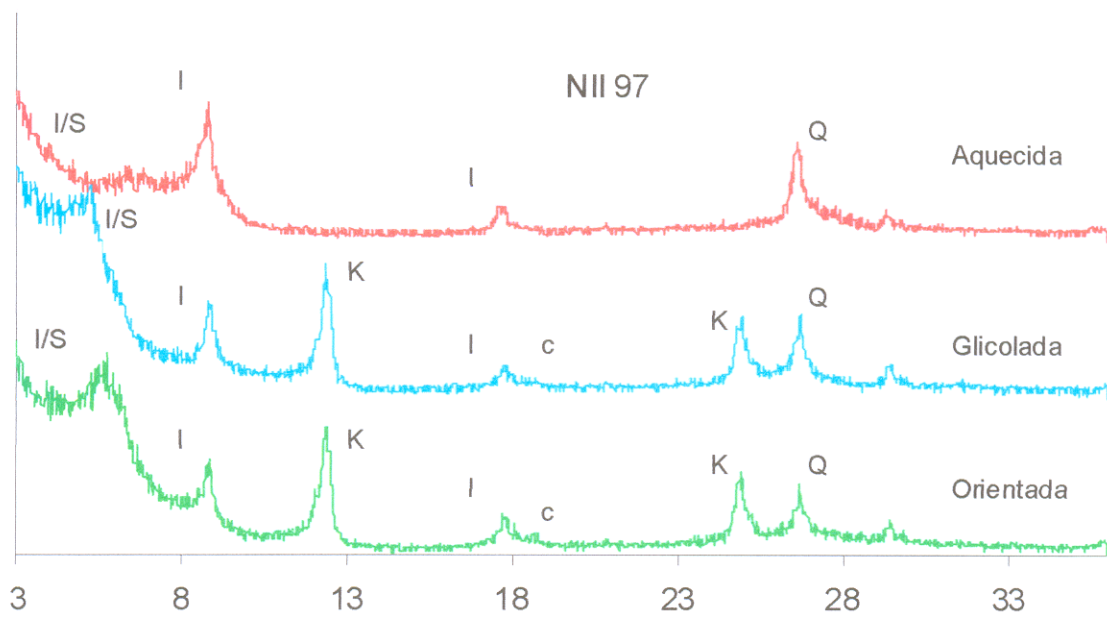


Figura B.14: DR-X para a amostra NII 97.

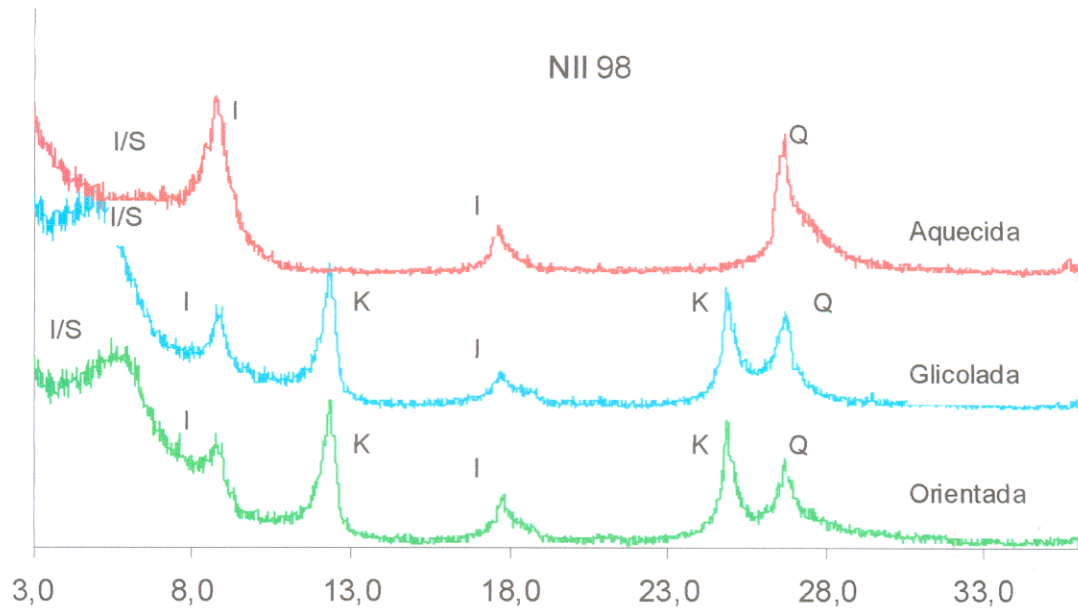


Figura B.15: DR-X para a amostra NII 98.

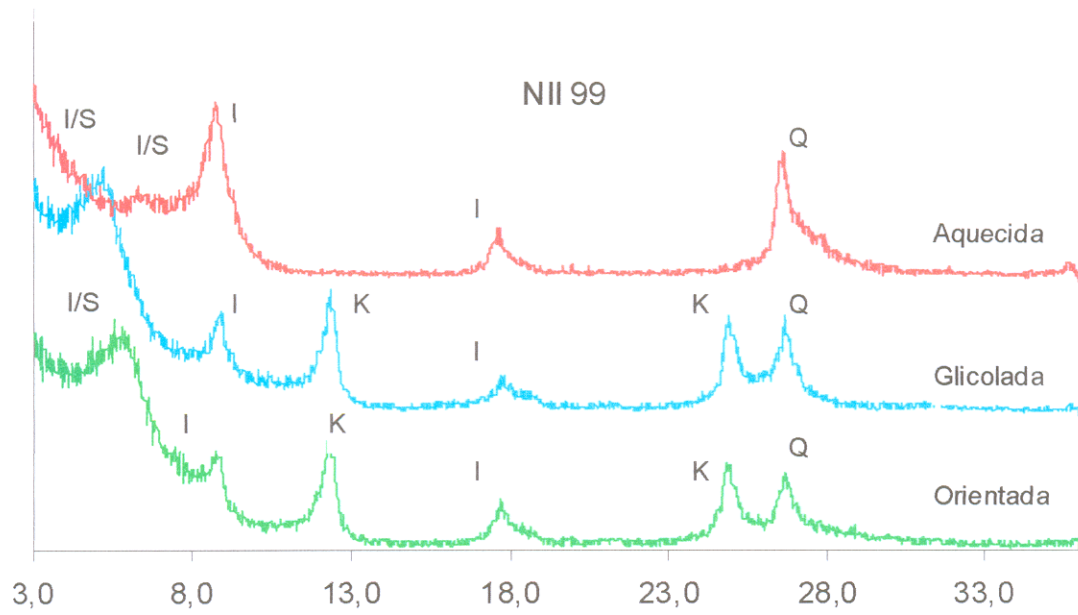


Figura B.16: DR-X para a amostra NII 99.

APÊNDICE C: GRÁFICOS DE SEPARAÇÃO SILTE-ARGILA

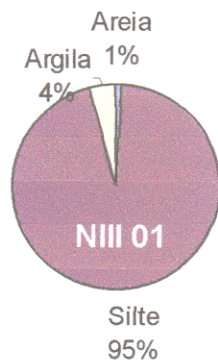


Figura C.1: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 01.

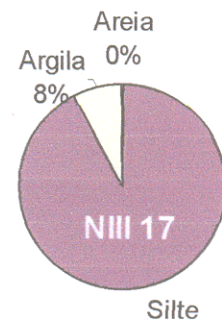


Figura C.2: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 17.

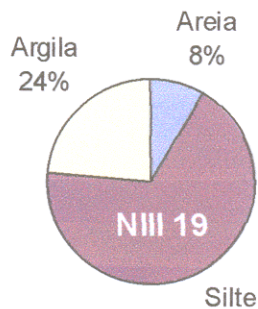


Figura C.3: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 19.

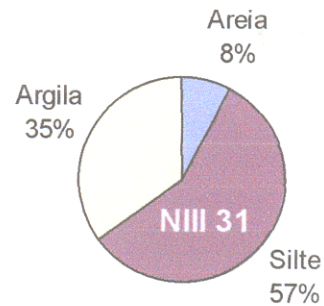


Figura C.4: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 31.

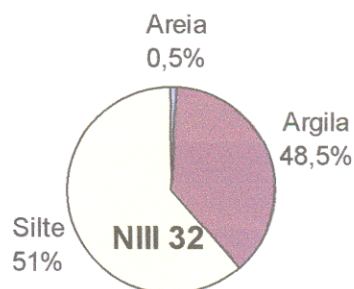


Figura C.5: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 32.

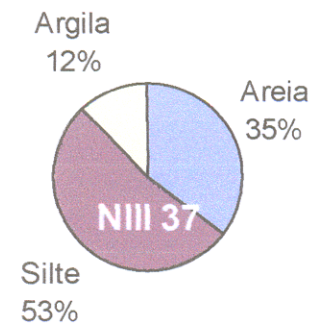


Figura C.6: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 37.

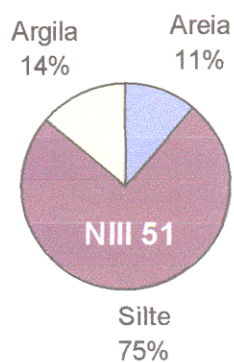


Figura C.7: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NIII 51.

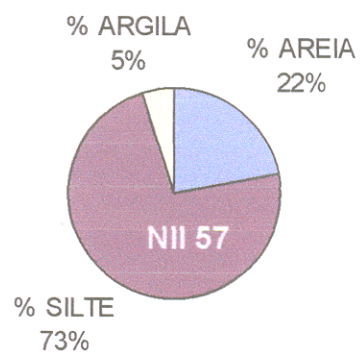


Figura C.8: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 57.

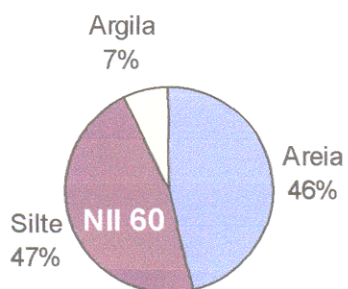


Figura C.9: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 60.

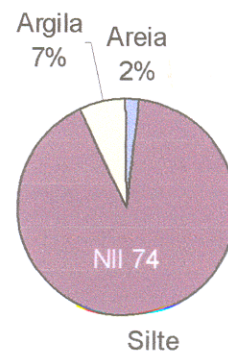


Figura C.10: gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 74.

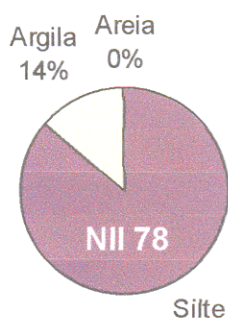


Figura C.11: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 78.

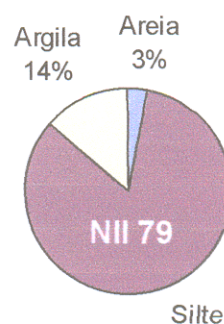


Figura C.12: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 79.

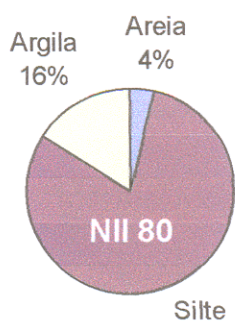


Figura C.13: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 80.

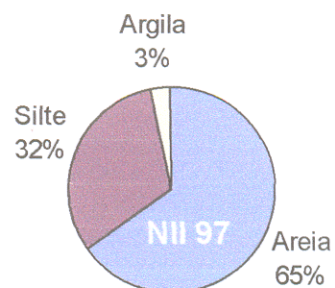


Figura C.14: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 97.

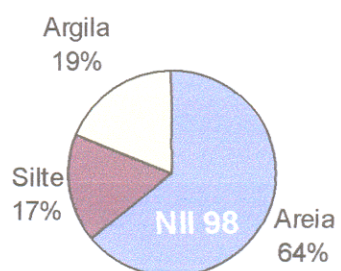


Figura C.15: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 98.

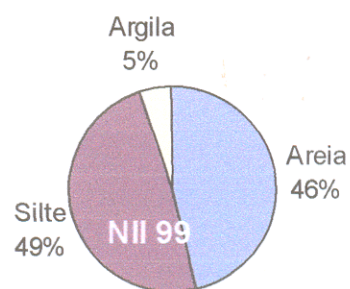


Figura C.16: Gráfico de classificação silte-argila para a amostra NII 99.

APÊNDICE D: GRÁFICOS DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS

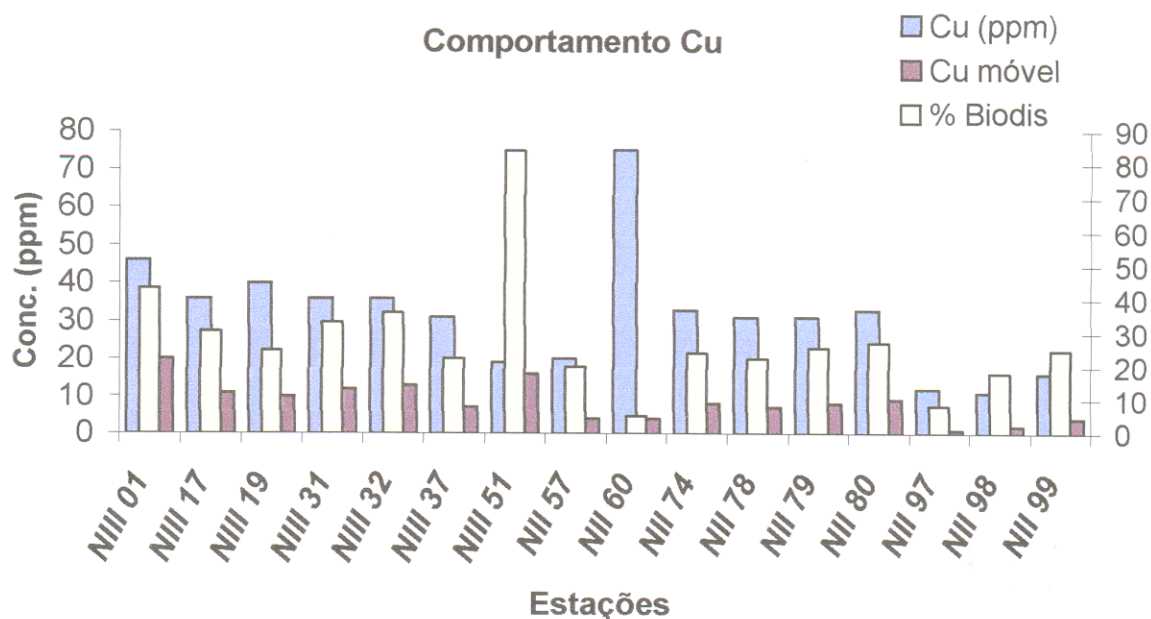


Figura D.1: Gráfico de distribuição do Cu nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

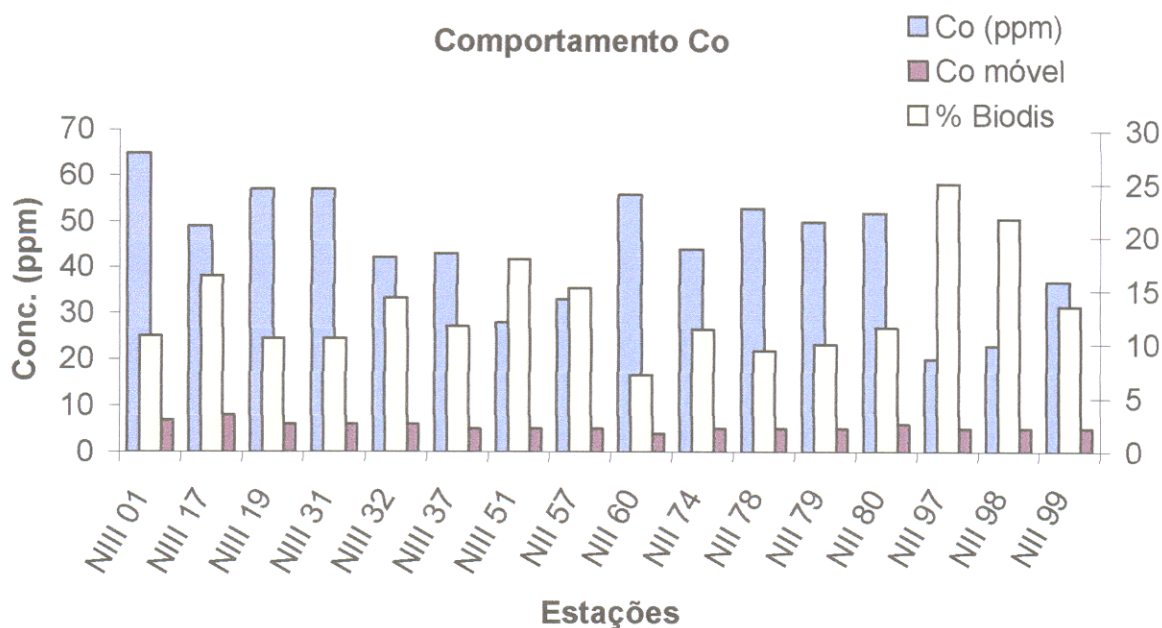


Figura D.2: Gráfico de distribuição do Co nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

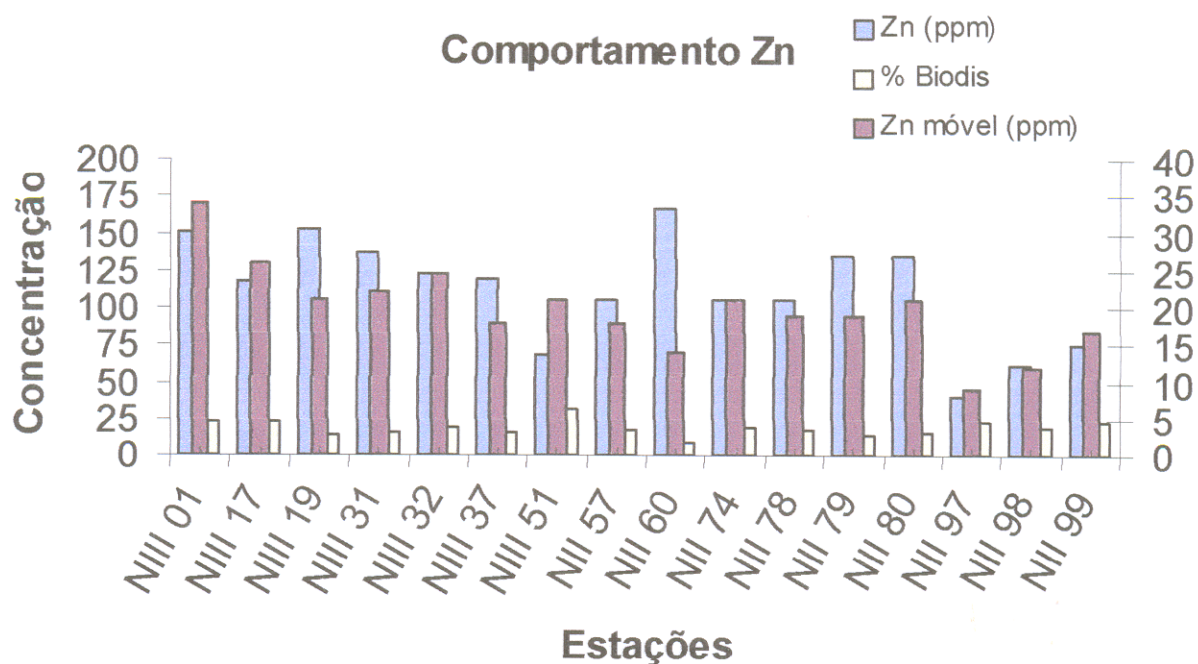


Figura D.3: Gráfico de distribuição do Zn nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

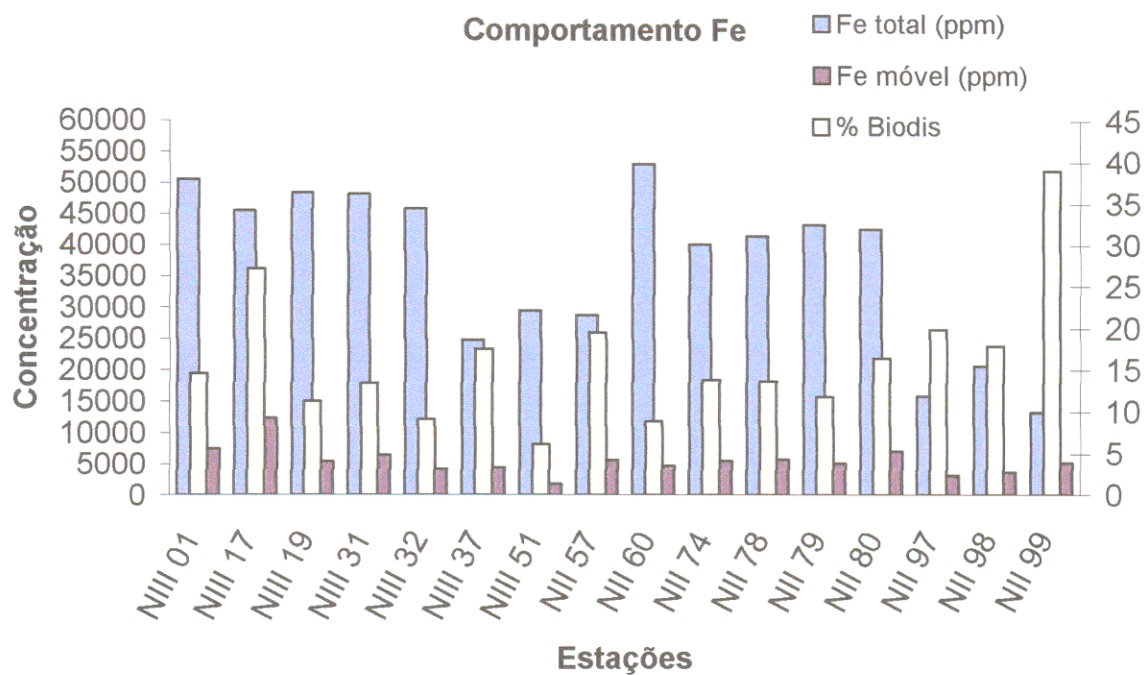


Figura D.4: Gráfico de distribuição do Fe nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

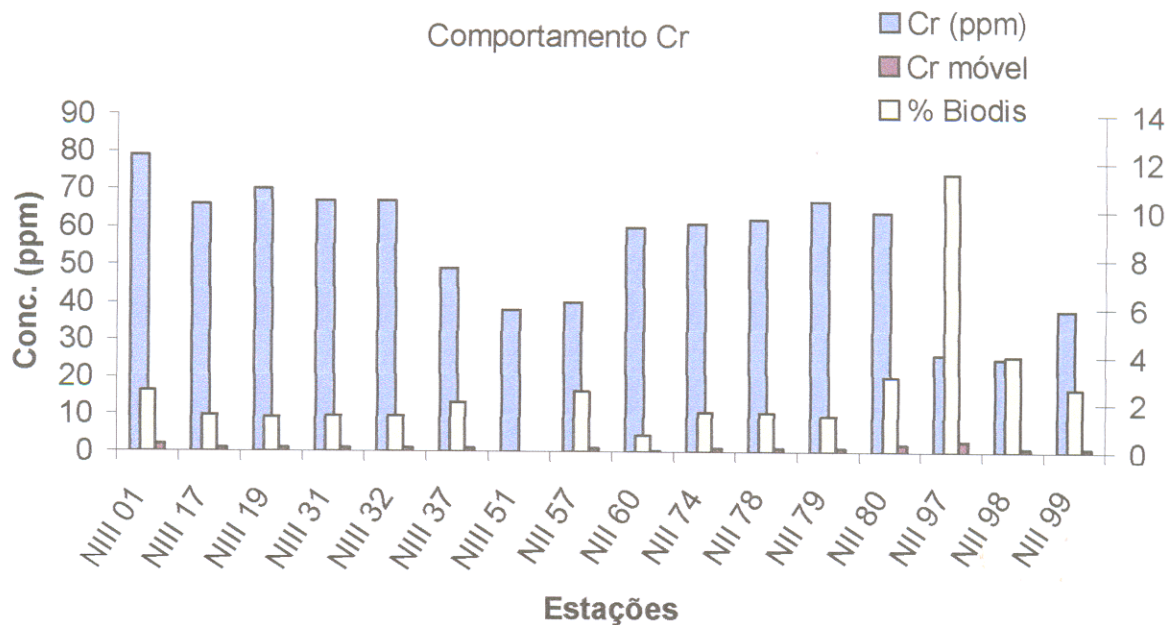


Figura D.5: Gráfico de distribuição do Cr nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

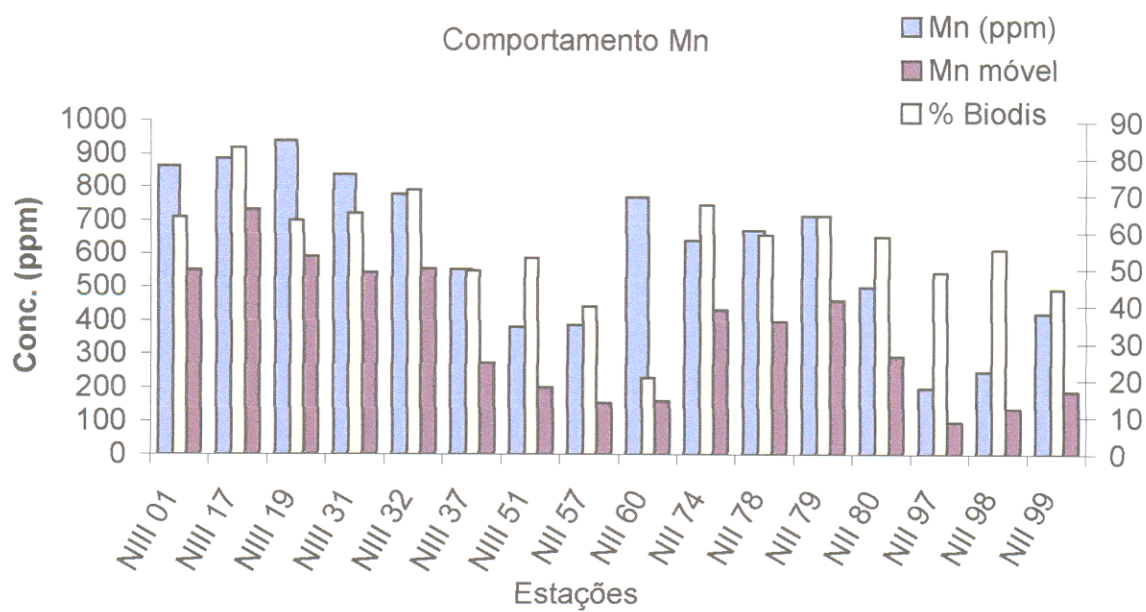


Figura D.6: Gráfico de distribuição do Mn nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

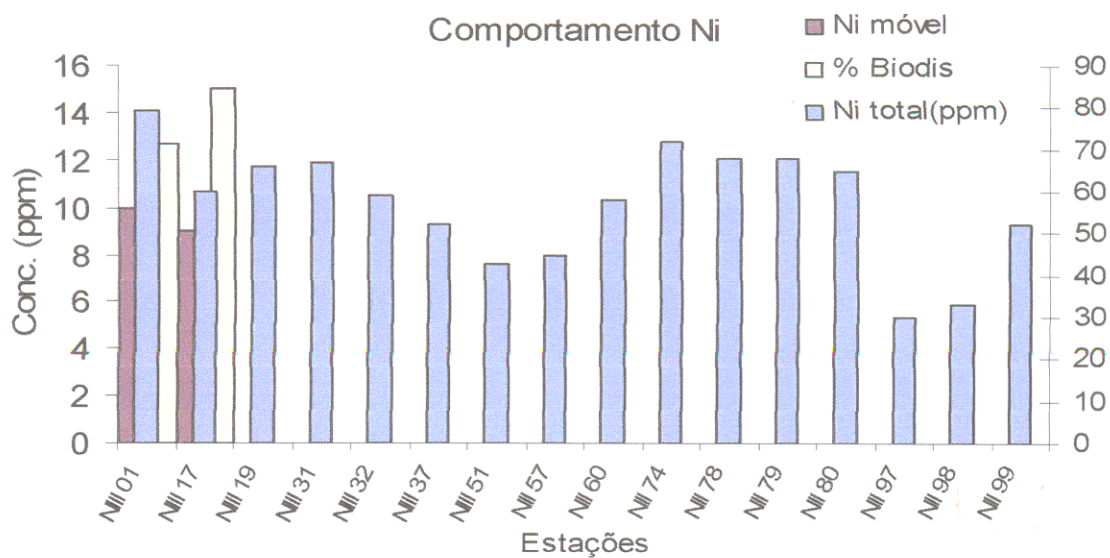


Figura D.7: Gráfico de distribuição do Ni nas fases geoquímicas nos sedimentos estudados.

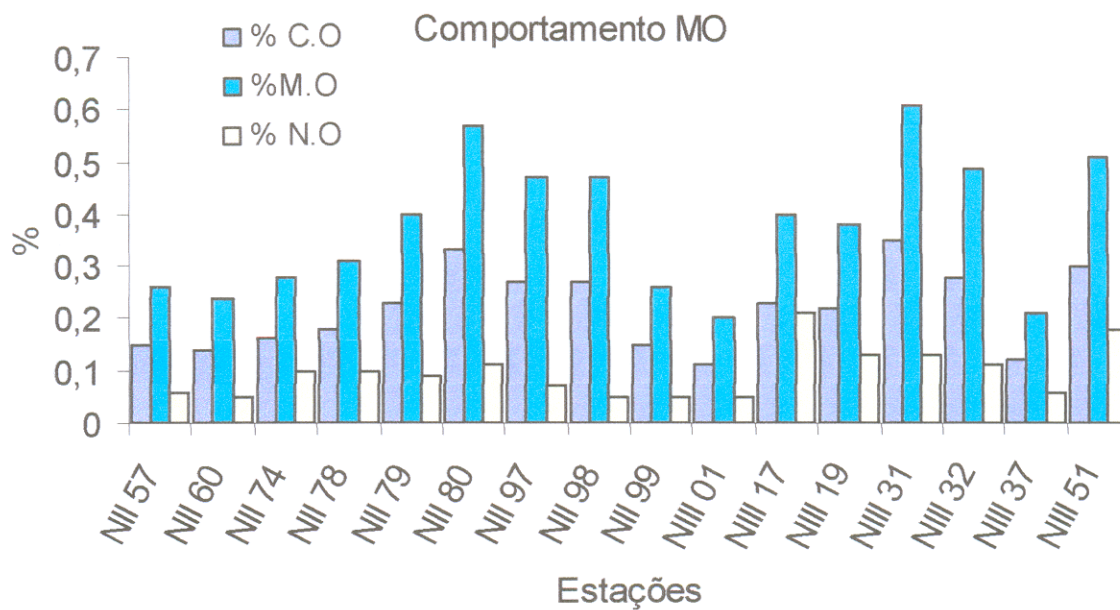


Figura D.8: Gráfico de distribuição da matéria orgânica nos sedimentos estudados.